

П.В.Павлов А.Ф.Хохлов

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Издание третье, стереотипное

Рекомендовано
Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Физика»
и специальностям «Физика и технология материалов
и компонентов электронной техники»,
«Микроэлектроника и полупроводниковые
приборы»



Москва
"Высшая школа" 2000

УДК 548.0
ББК 22.37
П 12

*Федеральная целевая программа
книгоиздания России*

Рецензенты:

Кафедра физики твердого тела Воронежского университета
(зав. кафедрой проф. Э.П. Домашевская)

Павлов П.В., Хохлов А.Ф.

П 12 Физика твердого тела: Учеб. — 3-е изд., стер. — М.:
Высш. шк.; 2000. — 494 с.: ил.
ISBN 5-06-003770-3

В учебнике изложены основные разделы физики твердого тела, изучение которых предусмотрено программой соответствующего курса. Рассмотрены элементы структурной кристаллографии, способы определения кристаллических структур, различные типы связи в твердых телах, дефекты структуры. Описаны механические свойства твердых тел, колебания атомов кристаллической решетки и тепловые свойства кристаллов. Обсуждается зонная теория твердых тел и на ее основе электрические свойства металлов, полупроводников и диэлектриков, а также оптические и магнитные свойства твердых тел. Рассмотрены также вопросы бурно развивающейся в настоящее время физики высокотемпературной сверхпроводимости и физики аморфных твердых тел.

Издание второе вышло в 1993 году.

Для студентов вузов, обучающихся по направлению «Физика».

УДК 548.0
ББК 22.37

ISBN 5-06-003770-3

© ГУП Издательство «Высшая школа», 2000

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа», и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия издательства запрещается.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В любой области современной техники так или иначе используются твердые материалы с самыми различными механическими, тепловыми, электрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами. При этом постоянно возникает потребность в создании как новых материалов с заранее заданными характеристиками, так и в улучшении свойств известных твердых тел. Совершенно очевидно, что специалисты, работающие над решением этих задач, должны обладать глубокими знаниями в области физики твердого тела. Учебными планами ряда университетских специальностей, а также планами некоторых специальностей технических вузов предусмотрено изучение курса физики твердого тела. Однако соответствующего учебника в стране до сих пор нет.

К настоящему времени издан ряд книг по физике твердого тела как советских, так и зарубежных авторов. Каждая из них хороша по-своему. Большинство изданий, однако, могут служить учебными пособиями либо лишь по разделу «Физика твердого тела» в курсе общей физики, либо по соответствующему спецкурсу во втузах. В связи с такой направленностью учебных пособий в них недостаточно полно отражено современное состояние физики твердого тела. К наиболее удачным пособиям следует отнести книги Н. Ашкрофта и Н. Мермина «Физика твердого тела» (М., 1979) и Ч. Киттеля «Введение в физику твердого тела» (М., 1978), в которых, правда, главное внимание уделено теории твердого тела. Однако в них, так же как и в большинстве других книг, недостаточное внимание обращено на такие важные разделы, как физика некристаллических веществ, дефекты и диффузия в твердых телах, вязкое и хрупкое разрушение твердых тел. Кроме того, различие в планах и программах подготовки специалистов в зарубежных (а эти книги изданы как учебные пособия для американских вузов) и наших вузов не позволяет в полной мере использовать данные учебные пособия.

В 1985 г. нами было издано учебное пособие (П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. Физика твердого тела. М.: ВШ, 1985), написанное на основе курса лекций, читаемого авторами в течение многих лет студентам-физикам Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. В нем мы попытались достаточно широко и подробно осветить основные вопросы физики твердого тела, ориентируясь, в первую очередь, на студентов физических

специальностей университетов. За прошедшее время мы получили много положительных отзывов о книге от преподавателей вузов и студентов, а также ряд замечаний и пожеланий по ее улучшению. Книга была переведена на испанский и французский языки.

В основу настоящего учебника положено это учебное пособие, дополненное и переработанное с учетом требований утвержденной программы соответствующего курса и последних достижений в области физики твердого тела.

Мы рады воспользоваться возможностью, чтобы еще раз выразить благодарность рецензентам первого издания — проф. Г. И. Епифанову и сотрудникам возглавляемой им в Московском институте электронного машиностроения кафедры, доктору физико-математических наук Н. М. Плакиде из Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна), а также профессору Э. П. Домашевской и сотрудникам кафедры физики твердого тела Воронежского университета, прорецензировавшим рукопись учебника. За ценные замечания и советы, способствовавшие улучшению книги.

Главы 1, 2, 4—6 настоящего учебника написаны П. В. Павловым, главы 3, 7—13 написаны А. Ф. Хохловым.

При подготовке настоящего издания неоценимую помощь оказали нам профессора И. А. Карпович, В. Я. Демиховский, А. Ф. Шуров, Е. В. Чупрунов, доценты А. В. Аншон, Е. С. Демидов, Е. В. Курильчик, О. Н. Горшков, И. Л. Максимов. Мы искренне признательны им за те советы и критические замечания, которые они сделали в процессе нашей работы над рукописью. Мы выражаем также большую благодарность Л. Б. Жарковой, Е. К. Савиной и Г. С. Хохловой за огромный труд по техническому оформлению рукописи.

Авторы.

Физика твердого тела представляет собой один из важнейших разделов современной науки. Благодаря успехам физики твердого тела стали возможны огромные достижения квантовой электроники, полупроводниковой техники, достижения в области создания материалов с уникальными физическими свойствами, определяющие в значительной степени важнейшие направления научно-технического прогресса. Неудивительно поэтому, что примерно половина всех физиков мира — исследователей и инженеров — занимаются теми или иными вопросами физики твердого тела. Большой вклад в развитие физики твердого тела, наряду с зарубежными учёными, внесли советские ученые Я. И. Френкель, Л. В. Ландау, В. Л. Гинзбург, А. В. Шубников, Н. В. Белов, Н. И. Боголюбов и многие другие. Объектами исследования физики твердого тела являются твердые тела. Практически при достаточно низких температурах все вещества находятся в твердом состоянии. Под твердыми телами понимают вещества, которые обладают некоторой жесткостью по отношению к сдвигу. Структура таких веществ обычно является кристаллической. В окружающем нас мире имеется огромное количество веществ в кристаллическом состоянии, которым присущи многие весьма разнообразные свойства, определяемые как различным внутренним строением, так и природой атомов, входящих в их состав. *Особенностью строения кристаллических веществ является наличие так называемого «дальнего» порядка — корреляции во взаимном расположении атомов (молекул) на расстояниях много больших, чем средние межатомные расстояния.* Такая корреляция обусловлена динамическим равновесием многих сил или процессов, возникающих при взаимодействии атомов и имеющих специфическое строение электронных оболочек. В состоянии такого равновесия атомы (молекулы) располагаются упорядоченно, образуя симметричный, периодически повторяющийся в пространстве узор, характерный для данного кристалла. Указанное равновесие может нарушаться за счет дефектов структуры — точечных дефектов, дислокаций, пустот, частиц другой фазы, включений. Многие свойства реальных кристаллов (ионная и полупроводниковая электропроводность, фотопроводимость, люминесценция, прочность и пластичность, окраска, диффузия) являются структурно-чувствительными, т. е. зависят от дефектов структуры. Названные нарушения, введение которых существенно изменяют свойства твердых тел, достигаются путем каких-либо внешних воздействий — механических, электрических, магнитных, ионно-лучевых, легирования. Это открывает чрезвычайно широкие

возможности управления свойствами твердых тел, используемых в различных областях современной науки и техники.

Кристаллические твердые вещества встречаются в виде отдельных одиночных кристаллов — монокристаллов — и в виде поликристаллов, представляющих собой скопления беспорядочно ориентированных мелких кристалликов — кристаллитов, или, как их еще называют, зерен.

Монокристаллы часто растут в виде правильных многогранников с плоскими и гладкими, как зеркало, гранями и прямыми ребрами. Форма многогранника определяется симметрией и закономерным внутренним строением кристалла из частиц, его составляющих. Эти же монокристаллы в природе могут встречаться и не в виде многогранников. Все зависит от условий, в которых вырос монокристалл. Монокристаллы, в которых в разных направлениях различны расстояния и силы связи, в отношении хотя бы некоторых свойств являются анизотропными, т. е. их свойства зависят от направления в кристаллах.

Реальные монокристаллы, как показали микроскопические и рентгеноструктурные исследования, редко имеют идеальное строение. Обычно они имеют мозаичную структуру. Весь монокристалл в этом случае разбит на так называемые блоки мозаики, размером около 10^{-6} м. Блоки мозаики слегка разориентированы друг относительно друга, угол максимальной разориентации нормалей к плоскостям блоков составляет для различных монокристаллов от $10-15''$ до $10-15'$.

В поликристаллах кристаллиты (зерна) часто по строению очень близки к монокристаллам, например, кристаллиты рекристаллизованных металлов. Кристаллиты также разбиваются на блоки мозаики, имеющие размеры порядка 10^{-6} м. Каждый блок мозаики имеет почти идеальную структуру, но блоки расположены не в один ряд, а повернуты друг относительно друга на углы от нескольких минут до нескольких градусов.

Кроме кристаллических веществ, в природе имеются также аморфные твердые тела, в которых отсутствует присущий кристаллам «дальний» порядок. В то же время наблюдается определенная согласованность в расположении смежных частиц в пространстве. С расстоянием эта согласованность уменьшается и на расстояниях, сравнимых со средними межатомными ($0,5-1$ нм), — исчезает. В этом случае говорят, что в аморфных твердых телах имеет место «ближний» порядок в расположении атомов (молекул). Структура «ближнего» порядка аморфных тел, как правило, соответствует структурным мотивам, типичным для этих веществ в кристаллическом состоянии. Макроскопическая особенность веществ в аморфном состоянии — естественная изотропия их свойств. Различие в структурах кристаллических и аморфных твердых тел приводит к различию в их физических свойствах.

Физика твердого тела — это наука о строении, свойствах твердых тел (кристаллических и аморфных) и происходящих в них физических явлениях. Как наука, физика твердого тела родилась в начале XX века в связи с развитием рентгеновских методов определения структуры твердых тел, атомной физики и квантовой механики. Физика твердого тела занимается установлением зависимостей между атомно-электронной структурой твердых тел, их составом и различными физическими свойствами — механическими, тепловыми, электрическими, магнитными, оптическими и другими. Указанные закономерности устанавливаются путем использования огромного арсенала современных методов исследования — электронно-микроскопических, рентгеновских, электронно-графических и нейтронографических, электронно-парамагнитного, ферро- и антиферромагнитного резонансов, оптических и других методов. Анализ полученных закономерностей производится с привлечением достижений в области фундаментальных наук.

Физика твердого тела среди фундаментальных наук занимает вполне определенное место с четко выраженным предметом исследования и задачами. Положение физики твердого тела можно представить в центре квадрата, в вершинах которого размещаются математика, с включением в нее методов математической физики, химия, физика с электродинамикой и механикой сплошных сред, квантовая механика со статистической физикой и электродинамикой. Через эти науки происходит сближение физики твердого тела с техническими науками.

Целью настоящего учебника является систематическое изложение основ физики твердого тела, включающих общие представления о строении кристаллов и аморфных веществ, методах исследования структуры, а также различных физических свойств: тепловых, магнитных, сверхпроводящих и др.

Одной из наиболее важных задач, стоящих в настоящее время перед учеными и специалистами, является задача создания сверхматериалов с заданными свойствами, точного предсказания их поведения в экстремальных условиях, установления ресурса работы материалов и т. д. Решение этой и других не менее важных задач, например, связанных с электронной техникой, невозможно без глубокого освоения и дальнейшего развития физики твердого тела, для чего необходима подготовка специалистов-физиков, вооруженных знаниями не только своего предмета, но и смежных наук. Непосредственное участие физиков в исследовательских и эксплуатационных работах повысит качество этих работ и будет способствовать решению важнейших задач и самой физики твердого тела и народного хозяйства.

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ И СПОСОБЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

1.1. ТОЧЕЧНАЯ СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Симметрия — одно из фундаментальных понятий физики и естествознания. В самом широком смысле слова симметрия подразумевает наличие в объектах или явлениях природы чего-то неизменного, инвариантного по отношению к некоторым преобразованиям в пространстве перемещений, описывающих рассматриваемые объекты или явления. Наиболее ярко понятие симметрии проявляется в кристаллографии, симметрия является свойством кристаллов. Кристаллы при росте в термодинамически равновесных условиях приобретают правильную внешнюю форму в виде многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами. Углы между соответствующими гранями кристаллов данного вещества постоянны и характерны для этих кристаллов — закон постоянства углов, являющийся проявлением правильного внутреннего атомного строения кристаллического вещества. В таких многогранниках равнозначные грани и ребра периодически повторяются. В этом случае говорят, что кристалл обладает симметрией. Естественно, что указанный многогранник поворотом вокруг какой-либо оси, отражением в точке или в плоскости может совмещаться сам с собой всеми своими точками, при этом расстояние между любой парой точек в нем остается неизменным. Операции (поворот, отражение, смещение), в результате которых объект (кристалл, геометрическая фигура) преобразуется в себя, называются симметрическими преобразованиями. При этом предполагается, что в объекте имеют место равные (в общем случае асимметричные) и однообразно расположенные части. Следует различать два вида равенства частей фигуры или самих фигур — совместимое (конгруэнтное) и зеркальное. В первом случае фигуры (или их части) совмещаются всеми своими точками путем наложения или вложения. Во втором — совмещение возможно только после предварительного отражения одной из фигур в зеркале. Две зеркально равные фигуры называются энантиоморфными по отношению друг к другу (например, правая и левая рука,

правый и левый тетраэдр). Если одна фигура принимается за левую, тогда вторая будет правой. После проведения какой-либо операции симметрии, присущей объекту, он не отличается от объекта в исходном состоянии. При любом симметрическом преобразовании каждая из конечных фигур, по крайней мере, имеет одну точку, которая остается на месте. Такая точка является особенной, т. е. не преобразующейся (инвариантной) при симметрических операциях. В этом смысле кристаллы обладают точечной симметрией в отличие от пространственной симметрии, характерной для кристаллических решеток, основной операцией симметрии которых является трансляция.

Геометрические образы (прямые линии, точки, плоскости), с помощью которых осуществляются отдельные симметрические преобразования (операции), называются элементами симметрии. Исходя из внешней, видимой симметрии геометрических фигур (конус, шар, цилиндр, различные многогранники), живых и неживых организмов в природе (растения, моллюски, минералы и др.), различают следующие основные элементы симметрии: поворотная ось симметрии (простая и зеркальная), зеркальная плоскость симметрии, центр симметрии или центр инверсии.

Простая поворотная ось симметрии — воображаемая прямая линия в фигуре, при повороте вокруг которой на элементарный угол α фигура совмещается сама с собой всеми своими точками. Величина α определяет порядок оси n , т. е. число, указывающее на то, сколько раз фигура совместится сама с собой при полном обороте вокруг этой оси ($n = \frac{360^\circ}{\alpha}$).

В кристаллах, в отличие от геометрических фигур, встречаются оси симметрии только пяти различных наименований или порядков: первого, второго, третьего, четвертого и шестого. Оси пятого порядка, седьмого и выше в кристаллах запрещены, поскольку их существование несовместимо с представлением о кристаллической решетке. Доказательство этого положения можно найти в любом учебнике по кристаллографии. Простые поворотные оси в символике Бравэ обозначаются через L_n , где ($n=1, 2, 3, 4, 6$) указывает порядок оси. В «международной» символике (по Герману — Могену) поворотные оси обозначают цифрами, соответствующими порядку оси n : $L_1=1, L_2=2, L_3=3, L_4=4, L_6=6$.

Зеркальная плоскость симметрии соответствует простому отражению в плоскости, как в зеркале. Такая плоскость делит тело на две равные части, совпадающие друг с другом всеми своими точками при отражении в этой плоскости. Зеркальная плоскость симметрии в символике Бравэ обозначается через P , в «международной» символике — буквой m .

Центр симметрии или центр инверсии — особая точка внутри фигуры, при отражении в которой фигура совмещается сама с собой, т. е. операция инверсии состоит в отражении фигуры в

точке (как в зеркале), фигура после отражения получается перевернутой и обращенной. По Бравэ центр симметрии обозначают буквой c и $\bar{1}$ (по Герману — Могену).

Кроме простых поворотных осей в кристаллах различают сложные оси симметрии — зеркально-поворотные и инверсионные. При наличии в кристалле зеркальной оси операция совмещения частей кристалла достигается за счет одновременного поворота вокруг некоторой оси L_n и отражения в зеркальной плоскости (которая сама по себе может и не быть плоскостью симметрии так же, как и ось симметрии), перпендикулярной оси поворота. При инверсионной оси кристалл совмещается сам с собою при повороте вокруг некоторой оси L_n и его последующем отражении в центре тяжести кристалла как в центре симметрии. На рис. 1.1 приведен многогранник с инверсионной осью четвертого порядка. У этого многогранника нет ни простой оси 4, ни центра симметрии, но есть инверсионная ось четвертого порядка. Для того чтобы многогранник совместился сам с собой, необходимо провести операцию, включающую одновременно поворот на 90° и отражение в центре тяжести.

Операция зеркального поворота с элементарным углом α может быть заменена операцией инверсионного поворота с углом поворота $\alpha' = 180^\circ - \alpha$. По указанной причине в «международной» символике зеркально-поворотные оси не указываются, а инверсионные оси обозначают арабской цифрой, отвечающей порядку поворота n с чертой сверху: $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Легко показать, что $\bar{1} \equiv c$, $\bar{2} \equiv m$, $\bar{6} \equiv L_3 P$, $\bar{3} \equiv L_3 c$, где $L_3 P$ указывает на

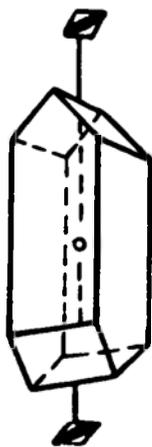


Рис. 1.1. Инверсионная ось 4 порядка. \circ — центр тяжести фигуры

то, что инверсионная ось $\bar{6}$ есть сочетание простой поворотной оси L_3 и зеркальной плоскости симметрии P , а $\bar{3}$ — сочетание оси L_3 и центра симметрии c .

Перечисленные выше элементы симметрии (m , 1, 2, 3, 4, 6, $\bar{1}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$) исчерпывающим образом описывают внешнюю, видимую симметрию кристаллов.

Каждый элемент симметрии связан с определенным набором операций симметрии. Так, если фигура обладает осью четвертого порядка, то это означает, что она может быть совмещена сама с собою с помощью одной из следующих операций: $R_0 = 1$, $R_1 = 4^1 = 4$, $R_2 = 4^2 = 2$, $R_3 = 4^3 = 4^{-1}$, где R_1 — поворот на 90° вокруг оси 4, R_2 — поворот на 180° и R_3 — поворот на 270° , который эквивалентен повороту на 90° в противоположном на-

правлении. Последовательное выполнение двух (или нескольких) операций симметрии также является операцией симметрии и представляет собой произведение операций симметрии, например, в случае оси 4 — $R_4 R_1 = R_1^2 = R_2$. При этом, если произведение есть $R_i R_j$, то $R_{ij} \neq R_{ji}$, и первым выполняется преобразование R_j , а затем R_i , поскольку результат двух последовательных операций может зависеть от порядка их проведения.

Среди приведенных операций есть операция $R_0 = 1$, которая имеет место для любой фигуры и получившая название операции отождествления (ничего не преобразующая операция) или единичной. При этой операции фигура либо остается на месте, либо поворачивается на угол 2π вокруг любой оси. Единичная операция, как мы увидим ниже, играет важную роль в формализме теории симметрии.

Совокупность операций, характеризующая симметрию любой конечной фигуры, удовлетворяет понятию математической группы. Следовательно, сочетания операций симметрии, а значит и элементов симметрии, не случайны и должны подчиняться следующим групповым аксиомам:

1. Произведение двух любых операций R_i и R_j из совокупности должно давать третью операцию R_k , принадлежащую этой же совокупности: $R_i R_j = R_k$. В общем случае $R_i R_j \neq R_j R_i$;

2. Умножение для всех операций совокупности должно подчиняться ассоциативному (сочетательному) закону: $R_i (R_j R_l) = (R_i R_j) R_l$, где $(R_j R_l)$ — произведение операций R_j и R_l , а $(R_i R_j)$ — операций R_i и R_j ;

3. Совокупность операций должна включать в себя единичную операцию E , такую, что для любой операции R_i этой совокупности выполняется условие: $E R_i = R_i E = R_i$;

4. Для каждой операции R_i совокупности должна иметь место обратная определенная операция R_i^{-1} , удовлетворяющая условию: $R_i R_i^{-1} = R_i^{-1} R_i = E$.

Группа называется конечной, если она состоит из конечного числа операций; в противном случае она называется бесконечной. Число неэквивалентных операций конечной группы называется ее порядком.

Если среди операций, составляющих некоторую данную группу, можно отобразить такую совокупность операций, которая удовлетворяет групповым аксиомам, то эта меньшая совокупность называется подгруппой исходной группы.

Если между операциями двух групп можно установить взаимно-однозначное соответствие такое, что произведению двух операций одной из групп отвечает произведение соответствующих им операций другой группы, то такие группы называются изоморфными. Если же между двумя группами может быть установлено лишь одностороннее соответствие (которое

не должно быть обратно-однозначным), то такие группы называются гомоморфными.

Число групп симметрии конечных фигур бесконечно. Что касается симметрии кристаллов, то в силу того, что число осей симметрии (n , следовательно, и операций симметрии) ограничено, то ограничено и число кристаллографических (точечных) групп. Основные закономерности в группах симметрии сводятся к закону «умножения», поэтому, зная правила взаимодействия (умножения) элементов (операций) симметрии, нетрудно вывести все возможные в кристаллографии сочетания элементов симметрии. Основополагающими теоремами, используемыми для вывода кристаллографических групп, являются следующие (мы приводим их без доказательства):

1. Взаимодействие двух осей симметрии 2-го порядка, пересекающихся под углом α , порождают поворотную ось симметрии с элементарным углом $\beta=2\alpha$.

2. Равнодействующей двух пересекающихся плоскостей симметрии является ось симметрии (совпадает с линией пересечения плоскостей) с элементарным углом поворота, равным удвоенному углу между плоскостями.

3. Точка пересечения четной оси, симметрии с перпендикулярной ей плоскости всегда является центром симметрии.

Математический анализ всех возможных случаев комбинаций элементов симметрии, встречаемых в кристаллах, показал, что число таких комбинаций ограничено, и симметрия внешней формы кристаллов может быть описана 32 точечными группами симметрии. Заметим, что точечные группы симметрии описывают не только внешнюю форму кристаллов, но и их свойства.

Совокупность кристаллов, принадлежащих одной и той же группе, называют классом (видом) симметрии. Число классов симметрии столько же, сколько макроскопических групп симметрии кристаллов. Классы симметрии обозначаются теми же символами, что и группы симметрии. В кристаллографии принята (на конгрессе кристаллографов мира) международная символика обозначений (по Герману—Могену). В научной литературе иногда продолжают пользоваться обозначениями классов по Шенфлису (1891 г.), которые не являются общепризнанными. В таблице 1.1 приведен перечень 32 классов симметрии и их обозначения по Шенфлису и Герману—Могену. В международной символике в символ группы, как правило, входят не все элементы симметрии, составляющие группу, а только те из них, которыми она полностью определяется (порождающие элементы симметрии). Так, в символе группы $2/m$, где косая черта указывает на то, что ось 2 перпендикулярна зеркальной плоскости m , не указан центр симметрии c , присутствие которого в этой группе обязательно в соответствии с теоремой 3 о сочетании элементов симметрии. Другие группы имеют обозна-

чения: nm — ось симметрии n -го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих вдоль оси; $n2$ — ось симметрии n -го порядка и n осей 2-го порядка, перпендикулярных оси n ; n/m — ось симметрии n -го порядка и плоскости симметрии, перпендикулярные и параллельные оси.

Классы симметрии по Шенфлису обозначаются начальными буквами C , D , S , T , O слов: «циклический», «диэдрический», «зеркальный», «тетраэдрический» и «октаэдрический». Циклические классы с одной единственной осью симметрии обозначаются через C_n , где n — цифровой индекс, соответствующий порядку оси, например, C_6 — здесь единственная ось L_6 . Если к цифровому индексу добавляется буква i , то это будут классы S с единственной зеркальной осью. Так класс C_{4i} можно записать как S_4 , вместо C_{3i} и C_i — S_6 и S_2 соответственно. Буквой D обозначают классы с побочными осями 2-го порядка, перпендикулярными главной оси. Цифровой индекс указывает порядок главной оси и число побочных двойных осей, например, D_4 ($=L_4 4 L_2$) (главная ось четвертого порядка и четыре побочных оси второго порядка), D_3 ($=L_3 3 L_2$), D_6 ($=L_6 6 L_2$). В классе D_2 не две оси L_2 , как это следует из индекса, а $3 L_2$, т. к. две взаимно-перпендикулярных оси второго порядка порождают третью ось L_2 .

В циклических и диэдрических классах для обозначения зеркальных плоскостей к цифровому индексу добавляются дополнительные буквенные индексы: v — указывает на наличие вертикальных плоскостей, проходящих вдоль единственной поворотной оси (например, $C_{2v}=L_2 2 P$); h — указывает на наличие горизонтальной плоскости, перпендикулярной к единственной или главной оси симметрии ($D_{6h}=L_6 6 L_2 7 P, c$, здесь главная ось L_6), d — для вертикальных плоскостей, делящих углы между осями 2-го порядка пополам ($D_{2d}=S_4 2 L_2 2 P$; $D_{3d}=S_3 3 L_2 3 P, c$). Индекс s вводится для обозначения плоскостей безразличной ориентации ($C_s=P$).

Октаэдрические и тетраэдрические классы обозначаются буквами O ($=3 L_4 4 L_3 6 L_2$) и T ($=3 L_2 4 L_3$) соответственно. Каждый из этих классов включает несколько осей высшего порядка, таких, сочетание которых характеризует правильные многогранники. В приведенных примерах в скобках указан полный набор элементов симметрии (формула симметрии), характеризующий тот или иной класс. В формуле симметрии использованы обозначения, которые применяются до сих пор в учебной литературе: L — ось, c — центр, P — плоскость симметрии. Перед каждым символом стоит число соответствующих элементов. В классах O_h , T_h и T_d индексы h и d указывают на координатные и диагональные плоскости соответственно. Если в классе имеются оба типа плоскостей, то пишется индекс для координатных плоскостей. Так, в классе O_h ($=3 L_4 4 S_6 6 L_2 9 P, c$) име-

ется три координатных плоскости и шесть диагональных, индекс у буквы O будет h .

1.2. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА КРИСТАЛЛОВ

С макроскопической точки зрения кристалл есть однородное анизотропное тело. Однородность означает, что любые физические и физико-химические свойства кристалла одинаковы во всех его точках. При этом, когда идет речь об измерении свойств, то подразумевается, что измерения проводятся над такими объемами по величине, когда не проявляется дискретное атомное строение, т. е. когда $V=L^3 \gg a^3$, где L — длина измеряемого образца, a — наибольший из периодов решетки. Практически, при всех измерениях макросвойств образцы имеют такие размеры, что $L \gg a$ всегда выполняется.

Понятие однородности чрезвычайно полезно, поскольку позволяет рассматривать кристалл как непрерывную среду, для которой справедливо феноменологическое описание физических свойств без использования представлений о дискретном атомном строении. Основная особенность кристаллического состояния заключается в трехмерной периодичности расположения материальных частиц.

С учетом дискретного атомного строения кристаллы — это вещества, в которых составляющие их частицы (атомы, молекулы) расположены строго периодически, образуя геометрически закономерную кристаллическую структуру. Каждое кристаллическое вещество отличается от других кристаллических веществ по его атомной структуре. Вследствие закономерности и симметрии структуры кристаллы однородны и анизотропны. В структурной кристаллографии в понятие однородности, учитывающее дискретное строение кристалла из частиц одного или разных сортов, вкладывается определенный смысл. Кристалл называется однородным, если для любой точки, взятой внутри него, найдется точка, совершенно идентичная по свойствам первой и отстоящая от нее на некотором конечном расстоянии. Для кристаллов неорганических веществ, как это следует из экспериментов, это расстояние составляет около нескольких нанометров. Подчеркнем, что исходной может быть любая, необязательно связанная с каким-либо атомом точка.

Исходя из определения однородности и учитывая атомную дискретную структуру, можно показать, что идентичные точки (в дальнейшем мы будем именовать их узлами), связанные с первоначальной, произвольно выбранной точкой тремя некопланарными векторами переноса, их трансляциями, образуют трехмерную периодическую решетку, охватывающую все пространство кристалла. Так решетку назвали потому, что идентичные точки кристалла можно соединить трехмерной сет-

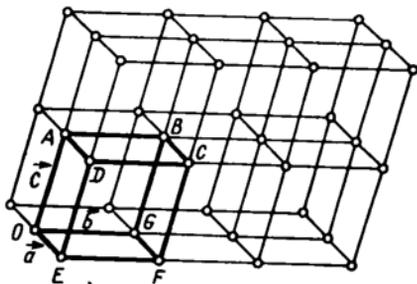


Рис. 1.2. Узловая решетка. Кружками обозначены «узлы» — идентичные точки.

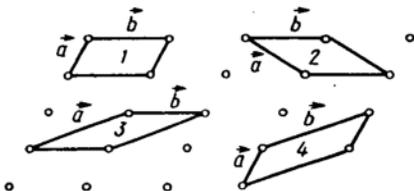


Рис. 1.3. Различные способы (1—4) выбора элементарной ячейки (двухмерный случай)

кой из прямых линий, как это показано на рис. 1.2. Следует различать понятия структура кристалла и пространственная решетка. Структура кристалла — это физическая реальность. Когда говорят о структуре кристалла, то имеют в виду конкретное расположение частиц (например, центров масс атомов) в кристаллическом пространстве. Пространственная же решетка, основная роль которой сводится к размножению идентичных точек, не обязательно материальных, является лишь геометрическим построением, помогающим выявить законы симметрии структуры кристалла.

Решетку можно описать с помощью периодически повторяющегося в пространстве элементарного параллелепипеда — элементарной ячейки (O, A, B, C, D, E, F, G на рис. 1.2), построенной на трех некопланарных векторах переноса, или еди-

ничных трансляциях $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, которые могут быть выбраны, вообще говоря, бесчисленным количеством способов (рис. 1.3). Трансляции действуют не на какую-нибудь одну точку решетки, а на всю решетку в целом. Началом трех векторов трансляций можно выбрать любую точку. Если какой-нибудь узел выбран

за начало отсчета, то радиус-вектор \vec{R} любого другого узла решетки может быть определен из формулы

$$\vec{R} = m \vec{a} + n \vec{b} + p \vec{c}, \quad (1.1)$$

где m, n, p — числа, которые обычно выражают в долях ребер ячейки и называют индексами данного узла. Совокупность трех индексов обычно записывают в двойных квадратных скобках $[[m n p]]$ и называют символом узла.

Элементарная ячейка в общем случае представляет собой косоугольный параллелепипед с ребрами $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, и углами α ($=\widehat{b c}$), β ($=\widehat{c a}$) и γ ($=\widehat{a b}$) (рис. 1.4). Шесть указанных величин называют параметрами решетки. Параметры \vec{a}, \vec{b} и \vec{c} , оп-

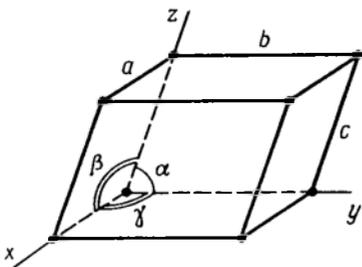


Рис. 1.4. Элементарная ячейка, с параметрами $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, характеризующими пространственную решетку в целом; x, y, z — кристаллографическая система координат

ределяющие размер элементарной ячейки, часто называют *постоянными решетки*.

Элементарный параллелепипед, построенный на кратчайших трансляциях a, b и c , является *основным параллелепипедом решетки*. Такой параллелепипед не имеет дополнительных узлов ни в какой точке внутри или на поверхности, кроме вершин, его называют *примитивным* или *примитивной элементарной ячейкой*. На объем основного примитивного элементарного параллелепипеда приходится один узел решетки. В самом деле, каждый

узел, находящийся в вершине параллелепипеда, принадлежит одновременно восьми параллелепипедам, значит, каждому параллелепипеду этот узел принадлежит на $1/8$. Поскольку вершин у параллелепипеда восемь, то полностью ему принадлежит $8 \times 1/8 = 1$ узел. Выше мы говорили, что возможны различные способы выбора элементарной ячейки (см. рис. 1.3), а это означает, что мы можем выбрать элементарную ячейку так, что ее объем равен объему основной (примитивной) элементарной ячейки, и на этот объем приходится один узел решетки, хотя трансляции в этом случае и не являются кратчайшими. Так, например, на рис. 1.3 ячейка 1 построена на кратчайших трансляциях \vec{a} и \vec{b} и является основной, а в ячейках 2, 3 и 4 — только одна кратчайшая трансляция \vec{b} , трансляция же \vec{a} уже не кратчайшая. Площади ячеек 2, 3, 4 одинаковы и равны площади основной ячейки 1 (высота всех параллелограммов одинакова и равна расстоянию между соседними узловыми рядами). Аналогичная ситуация, как легко показать, имеет место и при выборе элементарного параллелепипеда. Таким образом, свойство примитивности (наличие одного узла на объем элементарной ячейки) основная элементарная ячейка разделяет с бесчисленным множеством других. Принято примитивную ячейку обозначать буквой P .

Иногда целесообразно выбрать элементарную ячейку не примитивную, а большего объема. Это связано с тем, что примитивный параллелепипед может оказаться косоугольным, а расчеты, например, при определении структуры кристалла всегда удобнее производить не в косоугольной системе координат (ребра элементарной ячейки, как правило, принимают за оси координат), а в прямоугольной. Ясно, что выбранная в прямо-

угольной системе координат ячейка в отличие от примитивной помимо узлов в вершинах должна содержать дополнительные узлы, и объем такой ячейки больше объема примитивной. Сложная ячейка характеризуется координатами узлов. Совокупность координат узлов, приходящихся на элементарную ячейку, называют *базисом ячейки*. Обычно сложную элементарную ячейку выбирают так, чтобы дополнительные узлы находились либо в центрах граней, либо в центре объема. Ниже приводится перечень наиболее распространенных ячеек.

Объемно-центрированная ячейка (рис. 1.5). В такой ячейке дополнительный узел лежит на пересечении телесных диагоналей (узел *B*). На такую ячейку приходится два узла: узел *A* в вершине ячейки с координатами $[[000]]$ и другой, *B*, находящийся в центре ячейки, принадлежит полностью ячейке и имеет координаты $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$. Координаты даны в долях соответствующего периода ячейки — $1/2 a, 1/2 b, 1/2 c$.

Базис ячейки: $[[000]]$; $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$.

Для того чтобы подчеркнуть, что ячейка является центрированной по объему, условились такую ячейку называть *I*-ячейкой.

Базоцентрированная ячейка — это ячейка, у которой центрировано основание (рис. 1.6). Такую ячейку еще называют *C*-ячейкой для того, чтобы указать на то, что центрирована грань, перпендикулярная оси *c*. На базоцентрированную ячейку приходится два узла: *A* — в вершине с координатами $[[000]]$ и узел *B* в грани *C* с координатами $[[1/2\ 1/2\ 0]]$. Легко видеть, что узел *B* принадлежит грани только наполовину, поскольку вторая половина принадлежит соседней ячейке. Но так как граней в ячейке две, то ячейке принадлежит $2 \times 1/2 = 1$ узел, находящийся в грани.

Базис ячейки: $[[000]]$; $[[1/2\ 1/2\ 0]]$.

Боцентрированная ячейка (рис. 1.7). Таких ячеек может быть две: *A* — ячейка, когда центрирована грань, перпендикулярная оси *a*, и *B*-ячейка — центрирована грань, перпендику-

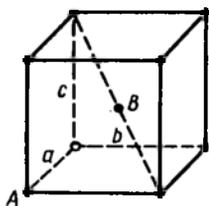


Рис. 1.5. Объемно-центрированная ячейка, или *I*-ячейка

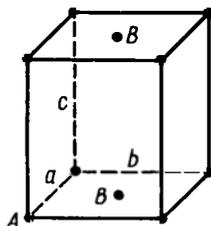


Рис. 1.6. Базоцентрированная ячейка, или *C*-ячейка (центрирована грань, перпендикулярная оси *c*)

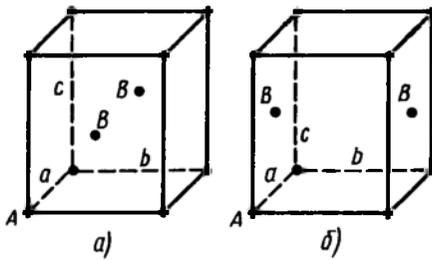


Рис. 1.7. Бокоцентрированная ячейка: а) А-ячейка, б) В-ячейка

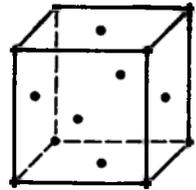


Рис. 1.8. Гранецентрированная ячейка, или F-ячейка

лярная ось b (дополнительные узлы лежат в центрах соответствующих граней). Снова на такую ячейку приходится два узла, координаты которых такие: узел А — $[[000]]$ и узел В — $[[1/2 0 1/2]]$ либо $[[0 1/2 1/2]]$.

Гранецентрированная, или F-ячейка (рис. 1.8). Дополнительные узлы находятся в центрах граней. На ячейку приходится четыре узла. Базис ячейки: $[[000]]$; $[[0 1/2 1/2]]$; $[[1/2 0 1/2]]$; $[[1/2 1/2 0]]$.

1.3. ТРАНСЛЯЦИОННАЯ СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ КООРДИНАТ. 14 ТРАНСЛЯЦИОННЫХ РЕШЕТОК БРАВЭ

В кристаллографии для аналитического описания кристаллов пользуются трехмерной системой координат, которую выбирают в соответствии с симметрией кристалла. Декартова система координат в кристаллографии неудобна, поскольку она, являясь прямоугольной и с одинаковыми масштабами по осям, не позволяет достаточно полно и наглядно отразить основные особенности кристаллов — симметрию и анизотропию. Оси координат, как правило, совпадают с ребрами элементарной ячейки, характеризующейся шестью параметрами $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ (см. рис. 1.4 и табл. 1.1).

При выборе кристаллографических осей необходимо придерживаться правил (см. табл. 1.1), принятых в кристаллографии и обязательных для всех исследователей. Выполнение этих правил сводит к минимуму возможный в этом случае произвол. Следует всегда помнить, что от расположения осей координат зависят кристаллографические индексы, определяющие положение узловых плоскостей и направлений в кристалле.

Оси — ребра элементарной ячейки — выбирают таким образом, чтобы они совпадали с особыми и прежде всего с глав-

Таблица 1.1 Распределение классов по сингониям и правила кристаллографической установки

Сингония и параметры основного параллелепипеда	Классы симметрии, их обозначение		Принятые правила расположения осей
	по Шенфлису	междуна- родные	
Триклинная $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1. C_1 2. $C_1 = S_2$	1 1	По ребрам кристалла $c < a < b$
Моноклиная $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	3. C_2 4. $C_1h = C_s$ 5. C_2h	2 m $2/m$	Ось y вдоль оси 2 или вдоль нормали к плос- кости m
Ромбическая $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	6. $D_2 = V$ 7. C_{2v} 8. $D_{2h} = V_h$	222 $mm2$ mmm	Оси x, y, z вдоль трех взаимно перпендику- лярных осей 2 или вдоль нормалей к плоскостям
Тетрагональная $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	9. C_4 10. S_4 11. D_{4v} 12. C_4 13. C_{4h} 14. $D_{2d} = V_d$ 15. D_{4h}	4 4 422 $4mm$ $4/m$ 42m $4/mmm$	Ось 4 или $\bar{4}$ — ось z . Остальные — в плоско- сти xy
Гексагональная $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	16. C_3 17. $C_{3i} = S_6$ 18. D_3 19. C_{3v} 20. D_{3d} 21. C_6 22. C_{3h} 23. D_6 24. C_{6v} 25. C_{6h} 26. D_{3h} 27. D_{6h}	3 3 32 $3m$ $3m$ 6 6 622 $6mm$ $6/m$ $6m2$ $6/mmm$	Ось 6 или $\bar{6}$ (ось 3 или $\bar{3}$ в тригональной син- гонии) — ось z , осталь- ные — в плоскости xy
Кубическая $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	28. T 29. O 30. T_h 31. T_d 32. O_h	23 432 $43m$ $m\bar{3}$ $m\bar{3}m$	Оси x, y, z параллель- ны трем взаимно пер- пендикулярным осям 4 или $\bar{4}$ или 2

ными особыми (одиночными для данного кристалла, например, для шестигранной призмы таким одиночным направлением является ось шестого порядка) направлениями решетки и были равны кратчайшим трансляциям в этих направлениях. Особыми направлениями являются оси симметрии или нормали к плоскостям симметрии. Если особых направлений нет, то ребра

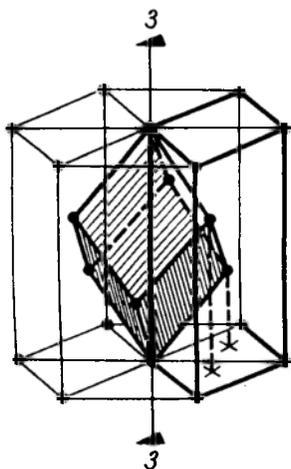


Рис. 1.9. Элементарная ячейка, дважды центрированная по объему гексагональная, решетка (жирные линии) и соответствующая ей ромбоэдрическая ячейка. Базис гексагональной ячейки: $[[000]]$; $[[2/3, 1/3, 1/3]]$; $[[1/3, 2/3, 2/3]]$

и ромбоэдрические кристаллы имеют, как мы увидим ниже, различные примитивные решетки Бравэ (табл. 1.2).

Каждую кристаллическую структуру можно охарактеризовать определенным набором элементарных трансляций. В зависимости от отношения значений и взаимной ориентации основных трансляций a , b , c получаются решетки, отличающиеся друг от друга по своей симметрии. Симметрия кристаллического пространства ограничивает число возможных решеток.

В 1848 г. О. Бравэ математическим путем удалось доказать, что существует всего 14 типов трансляционных решеток, отличающихся по своей симметрии. Бравэ были сформулированы три условия, последовательное выполнение которых позволяет из бесчисленного множества элементарных ячеек выбрать одну определенную, характеризующую всю решетку в целом. Эти условия следующие:

1) сингония выбранной ячейки должна быть такой же, как и сингония всей решетки, т. е. ее симметрия должна соответствовать симметрии всей решетки (симметрия ячейки должна максимально совпадать с точечной симметрией кристалла);

2) число прямых углов и равных сторон должно быть максимальным;

ячейки выбирают по рядам кристаллической решетки или по ребрам кристаллического многогранника.

При таком выборе элементарных ячеек все кристаллы можно объединить в шесть кристаллографических систем координат или сингоний (табл. 1.1). В каждой сингонии объединяются те кристаллы, для которых одинакова симметрия элементарных ячеек их структур и одинакова система осей координат.

Во многих учебниках по кристаллографии седьмой сингонией считают тригональную, которой соответствует ромбоэдрическая примитивная ячейка. Однако легко видеть (рис. 1.9), что эта ячейка не удовлетворяет правилам выбора осей координат — в ней нет ни ребра, параллельного главному особому (одиночному) направлению, а именно тройной оси, ни ребер, параллельных особым направлениям. Выделение из гексагональной сингонии тригональной связано с тем обстоятельством, что гексагональные

Таблица 1.2. Трансляционные решетки Бравэ

Сингония	Решетка				
	Примитивная P	Базоцентрированная C	Объемноцентрированная I	Граноцентрированная F	Ромбоэдрическая R
Триклинная					
Моноклинные					
Ромбическая					
Тетрагональная					
Гексагональная					
Кубическая					

3) при соблюдении первых двух условий объем ячейки должен быть минимальным.

Таким образом, при стандартном выборе элементарной ячейки в соответствии с внешней симметрией кристалла (правила установки см. в табл. 1.1) и соблюдении трех выше приведенных условий любая кристаллическая структура может быть представлена с помощью одной из 14 топологических различных решеток Бравэ (табл. 1.2). Среди этих 14 решеток только шесть (с учетом примитивной ромбоэдрической ячейки — семь) являются примитивными, по которым и различают кристаллографические сингонии. Оставшиеся восемь решеток имеют дополнительные узлы, т. е. такие решетки являются центрированными. Таких «дополнительных» узлов может быть только один, два, три, и они располагаются либо в объеме решетки, либо в гранях.

Ранее было показано, что свойство примитивности (наличие одного узла на объем элементарной ячейки) основная элементарная ячейка разделяет с бесчисленным множеством других. Поэтому всегда можно выбрать такую примитивную ячейку, которая обладала бы полной симметрией решетки Бравэ. Дирихле был предложен один из приемов построения таких ячеек. При построении ячейки произвольно выбранный узел решетки Бравэ (рис. 1.10—1.12) соединяют прямыми линиями с ближай-

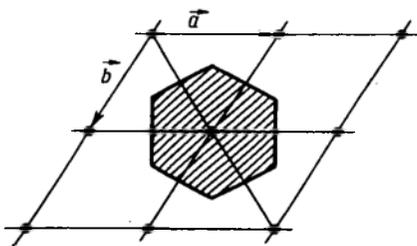


Рис. 1.10. Область Вороного - Дирихле (заштрихована), двумерный случай; \vec{a} и \vec{b} — единичные векторы трансляций ячейки Бравэ

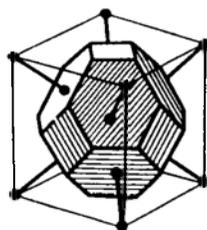


Рис. 1.11. Область Вороного - Дирихле для объемноцентрированной кубической решетки Бравэ. Усеченный октаэдр

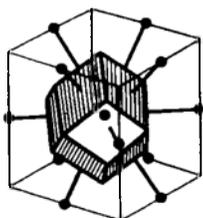


Рис. 1.12. Область Вороного-Дирихле для гранецентрированной кубической решетки Бравэ. Ромбический додекаэдр. При построении в качестве исходного выбран узел в центре грани

шими эквивалентными узлами; затем проводят плоскости, перпендикулярные этим прямым и проходящие через их середину. В результате получают замкнутую область пространства с центром в выбранном узле, все точки которой лежат ближе к нему, чем к любому другому узлу решетки. Объем ячейки Дирихле равен объему основной примитивной ячейки, построенной на кратчайших трансляциях решетки. Такую область в реальном пространстве называют областью Вороного—Дирихле, а в обратном пространстве — ячейкой Вигнера—Зейтца. Такие ячейки используются для описания энергетических зон в кристаллах.

1.4. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ СИМВОЛЫ УЗЛОВЫХ ПЛОСКОСТЕЙ И ПРЯМЫХ

В кристаллографии принято плоскости и прямые проводить через узлы пространственной решетки, отсюда и название «узловые плоскости» и «узловые прямые». В дальнейшем нас будут интересовать только такие плоскости и прямые.

Узловые плоскости. Всякая плоскость, которая проходит через три узла решетки, не лежащие на одной прямой, содержит целую сетку узлов. Система параллельных узловых плоскостей,

расположенных на одинаковом межплоскостном расстоянии d друг от друга, образует семейство плоскостей. Любая пространственная решетка может быть представлена семействами узловых плоскостей бесчисленным числом способов.

Для того, чтобы характеризовать положение семейства в пространстве, необходимо задать ориентацию какой-либо одной плоскости семейства относительно выбранных кристаллографических осей координат и указать межплоскостное расстояние. Это обстоятельство позволяет для определения положения плоскостей воспользоваться сокращенным языком кристаллографических символов.

Выберем в качестве общей системы координат ребра примитивной ячейки. Проведем в пространственной решетке, какую-либо плоскость, проходящую через узлы, отмеченные на осях координат точками (рис. 1.13). В выбранной системе координат такая плоскость выражается уравнением первой степени:

$$A X + B Y + C Z + D = 0. \quad (1.2)$$

Через начало координат O проходит плоскость, параллельная исходной, которая является трансляционно ей идентичной. Уравнение этой плоскости имеет вид

$$A X + B Y + C Z = 0. \quad (1.3)$$

Возьмем на этой плоскости два узла с координатами $X_1 = x_1 a$; $Y_1 = y_1 b$; $Z_1 = z_1 c$; $X_2 = x_2 a$; $Y_2 = y_2 b$; $Z_2 = z_2 c$, где $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ — целые числа, a, b, c — параметры элементарной ячейки. Очевидно, что координаты узлов должны удовлетворять уравнению (1.3):

$$A a x_1 + B b y_1 + C c z_1 = 0; \quad A a x_2 + B b y_2 + C c z_2 = 0.$$

Из теории линейных уравнений следует, что в этом случае $A a$, $B b$ и $C c$ должны определяться с точностью до общего множителя t :

$$A a : B b : C c = \begin{vmatrix} y_1 z_1 \\ y_2 z_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} z_1 x_1 \\ z_2 x_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} x_1 y_1 \\ x_2 y_2 \end{vmatrix} = h t : k t : l t. \quad (1.4)$$

Поскольку x, y, z — целые числа, то каждый из определителей также является целым числом, а следовательно, h, k, l — три взаимно простых числа. Если теперь в уравнение (1.3) вместо коэффициентов A, B и C подставить их значения, вычисленные

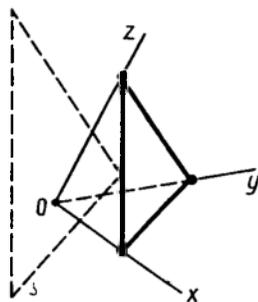


Рис. 1.13. К определению символов семейства узловых плоскостей

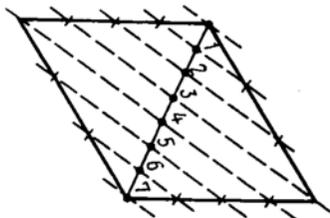


Рис. 1.14. Разбиение элементарного параллелограмма плоскостями (430) — пунктирные линии. Указаны номера межплоскостных расстояний от начала ячейки вдоль диагонали ($h+k=4+3=7$)

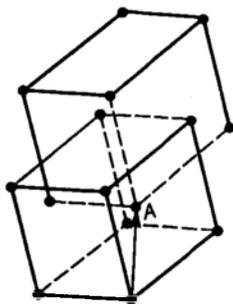


Рис. 1.15. Две primitive ячейки, построенные на базе сложной объемно-центрированной ячейки

согласно (1.4), то уравнение плоскости, проходящей через начало, примет вид

$$hx + ky + lz = 0, \quad (1.5)$$

где $x=X/a$; $y=Y/b$; $z=Z/c$, т. е. единицы вдоль каждой оси разные и равны трансляциям — ребрам элементарной ячейки. Уравнение любой плоскости, параллельной плоскости, проходящей через начало, запишется так:

$$hx + ky + lz = t, \quad (1.6)$$

где t всегда целое число. Для плоскости, проходящей через начало, $t=0$, а для ближайшей к началу — $t=1$.

Три несократимых взаимно простых числа h , k , l характеризуют целое семейство параллельных узловых плоскостей. Их называют миллеровскими индексами плоскости. Если индексы написаны подряд и заключены в круглые скобки — (hkl) , то их называют символом плоскости. Если символ записан в виде $(\bar{h}kl)$ или $(h\bar{k}l)$, то это означает, что соответствующий индекс необходимо взять со знаком минус.

Величины h , k , l обратно пропорциональны отрезкам, отсекаемым выбранной плоскостью, на осях координат.

Если уравнение (1.6) для случая $t=1$ написано как уравнение плоскости в отрезках:

$$\frac{X}{(a/h)} + \frac{Y}{(b/k)} + \frac{Z}{(c/l)} = 1, \quad (1.7)$$

то, как видно из (1.7), плоскость (hkl) , ближайшая к началу координат, отсекает по осям X , Y , Z отрезки, соответственно

равные a/h , b/k и c/l , а это означает, что система параллельных плоскостей рассекает стороны a , b и c элементарной ячейки соответственно на h , k и l частей. Более того, в случае примитивной элементарной ячейки система параллельных плоскостей (hkl) рассекает диагонали граней ячейки (ab) , (bc) и (ca) на $h+k$, $k+l$ и $l+h$ частей соответственно, а телесную диагональ — на $h+k+l$ частей. На рис. 1.14 приведен пример такого рассечения двумерной ячейки системой параллельных плоскостей типа (430).

В случае сложных решеток, т. е. решеток с базисом, дело обстоит несколько иначе.

Сложную решетку можно рассматривать как решетку, составленную из нескольких одинаковых и взаимно параллельных примитивных решеток, вставленных одна в другую. Число этих примитивных решеток равно числу узлов, приходящихся на непримитивную ячейку (т. е. равно числу узлов, определяющих базис сложной решетки), а их начальные узлы находятся в узлах непримитивной решетки. Так, элементарную ячейку, центрированную по объему, можно рассматривать как состоящую из двух одинаковых и взаимно параллельных примитивных ячеек, вставленных одна в другую со смещением, равным половине телесной диагонали (рис. 1.15).

Если ячейка центрирована по объему, то ее телесная диагональ при четной сумме $h+k+l=2n$, где n — целое число, рассечена последовательными узловыми плоскостями семейства (hkl) на $h+k+l$ частей, если же сумма $h+k+l=2n+1$ нечетна, диагональ рассекается на $2(h+k+l)$ частей или межплоскостных расстояний, а оси элементарной ячейки при нечетной сумме $h+k+l$ — на отрезки $a/2h$, $b/2k$, $c/2l$. Для других случаев центрированности ситуация аналогична и задачу о числе рассечений необходимо решать в каждом конкретном случае отдельно. Вопрос о числе рассечений осей элементарной ячейки последовательными узловыми плоскостями семейства $\{hkl\}$ является важным при решении многих задач физики твердого тела, например, при рассмотрении распространения волн в твердом теле.

Семейство параллельных плоскостей, как мы говорили выше, обозначают символом (hkl) . В научной литературе существует также обозначение, указывающее не только одно семейство плоскостей, но и все другие семейства, которые эквивалентны в силу симметрии. Так, например, в кубическом кри-

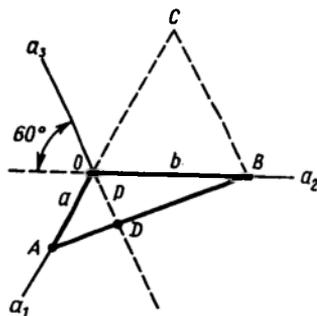


Рис. 1.16. К выводу связи четвертого индекса i с индексами h и k

талле плоскости (110), (101), (011) эквивалентны. Совокупность таких эквивалентных плоскостей обозначают символом $\{110\}$ или в общем случае $\{hkl\}$.

В гексагональных кристаллах для определения положения плоскостей, а также выявления симметрично эквивалентных семейств плоскостей пользуются системой не трех, а четырех осей координат и каждой плоскости приписывают четвертый индекс i , который пишут на третьем месте, тогда символ семейства записывают в виде $(hki l)$. Четвертую вспомогательную ось a_3 размещают в плоскости, перпендикулярной оси c , как показано на рис. 1.16. Прямая AB — след плоскости (hkl) , $OD = =p$ — отрезок, отсекаемый плоскостью (hkl) на оси a_3 ; $OC = =BC = b$. Из подобия $\triangle ABC$ и $\triangle ADO$ следует:

$$-\frac{1}{p} = \frac{a+b}{ab}; \quad -\frac{1}{p} = -\frac{1}{a} + \frac{1}{b}; \quad \frac{1}{p} = -i; \quad \frac{1}{a} = h; \quad (1.8)$$

$$\frac{1}{b} = k; \quad h+k+i=0.$$

Способ четырех индексов удобен тем, что он сразу позволяет определить в гексагональном кристалле равнозначные (эквивалентные) плоскости, что затруднительно при системе из трех индексов.

Рассмотрим пример. Допустим, нам нужно выявить все равнозначные плоскости типа (213). Запишем плоскость (213) в системе четырех индексов $i = -(2+1) = -3$, тогда (213) — (2133). Далее, используя циклическую перестановку (см. рис. 1.17), легко выписать все остальные плоскости:

$$\begin{vmatrix} hki l \\ kih l \\ ihk l \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} 2 \bar{1} \bar{3} 3 \\ 1 \bar{3} 2 3 \\ \bar{3} 2 1 3 \end{vmatrix}$$

Вычеркнув третий столбец, мы сразу переходим к представлению равнозначных плоскостей в системе трех индексов.

В гексагональных кристаллах плоскость, перпендикулярная оси c , — плоскость базиса — является основанием гексагональной призмы (рис. 1.18) и имеет индексы (0001). Плоскости, параллельные боковым граням призмы, имеют индексы: $(10\bar{1}0)$, $(0\bar{1}10)$, $(\bar{1}100)$, (1010) , $(01\bar{1}0)$, $(1\bar{1}00)$.

Узловые прямые. Построим в пространственной решетке кристаллографическую систему координат XYZ и через начало координат проведем узловую прямую (рис. 1.19). Вдоль этой прямой на расстояниях, равных периоду d , лежат идентич-

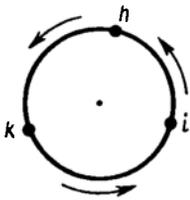


Рис. 1.17. К определению равнозначных плоскостей путем циклической перестановки

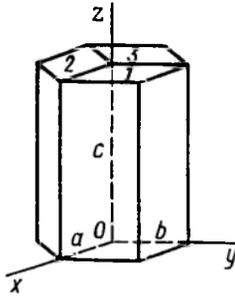


Рис. 1.18. Три гексагональные элементарные ячейки образуют гексагональную призму. Индексы плоскости основания (0001)

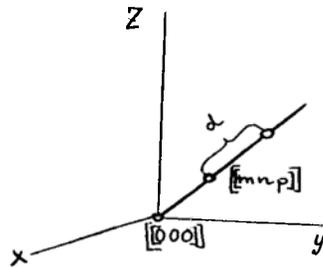


Рис. 1.19. Узловая прямая (mnp), характеризующая семейство параллельных узловых прямых

ные узлы. Пусть $[[mnp]]$ — символ узла, ближайшего к началу. Видно, что узел $[[mnp]]$ вместе с узлом $[[000]]$ определяет направление прямой, проходящей через начало координат.

Символ узла $[[mnp]]$ принимают за символ прямой и пишут в квадратных скобках $[mnp]$, где целые числа m, n, p являются индексами прямой. Символ $[mnp]$ характеризует целое семейство параллельных узловых прямых, поскольку в кристаллах все такие направления идентичны. Снова, для того, чтобы подчеркнуть, что мы имеем дело с совокупностью симметрично эквивалентных узловых прямых, вводят обозначение в виде символа $\langle mnp \rangle$. Например, направления координатных осей

в кубических кристаллах $[100]$, $[010]$, $[\bar{1}00]$, $[001]$, $[0\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$ в силу симметрии эквивалентны, поэтому такую совокупность обозначают одним символом $\langle 100 \rangle$. Совокупность направлений нормалей к эквивалентным плоскостям семейства $\{111\}$ в кубических кристаллах $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ обозначают символом $\langle 111 \rangle$, указывающим, что все направления такого типа будут симметрично эквивалентны.

1.5. ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ

Исследование внешней симметрии кристаллов привело к установлению 32 классов (групп) симметрии. Эта симметрия находится в прямой зависимости от внутренней структуры и определяется расположением дискретных частиц в пространственной решетке. В пространственной решетке к рассмотренным выше элементам — зеркальная плоскость симметрии, простые поворотные оси симметрии, центр симметрии — добавляется но-

вый элемент симметрии — трансляция T , которая действует не на какую-нибудь точку решетки, а на всю решетку в целом. При перемещении решетки на трансляцию в направлении вектора трансляции решетка совмещается сама с собой всеми своими точками. Комбинация трансляции с элементами симметрии, характерными для кристаллов как конечных фигур, дает новые виды элементов симметрии. Такими элементами являются: поворот около оси \perp параллельный перенос = винтовая ось; отражение в плоскости \perp параллельный перенос вдоль плоскости = плоскость скользящего отражения.

Различают три типа плоскостей скользящего отражения: c , $g(a, b)$, n . Буква « c » указывает, что направление скольжения параллельно вертикальной оси Z кристалла; буква « g » указывает на горизонтальное скольжение. Горизонтальное скольжение вместо общей буквы « g » обычно детализируют, заменяя ее буквой, указывающей, какой оси ячейки параллельно данное скольжение (« a » или « b »). Буквой « n » обозначают плоскости с диагональным скольжением — клиноплощности. Действие плоскости скользящего отражения сводится к отражению исходной точки в плоскости (как в зеркале) и одновременному (без задержки в том месте, куда она отразилась) переносу ее вдоль плоскости и в направлении трансляции на величину, равную половине трансляции $\frac{1}{2}T$ параллельной плоскости. Диагональное скольжение является геометрической суммой двух скольжений

и $\frac{1}{2}(a+b)$, $\frac{1}{2}(a+c)$ или $\frac{1}{2}(b+c)$. Различают также

клиноплощадь типа d или плоскость с алмазным скольжением (наиболее часто встречается в структурах типа алмаза), которая имеет перенос исходной точки после отражения в плоскости на $\frac{1}{4}T$. При графическом изображении проекция на плоскость чертежа (см. рис. 1.20) вертикальная, зеркальная плоскость обозначается сплошной линией; проекция плоскости с вертикальным скольжением — линией в виде точек; штриховой линией — проекция плоскости с горизонтальным скольжением; проекция клиноплощности — штрихпунктирной линией. Клиноплощадь типа d обозначается в виде конусов. По виду конусов можно судить не только о направлении скольжения в плоскости проекции чертежа, но и в пространстве. Так, левый конус на рис. 1.20 изображает скольжение слева—направо, сверху—вниз, а правый — справа—налево, снизу—вверх. Горизонтальные плоскости обозначаются уголком в верхнем правом углу чертежа. Если это плоскость скольжения, то уголок рисуется со стрелкой, указывающей направление скольжения. На рис. 1.20 приведены условные обозначения плоскостей, где кружок с цифрой 1 — это произвольная исходная точка, кружок с цифрой 2 — производная точка, которая для плоскостей m , n , c и g в результате их действия получается в разных местах. Значок

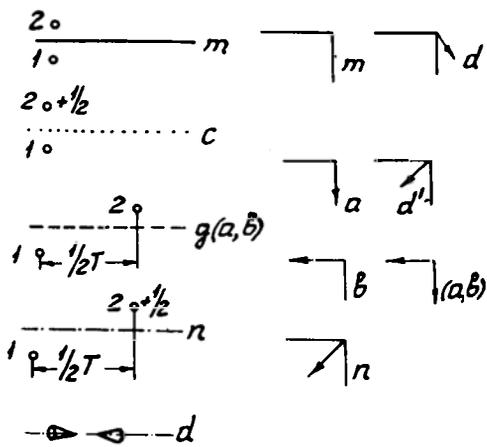


Рис. 1.20. Условные обозначения плоскостей симметрии

$+1/2$ около точки 2 указывает высоту точки 2 вдоль оси c относительно точки 1.

Действие винтовой оси сводится к повороту исходной точки вокруг оси на долю окружности, равную $1/n$, где n — порядок оси, и одновременному ее смещению вдоль оси на $\frac{1}{n} \times T$. Пол-

ный поворот на 360° приводит к смещению исходной точки вдоль оси на расстояние, равное трансляции T .

Винтовые оси возможны второго, третьего, четвертого и шестого порядков. Винтовая ось первого порядка эквивалентна простому перемещению (трансляции).

В зависимости от направления вращения различают правую и левую винтовые оси. В случае правой винтовой оси перемещение точки вдоль нее связано с вращением по часовой стрелке, в случае левой — против часовой стрелки. Невозможность отличить при микроскопическом исследовании винтовые оси от простых поворотных объясняется малостью межатомных расстояний. Присутствие винтовых осей в кристаллах, если они одного наименования (правая или левая), можно установить по физическим свойствам. Так, в природе существуют, например, правые и левые кристаллы кварца, сахара и др. (рис. 1.21). Одни вращают, при прохождении через них света, плоскость поляризации вправо, другие — влево.

На чертежах оси, так же как и плоскости, имеют определенные обозначения, которые приведены на рис. 1.22.

Заметим (см. рис. 1.22), что у винтовых осей рядом с цифрой ставится еще внизу индекс, указывающий перенос в долях

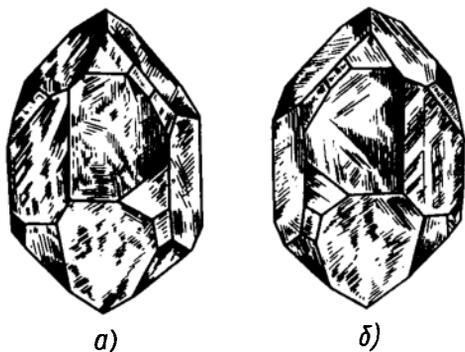


Рис. 1.21. Кварц: а — правый, б — левый

трансляции ($2_1 \rightarrow \frac{1}{2} T$, $4_3 \rightarrow \frac{3}{4} T$). Правая ось (вращение по часовой стрелке) обозначается индексом 1, левая — соответственно индексом $n-1$, например, 4_1 — винтовая правая ось четвертого порядка, 4_3 — винтовая левая ось. Ось 4_2 означает наличие двухзаходной винтовой оси 4-го порядка (правая и левая винтовые оси) и поворотной оси 2-го порядка.

Исследование всех возможных случаев симметрии в пространственной решетке показывает, что из следующих элементов симметрии — зеркальные плоскости, простые поворотные оси, центр симметрии, плоскости скользящего отражения, винтовые оси различных наименований — можно образовать только ограниченное число пространственных групп (пространственная группа — полная совокупность элементов операций симметрии, характеризующая симметрию решетки данного кристалла). Полный анализ привел Е. С. Федорова (1890 г.) к выводу 230 пространственных групп симметрии, которые определенным образом распределяются по 32 классам точечной симметрии. Указанные на рис. 1.20 и 1.22 условные обозначения достаточны для графического изображения всех пространственных групп симметрии, за исключением кубических. Для этих последних необходимы еще обозначения наклонных к плоскости чертежа элементов симметрии, которые приведены на рис. 1.23. Для перехода от пространственной группы к классу симметрии нужно все элементы симметрии пространственной группы провести через одну точку и считать винтовые оси поворотными осями одинакового наименования, а плоскости скользящего отражения — зеркальными.

Для вывода пространственных групп симметрии к трем теоремам о сочетании элементов симметрии, используемым при рассмотрении 32 классов симметрии, необходимо добавить с

учетом нового элемента симметрии — трансляции следующие теоремы:

1. Плоскость симметрии (m, n, c, g) и перпендикулярная ей трансляция величиной T порождают новые аналогичные по типу вставленные плоскости симметрии, параллельные порождающей и отстоящие от нее на $1/2T$.

2. Трансляция, перпендикулярная оси симметрии, порождает такую же ось симметрии, параллельную порождающей и смещенную на $1/4 T$ в направлении трансляции.

Ниже дается общее представление о классном методе вывода пространственных групп симметрии, предложенном крупнейшим кристаллографом, основателем отечественной кристаллоструктурной школы, академиком Н. В. Беловым (Н. В. Белов. Классный метод вывода пространственных групп симметрии. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. М.: Наука, 1986. С. 122—176). Метод назван классным, чтобы подчеркнуть его простоту и возможность использования в классе, на практических занятиях со студентами. Вывод сам по себе математически не очень строг, но геометрически нагляден и дает основу для рациональной символики и классификации всех 230 пространственных групп. Для иллюстрации метода особенно удобен (с педагогической точки зрения) вывод ромбических групп симметрии, исходя из которых легко распространяются аналогичные соображения на вывод других групп. Сразу заметим, что трем ромбическим классам (см. табл. 1.1) соответствует 59 пространственных групп симметрии, которые получаются путем простых перестановок из четырех возможных, в этих кристаллах, плоскостей симметрии (m, n, c, g) в положениях X, Y и Z . Мы остановимся на выводе всех примитивных пространственных групп класса ромбической пирамиды ($C_{2v}=mm$) и ромбической бипирамиды ($D_{2h}=mmm$).

Обозначение класса ромбической пирамиды в международ-

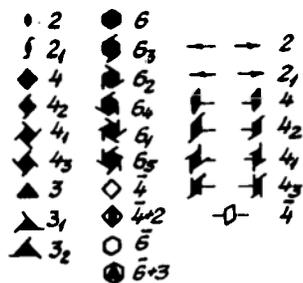


Рис. 1.22. Условные обозначения осей симметрии



Рис. 1.23. Условные обозначения элементов симметрии, расположенных косо по отношению к плоскости чертежа

ной символике mm^2 . При выводе ось 2 (ось z) опускаем, так как она есть обязательный результат действия двух взаимно перпендикулярных плоскостей mm (см. теорему 2 на с. 12). Первая буква в символе соответствует плоскости, перпендикулярной оси x , вторая — плоскости, перпендикулярной оси y . Кроме зеркальных плоскостей на первом и втором местах возможно появление также скользящих плоскостей ($n, c, g(a, b)$). Перебирая возможные сочетания букв на этих местах, приходим к следующим 16 случаям: $Pmt, Pmc, Pma, Pmn, Pcm, Pcs, Pca, Pcn, Pbm, Pbc, Pba, Pbn, Pnm, Pnc, Pna, Pnn$. В классе C_{2v} группы, отличающиеся только порядком одинаковых букв, тождественны ($Pmc \equiv Pcm; Pma \equiv Pbm; Pmn \equiv Pnm; Pca \equiv Pbc; Pcn \equiv Pnc; Pbn \equiv Pna$). Каждая такая пара символизирует одну группу, тогда получаем 6 групп, 4 группы Pmt, Pcs, Pba, Pnn повторяются всего лишь один раз. В итоге получаем 10 примитивных групп: $Pmt, Pmc, Pma, Pmn, Pcs, Pca, Pnc, Pba, Pna, Pnn$. Как известно из элементарной математики, такого рода сочетания называются «сочетаниями с повторениями». Общая формула для числа сочетаний с повторениями из κ элементов по r имеет вид:

$$C_r^\kappa = \frac{(\kappa+r-1)!}{r!(\kappa-1)!} \quad (1.9)$$

В нашем случае $\kappa=4, r=2$, тогда

$$C_r^\kappa = \frac{(4+2-1)!}{2!(4-1)!} = \frac{20}{2} = 10.$$

Зная формулу группы и используя теоремы о сочетании элементов симметрии, легко получить графическое изображение группы в виде проекции на плоскость xy . Так, изображение группы Pmt^2 (рис. 1.24) может быть по шагам получено следующим образом:

- 1) рисуем проекции вертикальных плоскостей mm ;
- 2) в соответствии с теоремой 1 (см. с. 31) на $1/2a$ и $1/2b$ возникают две вставленные плоскости типа m ;

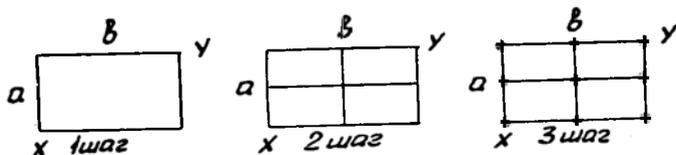


Рис. 1.24. Пространственная группа симметрии Pmt^2

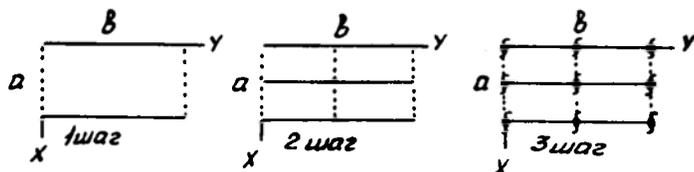


Рис. 1.25. Пространственная группа симметрии $Pmc2_1$.

3) две взаимно перпендикулярные плоскости порождают ось 2. Получаем проекцию ячейки. Начало ячейки, как это принято в группах без центра симметрии, располагаем на оси 2-го порядка.

Группа $Pmc2_1$ (рис. 1.25).

Здесь результатом действия двух взаимно перпендикулярных плоскостей m и c является двойная винтовая ось 2_1 , направленная вдоль z . Начало ячейки располагаем снова на оси 2_1 .

Группа $Pnc2$ (рис. 1.26).

1. Перпендикулярно оси x рисуем проекцию клиноплоскости n , а перпендикулярно оси y — проекцию плоскости с вертикальным скольжением c .

2. В соответствии с теоремой 1 получаем изображение ячейки со вставленными n и c плоскостями.

3. Шаг, касающийся характера и положения двойных осей, параллельных направлению z . Двойная ось порождается плоскостями на 1-м и 2-м местах символа группы. Если сумма полутрансляций от двух порождающих плоскостей вдоль z четная, то ось — поворотная; если она нечетная, то ось — винтовая. В нашем случае сумма полутрансляций четная: одна полутрансляция от плоскости c и другая — от n , значит, ось на пересечении этих плоскостей — поворотная. Кроме того, от клиноплоскости n имеем полутрансляцию вдоль оси y , а это означает, в соответствии с теоремой 2, что двойная ось должна быть смещена вдоль y на четверть трансляции.

4. Помещаем начало ячейки на двойной оси, в результате получаем окончательно проекцию ячейки. Здесь 1, 2, 3, 4 — последовательные шаги при графическом изображении пространственной группы.

Поступая аналогичным образом, мы легко можем графически изобразить оставшиеся семь примитивных групп данного класса.

Наиболее полное представление о классном методе вывода пространственных групп симметрии и их графическом изображении можно получить при выводе групп симметрии ромбической бипирамиды ($D_{2h} = m m m$).

Вывод всех групп данного класса производим путем перестановок букв m , n , c , $g(a, b)$ теперь уже на первом, втором и

третьем местах в символе группы. С учетом топологически тождественных групп получаем общее их число 16: $Pm\bar{m}m$, $Pn\bar{m}n$, $Pm\bar{m}n$, $Pn\bar{m}m$, $Pm\bar{m}a$, $Pn\bar{m}a$, $Pm\bar{m}n$, $Pccm$, $Pccn$, $Pban$, $Pbam$, $Pbcn$, $Pbcm$, $Pbca$, $Pnma$, $Bcca$.

Три взаимно перпендикулярных плоскости пересекаются в одной точке (не обязательно в центре симметрии). Однако чаще всего удобно размещать начало координат в центре симметрии (ось $\bar{1}$). Его положение относительно точки пересечения трех плоскостей находим из формулы группы, подсчитывая вдоль каждой координатной оси сумму полутрансляций, заключенных в символах трех плоскостей. Если эта сумма вдоль какой-либо оси четна, то центр симметрии по отношению к тройной точке не смещается; если же сумма нечетна, то центр симметрии смещается вдоль выбранной оси на $1/4$ трансляции.

Рассмотрим пример графического изображения пространственной группы $D_{2h} = Pnma$. Рассмотрение снова будем вести по шагам (рис. 1.27).

Первый шаг. Рисуем в соответствии с формулой группы проекции вертикальных плоскостей m и n , а также горизонтальной плоскости, перпендикулярной оси z со скольжением вдоль оси a ячейки, на рис. 1.27 это показано в виде уголка со стрелкой.

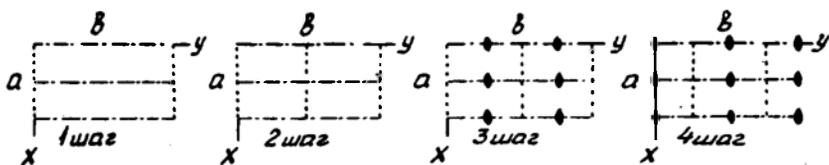


Рис. 1.26. Пространственная группа симметрии $Pnc2$

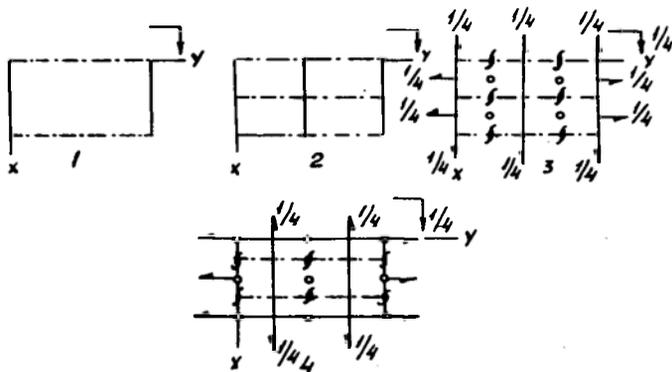


Рис. 1.27. Пространственная группа симметрии $Pnma$:
о — центр симметрии, 1, 2, 3, 4 — шаги

Второй шаг. Согласно теореме 1, на $1/2 a$, $1/2 b$, $1/2 c$ являются вставленные плоскости n , m , a .

Третий шаг. Ищем характер и расположение двойных осей. Ось, параллельная направлению z , будет винтовой (одна полутрансляция из буквы n) и смещенной вдоль y на $1/4 b$ (другая полутрансляция из буквы n). Ось, параллельная направлению x , будет винтовой (полутрансляция из букв a). Ось, параллельная оси y , будет винтовой (полутрансляция из буквы n) и смещенной от тройной точки на четверть трансляции вдоль x (полутрансляция в букве a) и вдоль z (полутрансляция из буквы n).

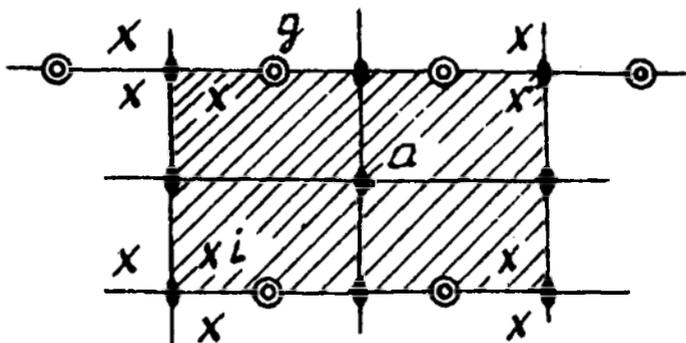
Четвертый шаг. Ищем расположение центра симметрии относительно тройной точки. Вдоль направления x центр смещен на $1/4 a$ (полутрансляция от a). Вдоль y центр также будет смещен на $1/4 b$ (полутрансляция от n вдоль y). Вдоль направления z центр симметрии относительно тройной точки будет смещен на $1/4 c$ (полутрансляция в букве n). Переносим начало координат в центр симметрии, тогда мы вынуждены поставить $1/4$ около уголка со стрелкой и около поворотных осей, параллельных x , а около двойных осей, параллельных направлению y , — убрать $1/4$, и окончательно получаем проекцию группы на плоскость $x y$.

Важным понятием при рассмотрении и использовании пространственных групп для определения структуры кристаллов является понятие о правильной системе точек (ПСТ). *Правильной системой точек называется такая система, которая получается из одной точки повторением ее всеми элементами симметрии пространственной группы.* В каждой точке системы располагается материальная частица (атом или ион). Таким образом, ПСТ есть совокупность кристаллохимически тождественных материальных частиц (их центров тяжести) в кристаллохимической структуре. При рассмотрении ПСТ следует иметь в виду, что в структуре каждая плоскость и ось симметрии, а также центр симметрии создают вокруг себя области запрещенных значений координат атомов. Например, область, шириной равная радиусу атома по каждую сторону от зеркальной плоскости симметрии, является для него запрещенной. Если бы центр атома находился от этой плоскости на расстоянии меньшем, чем радиус атома, то это привело бы к перекрытию атомов, что невозможно.

Если исходная точка находилась в общем положении, то и правильная система, получающаяся из нее, будет называться общей правильной системой. Например, для группы $Pm\bar{3}m$ (начало координат находится в точке пересечения трех взаимно перпендикулярных плоскостей симметрии, там же находится и центр симметрии) из произвольно взятой точки общего положения xyz путем последовательного отражения в трех пересекающихся в начале зеркальных плоскостях) получаем точки с координатами $\bar{x}yz$, $x\bar{y}z$, $xy\bar{z}$. Еще дополнительно получим

четыре точки при отражении каждой точки в центре симметрии. Инверсия в центре меняет знаки инвертируемой точки на обратные, и тогда координаты всех точек запишутся $\pm xuz$; $\bar{x}uz$; $x\bar{u}z$; $xu\bar{z}$. Число точек ПСТ, приходящихся на одну элементарную ячейку, называется кратностью.

При наличии скользящих плоскостей в символе группы переменные члены останутся такими же, но к ним могут добавляться еще половины соответствующих осей a , b , c . К координате c минусом половинка добавляется, если соответствующая перпендикулярная к данной координате плоскость (входящая в символ группы) отстоит от начала на $1/4$ оси. К двум координатам с плюсом половинки добавляются при наличии полутрансляций в букве, соответствующей отражающей плоскости. Так, в группе $Pnma$ размножение по этим правилам даст: xuz ; $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$ (к координате x половинка добавляется за счет отстояния на $1/4$ a плоскости n , половинки к y и z добавляются за счет наличия двух полутрансляций в букве n), $x, \frac{1}{2}-y, z$ (половинка у y добавляется за счет отстояния от начала на $1/4$ b плоскости m , у координат x и z половинок нет ввиду отсутствия трансляций y плоскости m); $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$ (эти последние координаты — результат отражения в плоскости $z=a$, половинка добавлена к x за счет наличия полутрансляции вдоль a , половинка, добавленная к z , определяется отстоянием плоскости $z=a$ на $1/4$ c , половинка к y не добавлена — нет трансляций в направлении y от плоскости $z=a$). Еще по четверке точек появится в результате замены знаков у всех переменных, входящих в координату, на обратные, что отме-



Рисч 1.28. Правильная система точек в группе симметрии $Pmm2$

чается символом «±»: $\pm xyz$; $\frac{1}{2} - x$; $\frac{1}{2} + y$; $\frac{1}{2} + z$, x , $\frac{1}{2} - y$, z ; $\frac{1}{2} + x$, y , $\frac{1}{2} - z$.

Если исходная точка находилась в частном положении по отношению к элементам симметрии группы (например, располагалась в плоскости симметрии), то и правильная система будет частной. Кратность ее точек будет меньше, чем кратность точек общего положения. Так, если кратность точки i (рис. 1.28), находящейся в общем положении, равна 4, то кратность точки g на плоскости равна 2 (каждая точка принадлежит заштрихованной ячейке только на половину), а точки a , находящейся на оси, — 1.

1.6. ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

В физике твердого тела при анализе многих явлений (дифракция, движение электронов в периодическом потенциальном поле, рассеяние фононов), связанных с периодическим положением дискретных частиц, чрезвычайно важную и полезную роль играет обратная решетка. *Обратная решетка не является решеткой в том обычном смысле, который мы вкладываем при определении пространственной решетки кристалла (см. 1.2). Обратной решетки не существует в кристалле, она представляет собой удобную абстракцию, позволяющую математически довольно просто и точно описывать условия, в которых протекает то или иное явление в твердом кристаллическом теле.*

Между параметрами обычной прямой решетки, построенной на векторах трансляций \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , и параметрами обратной решетки существует вполне определенная связь. Для установления этой связи проведем плоскость (hkl) , ближайшую к началу координат xyz (рис. 1.29), которая, как нам теперь известно, отсекает по осям x , y и z отрезки a/h , b/k и c/l соответственно (здесь a , b , c — параметры элементарной ячейки).

Плоскость (hkl) совместно с тремя координатными плоскостями (100) , (010) и (001) образует тетраэдр $AOBC$. Если площадь треугольных граней тетраэдра представить соответствующими векторами \vec{S} , то согласно теореме векторного исчисления, утверждающей, что вектор замкнутой поверхности всегда равен нулю, мы можем записать:

$$\vec{S} \Delta(hkl) = \vec{S} \Delta(100) + \vec{S} \Delta(010) + \vec{S} \Delta(001). \quad (1.10)$$

Площади можно вычислить из формулы для объема тетраэдра v : $v = \frac{1}{3} \vec{S} \vec{H}$, откуда

$$\vec{S} = 3v/\vec{H}, \quad (1.11)$$

где H — высота тетраэдра. Высота, опущенная из вершины O

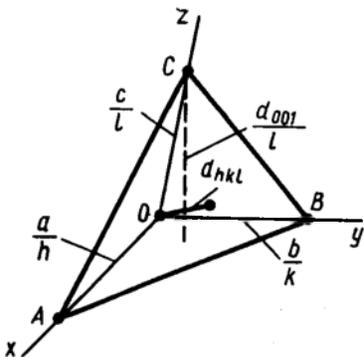


Рис. 1.29. К выводу связи между параметрами прямой и обратной решеток

на плоскость (hkl) , равна межплоскостному расстоянию d_{hkl} . Высота, опущенная из вершины A на координатную плоскость (100) , согласно правилам о рассеении осей элементарной ячейки последовательными параллельными узловыми плоскостями семейства, равна d_{100}/h , высота, опущенная из вершины B на координатную плоскость (010) , — d_{010}/k , и высота, опущенная из вершины C на координатную плоскость (001) , — d_{001}/l . Тогда из (1.10) и (1.11) следует, что

$$\vec{N} = h \frac{\vec{1}}{d_{100}} + k \frac{\vec{1}}{d_{010}} + l \frac{\vec{1}}{d_{001}} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*, \quad (1.12)$$

где \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* — осевые векторы обратной решетки.

Заменив в правой части выражения (1.10) площади треугольников граней соответствующими векторными произведениями, получим:

$$\frac{3\vec{v}}{d_{hkl}} = \frac{1}{2} \left[\frac{\vec{b}}{k} \frac{\vec{c}}{l} \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{\vec{c}}{l} \frac{\vec{a}}{h} \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{\vec{a}}{h} \frac{\vec{b}}{k} \right]$$

$$\frac{6\vec{v}}{d_{hkl}} = \frac{[\vec{b} \vec{c}]}{kl} + \frac{[\vec{c} \vec{a}]}{lh} + \frac{[\vec{a} \vec{b}]}{hk}.$$

Поскольку $6\vec{v} = a[\vec{b} \vec{c}]/hkl = V_{\text{яч}}/hkl$, где $V_{\text{яч}}$ — объем элементарной ячейки, построенной на векторах \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , то

$$\frac{\vec{1}}{d_{hkl}} = h \frac{[\vec{b} \vec{c}]}{V_{\text{яч}}} + k \frac{[\vec{c} \vec{a}]}{V_{\text{яч}}} + l \frac{[\vec{a} \vec{b}]}{V_{\text{яч}}}. \quad (1.13)$$

Сравнивая выражения (1.12) и (1.13), найдем, что

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{1}}{d_{100}} = \frac{[\vec{b} \vec{c}]}{V_{\text{яч}}}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{1}}{d_{010}} = \frac{[\vec{c} \vec{a}]}{V_{\text{яч}}}$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{1}}{d_{001}} = \frac{[\vec{a} \vec{b}]}{V_{\text{яч}}} \quad (1.14)$$

Так как $(\vec{a}[\vec{b}\vec{c}]) = (\vec{b}[\vec{c}\vec{a}]) = (\vec{c}[\vec{a}\vec{b}])$, то скалярные произведения

$$\begin{aligned} (\vec{a}\vec{a}^*) &= (\vec{b}\vec{b}^*) = (\vec{c}\vec{c}^*) = 1, \\ (\vec{b}\vec{c}^*) &= (\vec{b}^*\vec{c}) = (\vec{c}\vec{a}^*) = (\vec{c}^*\vec{a}) = (\vec{a}\vec{b}^*) = (\vec{a}^*\vec{b}) = 0. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Шесть последних уравнений выражения (1.15) указывают правила построения обратной решетки, а именно: при построении

векторы \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* перпендикулярны соответственно парам векторов \vec{b} и \vec{c} , \vec{c} и \vec{a} , \vec{a} и \vec{b} и, наоборот, векторы \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} перпендикулярны парам векторов \vec{b}^* и \vec{c}^* , \vec{c}^* и \vec{a}^* , \vec{a}^* и \vec{b}^* .

Векторы прямой решетки связаны с векторами обратной решетки аналогичными формулами:

$$\vec{a} = [\vec{b}^*\vec{c}^*]/V^*, \quad \vec{b} = [\vec{c}^*\vec{a}^*]/V^*, \quad \vec{c} = [\vec{a}^*\vec{b}^*]/V^*, \quad (1.16)$$

где V^* — объем элементарной ячейки обратной решетки.

Умножим (1.14) скалярно на \vec{a} . Воспользовавшись выражениями (1.14) и (1.16) и принимая во внимание соотношения (1.15), получим

$$\vec{a}\vec{a}^* = \frac{[\vec{b}^*\vec{c}^*]}{V^*} \cdot \frac{[\vec{b}\vec{c}]}{V_{\text{яч}}} = 1.$$

Поскольку

$$[\vec{b}^*\vec{c}^*][\vec{b}\vec{c}] = \begin{vmatrix} (\vec{b}^*\vec{b}) & (\vec{b}^*\vec{c}) \\ (\vec{c}^*\vec{b}) & (\vec{c}^*\vec{c}) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1,$$

имеем

$$V^* = 1/V_{\text{яч}}.$$

Из полученных результатов следует, что прямая и обратная решетки взаимно сопряжены. Решетка, обратная обратной, есть просто исходная прямая решетка. Каждый узел $[[hkl]]^*$ обратной решетки соответствует семейству параллельных плоскостей (hkl) прямой решетки. Необходимо иметь в виду, что обратная решетка в кристаллографии строится по отношению к конкретной решетке Бравэ и сама является решеткой Бравэ. Так, для простой кубической ячейки Бравэ обратной решеткой является решетка, описываемая простой кубической элементарной ячейкой со стороны $1/a$, где a — параметр прямой ячейки. Обратная к гранецентрированной есть объемно-центрированная решетка, а прямой объемно-центрированной решетке соответствует обратная гранецентрированная. Вектор обратной решетки $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ перпендикулярен плоскости (hkl) и по модулю равен $1/d_{hkl}$, где d_{hkl} — межплоскостное расстояние в системе эквивалентных плоскостей $\{hkl\}$ прямой решетки. Для

расчета этой величины чрезвычайно полезна формула, получаемая из (1.12):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 \vec{a}^{*2} + \kappa^2 \vec{b}^{*2} + l^2 \vec{c}^{*2} + 2h\kappa(\vec{a}^* \vec{b}^*) + 2hl(\vec{a}^* \vec{c}^*) + 2\kappa l(\vec{b}^* \vec{c}^*), \quad (1.17)$$

где выражения в скобках являются скалярными произведениями соответствующих векторов обратной решетки. Удобно и просто при расчете скалярных произведений пользоваться следующей записью:

$$\begin{aligned} (\vec{a}^* \vec{b}^*) &= \frac{1}{V_{яч}^2} ([\vec{b} \vec{c}] [\vec{c} \vec{a}]) = \frac{1}{V_{яч}^2} \begin{vmatrix} (\vec{b} \vec{c}) & (\vec{b} \vec{a}) \\ \vec{c}^2 & (\vec{c} \vec{a}) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{V_{яч}^2} \begin{vmatrix} bc \cos \alpha & ba \cos \gamma \\ c^2 & ca \cos \beta \end{vmatrix} = \frac{abc^2}{V_{яч}^2} \begin{vmatrix} \cos \alpha & \cos \gamma \\ 1 & \cos \beta \end{vmatrix} = \\ &= \frac{abc^2}{V_{яч}^2} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma), \end{aligned}$$

где α, β, γ — углы между соответствующими трансляциями (a, b, c).

Для прямоугольных ячеек $a^*=1/a; b^*=1/b; c^*=1/c$ и $(\vec{a}^* \vec{b}^*) = (\vec{a}^* \vec{c}^*) = (\vec{b}^* \vec{c}^*) = 0$, тогда

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{\kappa^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (1.18)$$

Для кубических ячеек $a=b=c$, поэтому квадрат обратного значения межплоскостного расстояния:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + \kappa^2 + l^2}{a^2}. \quad (1.19)$$

Пользуясь (1.17) можно получить выражение $1/d_{hkl}^2$ для ячеек всех сингоний. Расчет объема элементарной ячейки в общем случае производится по известным формулам аналитической геометрии:

$$\begin{aligned} V_{яч} &= abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}, \\ V^* &= \vec{a}^* \vec{b}^* \vec{c}^* \sqrt{1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*}. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Здесь $\alpha^* = (\vec{b}^* \vec{c}^*)$, $\beta^* = (\vec{c}^* \vec{a}^*)$, $\gamma^* = (\vec{a}^* \vec{b}^*)$ — углы между векторами обратной решетки;

$$\begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}; \quad \cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}; \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \end{aligned} \quad (1.21)$$

Часто в структурной кристаллографии приходится вычислять угол φ между двумя плоскостями $(h_1\kappa_1l_1)$ и $(h_2\kappa_2l_2)$. Поскольку вектор обратной решетки \vec{H} перпендикулярен плоскости с индексами $(h\kappa l)$, то для нахождения угла между плоскостями достаточно найти угол между их обратными векторами:

$$\vec{H}_1 = h_1 \vec{a}^* + \kappa_1 \vec{b}^* + l_1 \vec{c}^*; \quad \vec{H}_2 = h_2 \vec{a}^* + \kappa_2 \vec{b}^* + l_2 \vec{c}^*.$$

Записав скалярное произведение этих векторов

$$(\vec{H}_1 \vec{H}_2) = H_1 H_2 \cos \varphi,$$

находим:

$$\cos \varphi = \frac{(\vec{H}_1 \vec{H}_2)}{|\vec{H}_1| |\vec{H}_2|} = d_{h_1\kappa_1l_1} d_{h_2\kappa_2l_2} \{h_1 h_2 a^{*2} + \kappa_1 \kappa_2 b^{*2} + l_1 l_2 c^{*2} + (\kappa_2 l_1 + l_2 \kappa_1) b^* c^* \cos \alpha^* + (h_2 l_1 + l_2 h_1) a^* c^* \cos \beta^* + (h_2 \kappa_1 + \kappa_2 h_1) a^* b^* \cos \gamma^*\}. \quad (1.22)$$

Угол ψ между направлениями $\langle u_1 v_1 \omega_1 \rangle$ и $\langle u_2 v_2 \omega_2 \rangle$ в кристалле вычисляется как угол между векторами

$$\vec{R}_1 = u_1 \vec{a} + v_1 \vec{b} + \omega_1 \vec{c} \quad \text{и} \quad \vec{R}_2 = u_2 \vec{a} + v_2 \vec{b} + \omega_2 \vec{c}.$$

$$\cos \psi = \frac{(\vec{R}_1 \vec{R}_2)}{|\vec{R}_1| |\vec{R}_2|}. \quad (1.23)$$

Угол χ между прямой \vec{R} и плоскостью $(h\kappa l)$

$$\cos \chi = \frac{(\vec{R} \vec{H})}{|\vec{R}| |\vec{H}|}. \quad (1.24)$$

Здесь $\vec{H} = h \vec{a}^* + \kappa \vec{b}^* + l \vec{c}^*$ — вектор обратной решетки.

1.7. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Кристаллохимия изучает пространственное расположение атомов и молекул в кристаллах, находит законы этого расположения и из них выводит физико-химические свойства соответствующих химических соединений.

Многие кристаллические твердые тела построены либо из нейтральных атомов (атомы благородных элементов), либо из положительно и отрицательно заряженных ионов. Атомы и ионы большинства химических элементов обладают сферической симметрией.

Если атомы или ионы представлять чрезвычайно малыми твердыми несжимаемыми шарами, между которыми действуют ные точки); центры треугольных пустот обозначены крестиками

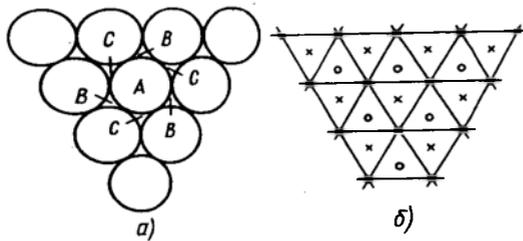


Рис. 1.30. Плоский слой из шаров одинакового радиуса (а). Тот же слой, но представлен в виде сетки (б), узлами которой являются центры шаров А. В и С — центры треугольных пустот, образуемых шарами А

из плотнейшего плоского слоя из шаров. Наиболее плотная упаковка шаров одинакового радиуса на плоскости показана на рис. 1.30.

В плоском слое (рис. 1.30) каждый шар, например, А, окружен шестью другими шарами и соответственно шестью треугольными пустотами — «дырками», а каждая такая «дырка» (типа В или С) окружена тремя шарами, и каждому из этих трех шаров она принадлежит на $1/3$. Отсюда следует, что на каждый шар приходится $6 \times 1/3 = 2$ «дырки». Пространственные плотнейшие упаковки получаются из плоских, если их укладывать так, чтобы шары вышележащего слоя попадали в треугольные впадины между шарами нижележащего слоя. Поскольку треугольных «дырок» в плоском слое в два раза больше числа шаров (в расчете на один шар), то следующий слой из шаров относительно нижнего слоя может быть ориентирован двояко, а именно: шары верхнего слоя могут быть размещены либо в углублениях нижнего слоя, обозначенных на рис. 1.30 буквой В, либо в углублениях, обозначенных буквой С. Такая ситуация возникает при укладке каждого последующего слоя. Отсюда следует, что можно построить бесконечно много плотнейших упаковок, каждая из которых должна иметь одну и ту же плотность заполнения пространства шарами, равную 74,05%. Однако среди большого числа исследованных кристаллических структур количество упаковок оказалось весьма ограниченным. Чаще всего встречаются упаковки: плотнейшая гексагональная (двуслойная) и плотнейшая кубическая (трехслойная).

Для построения указанных упаковок снова обратимся к рис. 1.30, где плоский слой из шаров представлен также в виде сетки, узлами которой являются центры шаров типа А (черные точки); центры треугольных пустот обозначены крестиками

строения большинства кристаллических структур можно понять условно, рассматривая их как пространственную упаковку таких шаров. Считают, что шары уложены таким образом, чтобы упаковка обладала большой симметрией и компактностью. Обычно при построении пространственных плотнейших упаковок исходят

(пустоты B) и кружочками (пустоты C). Исходный слой из шаров типа A будем называть слоем A .

В случае гексагональной упаковки на исходный слой A накладываем второй слой так, чтобы проекции узлов сетки этого слоя занимали позиции B (слой B), следующий, третий слой располагаем так, что проекции узлов сетки этого третьего слоя занимали снова позиции A (слой A). Продолжая и дальше укладывать таким образом слои, приходим к упаковке, в которой слои чередуются либо в последовательности $ABABABAB$ и т. д., либо $ACACACAC$ и т. д., в соответствии с двумя эквивалентными возможностями укладки следующего слоя: либо каждый раз после слоя A в треугольные пустоты B , либо в треугольные пустоты C . На рис. 1.31 показано относительное расположение шаров в гексагональной плотнейшей упаковке. Плотнупакованные слои располагаются перпендикулярно направлению $[0001]$ (перпендикулярно оси c ячейки).

В кубической упаковке плотноупакованные слои чередуются в последовательности: $ABCABCABC$ и т. д. и располагаются перпендикулярно направлению $[111]$ в гранецентрированных кубических структурах (рис. 1.32).

При использовании пространственных плотнейших упаковок в качестве моделей структур кристаллов важно знать число и сорт пустот, окружающих каждый шар. Если в плоском слое на каждый шар приходилось две треугольные «дырки», то в пространственной плотнейшей упаковке каждый шар окружают пустоты более крупные по размеру, они бывают двух сортов: тетраэдрические и октаэдрические. Название происходит от типа геометрической фигуры, образуемой шарами вокруг пустоты.

Если треугольную пустоту плоского слоя прикрыть сверху

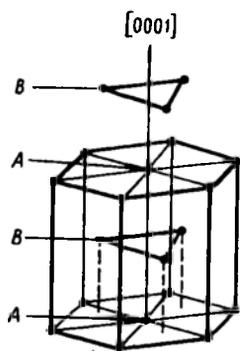


Рис. 1.31. Гексагональная плотнейшая упаковка. Слой типа B повернут на 60° относительно слоев типа A

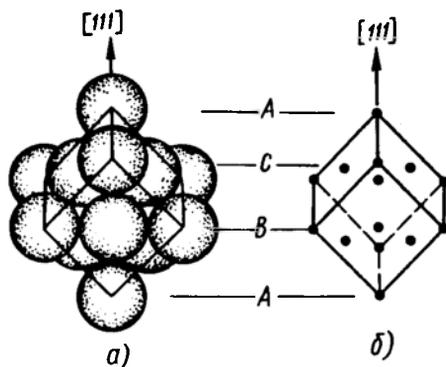


Рис. 1.32. Плотнупакованные слои в кубической упаковке (а). Кубическая гранецентрированная элементарная ячейка (б).

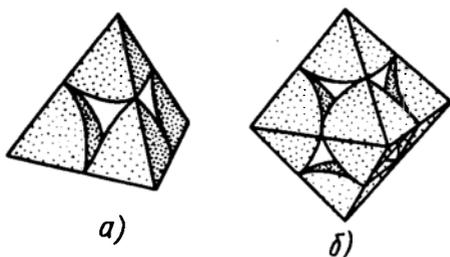


Рис. 1.33. Четыре шара образуют тетраэдрическую «дырку» (а). Шесть шаров образуют октаэдрическую «дырку» (б)

шаром следующего слоя, то получим пустоту, окруженную четырьмя шарами. Такую пустоту, или «дырку», называют тетраэдрической (рис. 1.33). Если треугольную пустоту прикрыть сверху не одним шаром, а треугольником из шаров, повернутым по отношению к нижнему слою на 60° , то получим пустоту, окруженную шестью шарами — ее называют октаэдрической (если соединить центры всех шести шаров прямыми линиями, то получим октаэдр). Снова подсчет числа «дырок» ведем в расчете на один шар. В плотнейшей упаковке число тетраэдрических дырок в два раза больше числа октаэдрических. В самом деле, каждая октаэдрическая дырка окружена шестью шарами, каждый шар окружен шестью октаэдрическими пустотами, поскольку при наложении верхнего слоя получаются три октаэдрические дырки и три такие дырки образуются между рассматриваемым слоем и слоем, лежащим ниже его. Таким образом, каждая такая пустота принадлежит шару на $1/6$ и, следовательно, на один шар приходится $6 \times 1/6 = 1$ октаэдрическая дырка. Можно показать, что каждый шар окружен восемью тетраэдрическими дырками, а каждая тетраэдрическая дырка окружена четырьмя шарами. Отсюда на каждый шар приходится $8 \times 1/4 = 2$ тетраэдрические дырки. Если в пустоты между основными шарами радиуса R поместить шары меньшего диаметра так, чтобы они касались окружающих их основных шаров, то в тетраэдрические пустоты, таким образом, можно поместить шар диаметром, равным $0,45R$, а в октаэдрическую пустоту — шар диаметром, равным $0,828R$.

Плотнейшие упаковки составляют основу строения большинства кристаллических твердых тел. С точки зрения плотнейшей упаковки особенно просто описываются структуры окислов сульфидов и галогенидов, в которых основу плотнейшей упаковки составляют крупные анионы кислорода, серы и галогенов, а катионы, входящие в химическую формулу кристалла, распределяются в пустотах плотнейшей упаковки по определенному симметричному узору. Отдельные кристаллы отличаются: типом плотнейшей упаковки, сортоностью и числом заселенных катионами пустот, узором, по которому происходит отбор между заселенными и незаселенными пустотами.

Под структурой кристалла, как говорилось выше, понимается конкретное расположение материальных частиц в кристал-

лическом пространстве. Многочисленные исследования структуры кристаллов показали, что в основе многих из них находятся структуры одного и того же типа. Например, Si, Ge кристаллизуются по типу структуры алмаза (рис. 1.37); ZnS, GaAs, InSb и др. — по типу структуры ZnS — сфалерита (рис. 1.35, 1.36). Все эти структуры одинаковы с точностью до подобия, если речь идет о простейших структурах кристаллов кубической сингонии. В структурных типах других сингоний сохранение подобия параллелепипедов повторяемости не обязательно, обязательным является сохранение симметрии. Так, например, к структурному типу Mg принадлежит как β -Ca ($a=3,98 \text{ \AA}$, $c=6,52 \text{ \AA}$, $c/a=1,65$), так и α -Be ($a=2,28 \text{ \AA}$, $c=3,58 \text{ \AA}$, $c/a=1,57$). Структурный тип именуют обычно по названию одного из веществ, кристаллизующихся в нем. С учетом этого обстоятельства ниже приведены примеры кристаллических структур, описываемых в рамках плотнейших упаковок, по типу которых кристаллизуются те или иные вещества. Структурные типы соединений мы рассмотрим, исходя из их формул AX , A_2X , AX_3 , A_2X_3 и т. д., где A — сумма катионов в формуле, а X — сумма анионов. Более крупные по размеру анионы X образуют плотнейшие упаковки, а более мелкие катионы — заполняют пустоты в них. *Рисунок, по которому заполняются пустоты, принято называть мотивом.* Пользуясь вышенаписанными формулами, выделяют мотивы по принципу заполнения пустот: мотив из октаэдров, мотив из тетраэдров.

Структура каменной соли NaCl (рис. 1.34). В структуре NaCl (общая формула AX) крупные по размеру анионы Cl образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой все октаэдрические пустоты заселены катионами Na, все тетраэдрические пустоты полностью не заполнены. Решетку NaCl можно рассматривать как совокупность двух гранцентрированных структур, каждая из которых содержит ионы лишь одного знака.

Параметр ячейки NaCl $a=0,282 \text{ нм}$. Заметим, что одной из важнейших характеристик любой структуры является координационное число. *Координационное число равно числу ближайших соседей, окружающих данный атом.* В структуре NaCl $z=-6$, каждый атом хлора окружен шестью ионами Na, а каждый ион Na окружен шестью ионами Cl.

Структура ZnS (рис. 1.35, 1.36). По типу структуры ZnS (общая формула AX) кристаллизуются многие бинарные соединения (GaAs, InSb, ZnO). С точки зрения плотнейшей упаковки любую структуру можно представить как состоящую из октаэдров и двойного числа тетраэдров, при этом возможны тетраэдры двух сортов — одна половина тетраэдров вершинами «смотрит» вдоль тройной оси (ось, перпендикулярная плотноупакованным слоям) упаковки вверх, а другая половина — вниз. Заселяя одну половину тетраэдров катионами, приходим

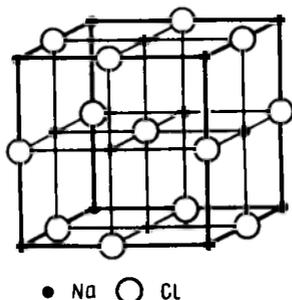


Рис. 1.34. Структура NaCl (каменной соли)

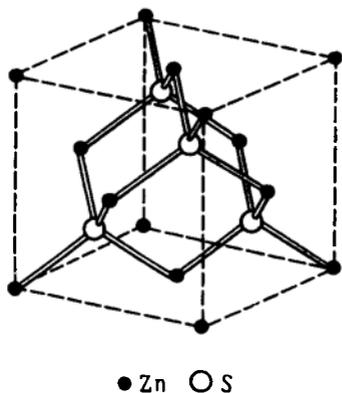


Рис. 1.35 Структура ZnS (сфалерита)

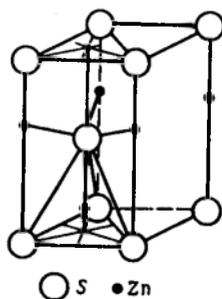


Рис. 1.36. Структура ZnS (вюрцита)

к структурному типу ZnS. Особенностью структур этого типа является их полярность, вызванная неравноценностью двух концов тройных осей — один конец соответствует основанию тетраэдра, а другой — вершине.

В природе ZnS встречается в двух модификациях: 1) обычная цинковая обманка, или сфалерит, имеет в основании кубическую упаковку анионов S, одна половина тетраэдрических пустот которой заполнена катионами Zn. Структура цинковой обманки имеет четыре полярные оси в соответствии с четырьмя тройными осями, направленными вдоль телесных диагоналей куба; 2) гексагональная модификация ZnS. — вюрцит — имеет в основании гексагональную упаковку анионов S. Полярная ось у вюрцита одна — одна тройная ось, направленная вдоль оси c — гексагональной ячейки.

Структура алмаза (рис. 1.37). По типу структуры алмаза кристаллизуются полупроводники Si и Ge. Структура алмаза является примером неплотно упакованной структуры с координационным числом, равным 4. Каждый атом углерода тетраэд-

рически окружен четырьмя другими атомами углерода. Хотя кристаллизация веществ по типу плотнейшей упаковки связана с некоторым выигрышем в энергии, тенденция атомов углерода (Si, Ge) к образованию направленных связей настолько велика, что в целом алмазная структура оказывается более выгодной. Обращает на себя внимание наличие в структуре алмаза широких «каналов» в направлениях $\langle 110 \rangle$. Наличием таких каналов

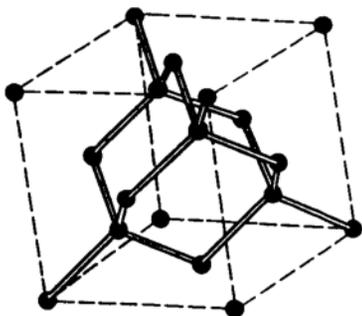


Рис. 1.37. Структура алмаза

можно объяснить ряд интересных явлений, происходящих в таких структурах, например: явление каналирования ускоренных частиц — частицы, движущиеся вдоль каналов, проникают в твердое тело на большую глубину, чем частицы, движущиеся в произвольном направлении.

Обычно говорят, что структура алмаза идентична структуре цинковой обманки, если в ней и атомы Zn и атомы S заменить на атомы углерода. Н. В. Белов предложил описание структуры алмаза в рамках плотнейшей упаковки. Для этого было сделано предположение, что структура составлена из двух сортов атомов углерода C^{4+} и C^{4-} , радиусы которых равны 0,015 и около 0,15 нм соответственно. Крупные анионы C^{4-} образуют плотнейшую упаковку. Такая структура вследствие обменного взаимодействия электронами, существующего между атомами углерода (в алмазе имеет место ковалентный тип связи), непрерывно осциллирует в том смысле, что фиксированные как положительные атомы C^{4+} в следующий момент становятся отрицательными атомами C^{4-} и наоборот. Такая осцилляция приводит к исключительной устойчивости структуры и высокой твердости алмаза.

Структура Li_2O (A_2X). Структура, совершенно тождественная по симметрии со структурой NaCl, но в которой заселены все тетраэдры и пустыют все октаэдры.

Структура корунда Al_2O_3 (A_2X_3). Основным мотивом для структур A_2X_3 и AX_3 является корундовый (рис. 1.38). Если заселены Al — октаэдры, составляющие шестичленные кольца, то это будет собственно корундовый мотив, если заселены только что бывшие пустыми центральные октаэдры, внутри теперь пустых шестиугольников, то получаем карбонатный мотив AX_3 , характерный для двух модификаций $CaCO_3$ (см. выше). В корунде Al_2O_3 в общей гексагональной упаковке каждый слой из октаэдров построен по корундовому мотиву, но наложены эти слои один на другой (вдоль тройной винтовой оси) таким об-

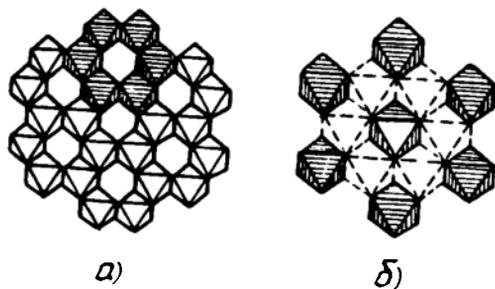


Рис. 1.38. Корундовый мотив из октаэдров (а). Карбонатный мотив (CaCO_3) из октаэдров (б)

разом, что в каждой из возникающих колонок чередуются два заселенных октаэдра с одним незаселенным.

Металлы. Структуру значительного числа металлов и металлических фаз также можно описать с помощью плотнейшей упаковки. Плотнейшую упаковку в металлических фазах образуют атомы металлов, в пустотах между ними располагаются существенные для металлических фаз элементы: В, Si, С, Н, N, O и др.

Иногда плотнейшую упаковку образуют атомы металла более крупного размера, в пустотах между ними располагаются атомы металла, имеющие менее крупные размеры.

Большое число металлов кристаллизуется по типу кубической плотнейшей упаковки (Ag, Al, Au, Ca, Cu, γ -Fe, Ni, Pb, Pd, Pt и др.). Все эти металлы имеют кубическую гранецентрированную решетку. Ряд металлов (Cr, α -Fe, K, Li, Mo, Na, Ta, V, W) имеет кубическую объемно-центрированную решетку.

Характерным является то, что ни один металл не кристаллизуется по типу простой кубической или простой гексагональной решетки. Это объясняется малой компактностью этих решеток, что связано с повышенной величиной свободной энергии.

Под коэффициентом упаковки, или компактностью, $f_{\text{ш}}$ решетки понимают отношение объема, занимаемого шарами в элементарной ячейке, ко всему объему элементарной ячейки.

Для простой кубической ячейки (рис. 1.39) на объем ячейки приходится один шар радиуса R . Длина ребра куба $a=2R$. Объем ячейки $V_{\text{яч}}=(2R)^3$, а объем шара $V_{\text{ш}}=4/3\pi R^3$, тогда компактность

$$f_{\text{ш}} = \frac{V_{\text{ш}}}{V_{\text{яч}}} = \frac{4\pi R^3}{3 \cdot 8R^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52.$$

В кубической объемно-центрированной (ОЦК) ячейке шары соприкасаются по телесной диагонали куба (рис. 1.40), т. е. длина телесной диагонали равна $4R$ и отсюда параметр ячейки

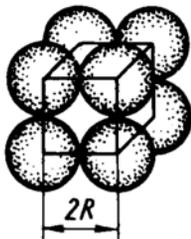


Рис. 1.39. Простая кубическая ячейка

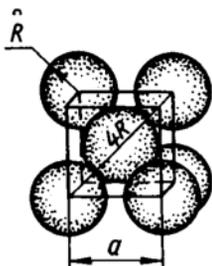


Рис. 1.40. Кубическая объемно-центрированная

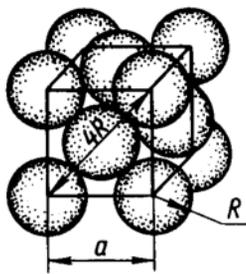


Рис. 1.41. Кубическая гранецентрированная ячейка

ки $a = 4R/\sqrt{3}$. На объем элементарной ячейки приходится два шара, тогда

$$f_{ш} = \frac{2 \cdot 4 \pi R^3}{3 a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0,68.$$

В кубической гранецентрированной ячейке (ГЦК) шары соприкасаются по диагоналям граней куба (рис. 1.41), длина которой равна $4R$, а параметр ячейки $a = 4R/\sqrt{2}$. На ячейку приходится четыре шара, тогда

$$f_{ш} = \frac{4 \cdot 4 \pi R^3}{3 a^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0,74.$$

В гексагональной плотнейшей упаковке (ГПУ) элементарную ячейку описываем как ячейку с базисом $(000) (1/3 \ 2/3 \ 1/2)$ (рис. 1.42). На такую ячейку приходится два шара. Параметр $a = 2R$, а параметр c равен соответственно двум высотам $H_{тетр}$ одинаковых тетраэдров с ребрами, равными $2R$, вершины которых сходятся в центре шара, расположенного в объеме элементарной ячейки:

$$c = 2 H_{тетр} = 2 \cdot 2 R \sqrt{2/3} = 4 R \sqrt{2/3}.$$

В этом случае

$$f_{ш} = \frac{2 \cdot 4 \pi R^3}{3 V_{яч}} = \frac{2 \cdot 4 \pi R^3}{3 (2R)^2 \cdot 4R \sqrt{2/3} \sin 120^\circ} = 0,74.$$

Так как кубическая и гексагональная решетки отвечают наиболее плотной упаковке шаров, то 0,74 следует считать наивысшим значением коэффициента упаковки.

Для гексагональной плотнейшей упаковки характерным является отношение

$$\frac{c}{a} = \frac{4 R \sqrt{2/3}}{2 R} = 1,633.$$

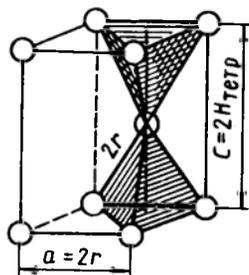


Рис. 1.42. Элементарная ячейка ГПУ-решетки

Таким образом, если металл кристаллизуется в гексагональной плотнейшей упаковке, то отношение c/a должно быть равным 1,633 и не зависеть от размеров шаров (атомов). По типу гексагональной плотнейшей упаковки кристаллизуются многие металлы (Be, Cd, α -Ce, α -Co, Hf, Mg, Os, Ru, Ti, Zn, Zr).

Выше был рассмотрен ряд примеров структур кристаллов без примесей. Однако исследователи давно установили, что многие кристаллы часто содержат незначительное количество примесей различных химических элементов, которые входят в кристаллическую решетку кристалла — хозяина. Такие примеси получили название изоморфных. Кристаллы с различным содержанием примесей обладают почти тождественной внешней кристаллической формой. Это явление было названо немецким химиком Э. Миттерлихом (1819 г.) *изоморфизмом* (от греч. *isos* — одинаковый и *Morphe* — форма). С современной точки зрения под изоморфизмом следует понимать явление взаимного замещения атомов (ионов) в узлах кристаллической решетки без нарушения ее строения. Результатом замещения является образование аналогичных по структуре кристаллов переменного состава — так называемых *смешанных кристаллов*. Одной из причин явления изоморфизма является низкая концентрация элементов в минералообразующей среде, что не позволяет им образовывать кристаллические решетки своих собственных кристаллов и которые при соответствующих термодинамических условиях вынуждены входить в кристаллические решетки других кристаллов.

Взаимозамещаемость атомов (ионов) наблюдается чаще всего в тех случаях, когда они строят сходные по размерам и структурным мотивам кристаллические решетки. Однако в мире кристаллов часто встречаются такие явления, когда атомы (ионы) образуют близкие кристаллические решетки, но не образуют изоморфных замещений. Например, такие ряды, как NaCl, PbS, MgO, CaCO₃, NaNO₃, имеют одинаковую структуру в пределах каждого ряда, но их ионы не образуют взаимозамещений. Такое явление называется *изоструктурностью*, а кристаллы, принадлежащие к одинаковым структурным типам, — *изоструктурными*.

Явление изоморфизма широко используется в технике. В ряду изоморфных замещений, меняя примесный состав кристаллов, без существенного изменения кристаллической структуры, можно непрерывно изменять их физические свойства, создавая тем самым вещества с заданными свойствами.

Наряду с изоморфизмом в мире кристаллов распространено явление *полиморфизма*, сущность которого заключается в том, что одно и то же по составу вещество может иметь различные структуры (модификации), а следовательно, кристаллизоваться в различных видах симметрии. Каждая полиморфная модификация стабильна в определенной области температур и давлений. Наличие полиморфизма предполагает, что различные формы не могут иметь одинаковую стабильность и один из полиморфов всегда оказывается более устойчивым при данных условиях. Наиболее стабильным полиморфом является тот, свободная энергия которого ($G=E-TS$, E — внутренняя энергия, T — абсолютная температура, S — энтропия) минимальна. Написанное в скобках выражение для G предполагает, что давление и изменение объема при переходе от одного полиморфа к другому малы. Такое предположение упрощает ситуацию и позволяет рассмотрение проводить в зависимости лишь от температуры. Анализ выражения для G ($\Delta G = \Delta E - T \Delta S = 0$, а $dG/dT = -S$) показывает, что при любом переходе, идущем при повышении температуры, новая структура (полиморф) должна обладать большей внутренней энергией и большей энтропией. Различают два типа переходов. Один переход характеризуется скачкообразным изменением внутренней энергии, при этом имеет место скачкообразное изменение типа атомной структуры, а следовательно, координационного числа, и физических свойств. Такой переход является фазовым переходом первого рода. Другой тип переходов, для которого указанные изменения происходят постепенно. Энергия не претерпевает разрыва при изменении температуры, однако имеет место скачок теплоемкости. Такие переходы называются переходами второго рода. Структурно они отвечают переходам типа смещения или порядок — беспорядок. В качестве примера веществ, имеющих несколько полиморфных модификаций при нормальном давлении, можно назвать: железо, которое до 910°C существует в виде α -Fe, имеющего ОЦК-решетку (см. рис. 1.5) — начиная с 910°C и до 1400°C — в виде γ -Fe с ГЦК-решеткой (см. рис. 1.8) и с 1400°C вплоть до температуры плавления — в виде δ -железа с ОЦК-решеткой (см. рис. 1.5); кубический алмаз (см. рис. 1.37) и гексагональный графит (рис. 1.43), тригональный кальцит и ромбический арагонит с составом $\text{Ca}[\text{CO}_3]$. Хотя химический состав кристаллов в каждом из приведенных примеров одинаков, свойства их оказываются различными, что обусловлено полной перестройкой структуры.

Разновидностью полиморфизма является *политипия* — явле-

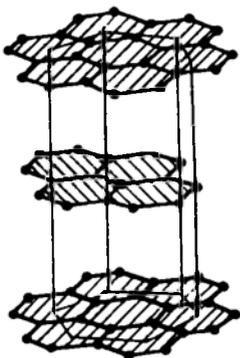


Рис. 1.43. Структура графита

ние сдвигов или поворотов отдельных структурных элементов (например, слоев в плотнейшей упаковке) отдельно друг от друга при полном сохранении структуры внутри этих элементов. Параметры решетки у политипов в плоскости слоя неизменны, а в направлении, перпендикулярном слоям, различны, но всегда кратны расстоянию между ближайшими слоями. Политипных модификаций одного и того же вещества может быть довольно много. Если два слоя могут чередоваться более чем одним способом, то можно получить для данного вещества бесконечное число политипов. Например, для вюрцита ZnS и слюд установлено в природе 6 модификаций, для карбида кремния SiC — 19. Для SiC наиболее распространены политипы 4H, 6H, а также $15R \equiv BABCACABACBCACB \cdot ABCBACABACBCACB A \dots$ — чередованию букв соответствует чередование плотнейших слоев. Политипы характеризуются цифрой, указывающей тип ячейки. Так, в приведенных примерах модификации 4H и 6H означают четырехслойную и шестислойную гексагональные элементарные ячейки, соответственно, а 15R — пятнадцатислойную ромбоэдрическую элементарную ячейку.

Структурные исследования полиморфных модификаций показали, что в основе их структурного различия лежат две основные причины — изменение координационного числа и изменение типа плотнейшей упаковки. Роль координационного числа можно проиллюстрировать на примере полиморфных модификаций железа, координационное число которого в ОЦК-решетке 8, а в ГЦК-решетке — 12.

Полиморфные модификации, в которых координационное число остается одним и тем же, отличаются типом плотнейшей упаковки. Например, ZnS в виде сфалерита имеет кубическую плотнейшую упаковку, а в виде вюрцита — гексагональную плотнейшую упаковку, имея в том и другом случае координационное число, равное 4.

Одной из причин полиморфизма при изменении температуры и давления (увеличение давления ведет к уменьшению объема, увеличению внутренней энергии и уменьшению энтропии $\Delta E \uparrow - T \Delta S \downarrow + p \Delta V \downarrow = 0$, где p — давление, V — объем кристалла, стрелки показывают на увеличение или уменьшение величин, входящих в формулу) является изменение размеров атомов или ионов за счет изменения строения их электронных оболочек. Эти изменения сказываются на изменении во взаим-

ной поляризации атомов или ионов, которые удерживаются в решетке, как мы увидим позднее, электростатическими силами. Кроме температуры и давления в образовании полиморфных модификаций важную роль играют примеси. Так, например, $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ кристаллизуется из чистых растворов в виде тригонального кальцита, если же в них в некоторых количествах присутствует стронций, то $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ кристаллизуется в виде ромбического арагонита.

1.8. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Для определения атомной структуры твердых тел используют дифракционные методы. Классификация этих методов дается по виду используемого излучения. Различают методы рентгенографии, электронографии и нейтронографии. Все эти методы основаны на общих принципах дифракции волн или частиц при прохождении через кристаллическое вещество, являющееся для них своеобразной дифракционной решеткой, параметр которой равен по порядку величины среднему межатомному расстоянию ($\approx 10^{-10}$ м).

Для получения дифракционной картины существенно, чтобы длина волны используемого излучения была сравнима с этим средним межатомным расстоянием. В рентгенографии для исследования атомной структуры применяют рентгеновские лучи с длинами волн от $0,7 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-10}$ м, в электронографии электроны с длинами волн де Бройля — от $3 \cdot 10^{-12}$ до $6 \cdot 10^{-12}$ м, в нейтронографии — тепловые нейтроны с длиной волны порядка 10^{-10} м.

Дифракционную картину, получаемую при рассеянии излучения от кристалла, в случае рентгенографии и электронографии фиксируют на фотопленке или фотопластине, а в случае нейтронографии — счетчиком Гейгера.

По дифракционной картине сразу можно качественно судить о структурном состоянии твердого тела. Если дифракционная картина представляет собой набор точечных рефлексов, получающихся при рассеянии излучения от определенных систем кристаллографических плоскостей $\{hkl\}$, то твердое тело находится в монокристаллическом состоянии (рис. 1.44); если дифракционная картина представляет собой набор концентрических колец (при съеме на плоскую фотопластинку), то твердое тело находится в поликристаллическом состоянии (рис. 1.45); наконец, если на дифракционной картине присутствует одно, максимум два диффузных гало, то тело находится в аморфном состоянии (рис. 1.46).

Конечно, для понимания и установления связей между структурой и свойствами твердых тел такого качественного объясне-

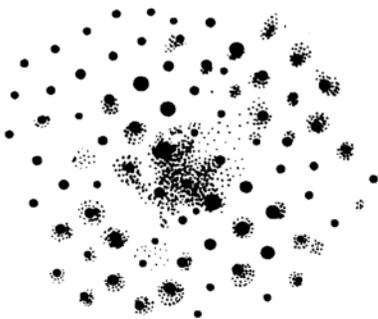


Рис. 1.44. Дифракционная картина от монокристалла

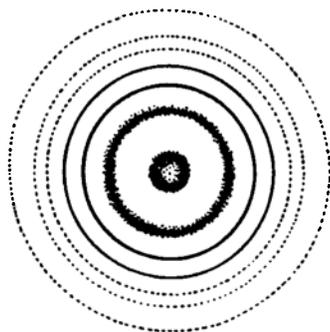


Рис. 1.45. Дифракционная картина от поликристалла

ния явно недостаточно, и каждый исследователь стремится знать о структуре более тонкие вещи, а именно: он пытается определить атомную структуру твердого тела. Знать атомную структуру — это знать координаты центров тяжести всех атомов, входящих в объем кристаллической элементарной ячейки.

То, что будет излагаться ниже, относится к определению структуры идеальных кристаллов, т. е. кристаллов без дефектов. Реальные кристаллы — это кристаллы с наличием самых разнообразных дефектов (вакансии и междоузельные атомы, дивакансии, дислокации, дефекты упаковки, включения второй фазы и др.). Изучение структуры реальных кристаллов, естественно, представляет более трудную задачу, и в настоящее время во многих лабораториях занимаются исследованием реальной структуры. Эти лаборатории оснащены целым арсеналом современного оборудования, включающего дифракционную, электронно-микроскопическую и другую аппаратуру.

Дифракционные методы исследования структуры являются расчетными.

В качестве исходной информации для расчета структуры используют дифракционную картину, получаемую экспериментально от изучаемого объекта.

Изложению методов расшифровки атомной структуры посвящена обширная литература, поэтому в дальнейшем мы обсудим эти методы лишь в той мере, в какой это необходимо для понимания их сущности.

Прежде чем перейти к изложению

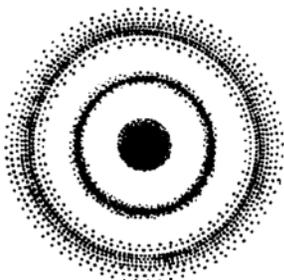


Рис. 1.46. Дифракционная картина от аморфного твердого тела

сущности, укажем на различие трех выше указанных дифракционных методов. Оно обусловлено различной силой взаимодействия рентгеновского, электронного и нейтронного излучений с веществом. Рентгеновское электромагнитное излучение при прохождении через кристалл взаимодействует с электронными оболочками атомов (возникающие вынужденные колебания ядер вследствие их большой массы имеют пренебрежимо малую амплитуду), и дифракционная картина связана с распределением электронной плотности, которую можно характеризовать некоторой функцией координат $\rho(x, y, z)$. В электронографии используют электроны таких энергий, что они взаимодействуют, главным образом, не с электронными оболочками атомов, а с электростатическими потенциальными полями $\varphi(x, y, z)$, создаваемыми ядрами исследуемого вещества. Взаимодействие между двумя заряженными частицами (электроном и ядром атома) значительно сильнее, чем между электромагнитным излучением и электронной оболочкой атома. Поэтому интенсивность дифракции электронного излучения примерно в 10^6 раз сильнее, чем рентгеновского. Отсюда понятно, почему получение рентгенограмм часто требует нескольких часов, электронограмм — нескольких секунд.

В случае нейтронного излучения нейтроны взаимодействуют с дельтаобразным потенциалом ядерных сил $\delta(x, y, z)$, и интенсивность дифракции по сравнению с рентгеновским излучением примерно в 10^2 раз слабее. Существенная особенность метода нейтронографии связана с наличием у нейтрона собственного магнитного момента, что позволяет использовать этот метод для определения «магнитной» структуры веществ, в состав которых входят атомы, обладающие постоянными магнитными моментами (например, атомы переходных элементов). Этим методом удается получать сведения об ориентации магнитных моментов атомов в элементарной ячейке.

Поскольку рассеяние тепловых нейтронов вообще не зависит явно от атомного номера исследуемого вещества, то с помощью дифракции нейтронов легко выявляется различие атомов с близкими Z (например, при исследовании упорядочения атомов Fe и Co в системе Fe—Co), что трудно сделать рентгенографически и электронографически. При использовании дифракции нейтронов возможно изучение изотопических (часто рассеивающие способности изотопов одного и того же элемента значительно различаются) и спиновых различий атомов, входящих в решетку, причем такие различия «не замечают» ни рентгеновские лучи, ни электроны. В то же время при дифракции нейтронов могут оказаться неразличимыми (имеющими приблизительно равную амплитуду рассеяния) совершенно разные атомы. Так как легкие вещества рассеивают нейтроны так же эффективно, как и тяжелые, то с помощью нейтронографии успешно проводят изучение кристаллической структуры веществ, в со-

став которых входят одновременно атомы легких и тяжелых элементов (атомы водорода в гидриде циркония, углерода в аустените), а также структур из легких элементов (льда, гидроксида натрия, дейтерита натрия, графита). Такие структуры нельзя исследовать с помощью рентгеновских лучей и затруднительно с помощью электронов из-за незначительного рассеяния их легкими элементами.

Конечным результатом при определении атомной структуры каждым из трех методов является установление вида распределения либо функции $\rho(x, y, z)$ в элементарной ячейке, либо $\varphi(x, y, z)$, либо $\delta(x, y, z)$. Максимумы указанных функций соответствуют центрам равновесия атомов исследуемого вещества.

Выше мы говорили о том, что все дифракционные методы основаны на общих принципах дифракции волн или частиц, поэтому с помощью любого метода можно определить атомную структуру. Такой геометрический характер задачи позволяет в большинстве случаев перенести без изменения в электронографию и нейтронографию геометрическую теорию дифракции, развитую первоначально применительно к рентгеновским лучам.

Поскольку электронная плотность в объеме кристалла распределена периодически, то ее можно представить в виде ряда Фурье:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_{\text{яч}}} \sum_{hkl=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz - \alpha_{xyz}), \quad (1.25)$$

где $\rho(x, y, z)$ — значение электронной плотности в объеме кристалла в точке с координатами x, y, z ; $V_{\text{яч}}$ — объем элементарной ячейки; hkl — индексы интерференции и индексы системы кристаллографических плоскостей, от которых произошло отражение; α_{xyz} — фаза отраженной волны; F_{hkl} — структурная амплитуда.

Формула (1.25) написана для общего случая. Если кристалл имеет центр симметрии, то α_{xyz} принимает значение 0 и 2π , поэтому ее можно опустить и считать $\alpha_{xyz}=0$.

Для того чтобы построить ряд Фурье (формула 1.25), необходимо для каждого рефлекса на рентгенограмме знать индексы hkl , значения величин F_{hkl} и объем элементарной ячейки. Все эти данные получают из дифракционной картины.

Для определения индексов интерференции необходимо знать направление рассеянных от кристалла лучей, поэтому рассмотрим основные положения геометрической дифракции на пространственной решетке.

Формула Вульфа—Брэгга. Вскоре после открытия М. Лауэ (1912) электромагнитной природы рентгеновских лучей русский ученый Ю. В. Вульф (1912) и независимо от него английский физики отец и сын Г. и Л. Брэгги (1913) дали простое истолкование интерференции рентгеновских лучей в кристаллах, объяс-

нив это явление их «отражением» (как от зеркала) от атомных плоскостей. Основываясь на этих соображениях, они вывели формулу, описывающую положение интерференционных максимумов. Ниже приводится вывод этой формулы, носящей название *формулы Вульфа — Брэгга*.

Пусть на кристалл, который можно представить состоящим из семейства параллельных атомных плоскостей, находящихся на одинаковом межплоскостном расстоянии d (рис. 1.47), под углом θ падает параллельный пучок монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны λ . Отраженные от атомных плоскостей под тем же углом θ (при зеркальном отражении) параллельные лучи I и II интерферируют, т. е. усиливают или ослабляют друг друга в зависимости от разности хода между ними. Если разность хода $\Delta = (AB + BC) - AD$ равна целому числу n длин волн λ , то наблюдается интерференционный максимум. Из рис. 1.47 видно, что это имеет место, когда

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1.26)$$

Условие (1.26), при выполнении которого возникает интерференционный максимум, и носит название формулы Вульфа — Брэгга. Зная брэгговские углы отражения θ , которые определяются из дифракционной картины, можно вычислить межплоскостные расстояния d , а по ним и индексы интерференции hkl ; например, для кубических кристаллов можно воспользоваться формулой (1.19).

Условие Лауэ. Интерференционное уравнение. М. Лауэ были получены уравнения, позволяющие определять положение интерференционных максимумов, возникающих при рассеянии излучения на узлах кристаллической решетки. Вывод этих уравнений достаточно прост и основывается на следующих соображениях: если твердое тело находится в кристаллическом состоянии, то обязательно имеется направление, вдоль которого все идентичные по свойствам узлы располагаются параллельными рядами и в каждом таком ряду они связаны трансляцией a . Если на такой ряд направить под произвольным к нему углом α_0 параллельный пучок монохроматического излучения с длиной волны λ (рис. 1.48), то отражение будет происходить только в тех направлениях, для которых все взаимно складывающиеся отражения от узлов, связанных между собой трансляцией a , находятся в одной фазе. Это возможно лишь в том случае, если разность хода между

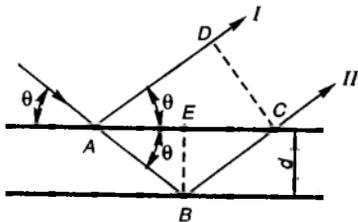


Рис. 1.47. К выводу формулы Вульфа—Брэгга

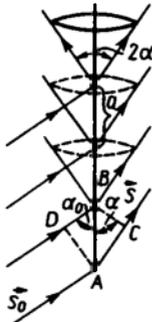


Рис. 1.48. К выводу уравнения Лауэ

бо трех некопланарных трансляций (например, a , b , c), то одновременно они выполняются и для любой трансляции в том же кристалле. Эти три уравнения, накладывающие ограничения на возможные отражения, носят название *уравнений Лауэ*. Обычно их записывают в виде

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda; \quad b(\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda; \quad c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda. \quad (1.27)$$

Три уравнения Лауэ, определяющие направления интерференционных лучей в пространстве, можно в общем случае заменить одним интерференционным уравнением, позволяющим интерпретировать условие интерференции геометрически с помощью обратной решетки. Для этого предварительно докажем векторное тождество:

$$\vec{r} = a^*(a\vec{r}) + b^*(b\vec{r}) + c^*(c\vec{r}), \quad (1.28)$$

где \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} — осевые векторы прямой решетки; \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* — осевые векторы обратной решетки; \vec{r} — вектор обратной решетки.

Вектор обратной решетки \vec{r} в соответствии с (1.12) можно записать в виде

$$\vec{r} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*. \quad (1.29)$$

Умножим правую и левую части выражения (1.30) сначала на \vec{a} , потом на \vec{b} и на \vec{c} соответственно. С учетом свойства обратной решетки (1.15), получим, что $(\vec{a}\vec{r}) = h$, $(\vec{b}\vec{r}) = k$, $(\vec{c}\vec{r}) = l$, а это и означает, что тождество (1.29) действительно имеет место. Теперь запишем уравнение Лауэ (1.28) в виде

$$\left(\vec{a} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = h; \quad \left(\vec{b} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = k; \quad \left(\vec{c} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = l,$$

где \vec{S}_0 и \vec{S} — направляющие косинусы падающего и отраженного лучей соответственно.

Снова левую и правую части каждого из этих уравнений умножим на a^* , b^* , c^* соответственно и все их сложим:

$$\vec{a}^* \left(a \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) + \vec{b}^* \left(b \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) + \vec{c}^* \left(c \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = \\ = h \vec{a}^* + \kappa \vec{b}^* + l \vec{c}^* = \vec{H}.$$

Сравнивая это выражение с доказанным тождеством (1.29), убеждаемся, что

$$\vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}. \quad (1.31)$$

Это уравнение называют *интерференционным уравнением трехмерной решетки*. Оно полностью определяет положение интерференционных лучей и содержит как уравнение Лауэ, так и уравнение Вульфа — Брэгга. Используя интерференционное уравнение, можно чрезвычайно просто путем геометрического построения обратной решетки и сферы отражения (сферы Эвальда) определять направление интерференционных лучей.

Покажем это на примере двумерной решетки. Допустим, что на двумерную решетку с известными параметрами a , b и углом между ними γ в направлении \vec{S}_0 падает плоская монохроматическая волна длиной λ . Определив по формулам (1.14) и (1.21) параметры обратной решетки a^* , b^* и γ^* , построим ее на бумаге в масштабе $1/\lambda$. Выберем произвольный узел A обратной решетки (рис. 1.49). Из узла A в направлении, обратном

направлению \vec{S}_0 , отложим отрезок $1/\lambda$ (в масштабе $1/\lambda$) до точки O . Из этой точки, как из центра, описываем окружность Эвальда радиусом $1/\lambda$. Заметим, что точка O не обязательно попадает в какой-либо узел решетки.

Все узлы обратной решетки, которые попадут на окружность, находятся в отражающем положении, поскольку для каждого

такого узла три вектора \vec{S}_0/λ , \vec{S}/λ и \vec{H} , замыкающий два первых, удовлетворяют интерференционному уравнению (1.31). В трех измерениях вместо окружности вокруг точки O описывается сфера того же радиуса $1/\lambda$, и ее на-

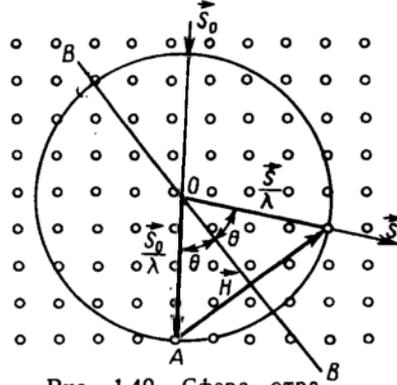


Рис. 1.49. Сфера отражения во взаимодействии с обратной решеткой. BB' — след плоскости (hkl) , вектор \vec{H} ей перпендикулярен; θ — брэгговский угол отражения

зывают сферой отражения, или сферой Эвальда.

Выше говорилось о том, что интерференционное уравнение (1.31) включает в себя также и условие Вульфа — Брэгга. Покажем это. Пусть сфера проходит через узел С (рис. 1.49).

Вектор \vec{OC} определяет направление интерференционного луча, а \vec{OA} — падающего, при этом $|\vec{OC}| = |\vec{OA}| = 1/\lambda$, $|\vec{AD}| = = AC/2 = n/2d$, так как $H = 1/d$. Из ΔAOD получим $\sin \theta = = n\lambda/2d$, отсюда $n\lambda = 2d \sin \theta$, т. е. действительно условие Вульфа — Брэгга выполняется для узла, попавшего на сферу отражения.

Обычно при рассмотрении волновых процессов в периодических структурах условие Вульфа — Брэгга используют в векторной форме применительно к пространству волновых чисел.

Волновой вектор $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$. Если векторы \vec{S}_0/λ , \vec{S}/λ и \vec{H} умножить на 2π , то, как легко видеть из рис. 1.49,

$$2(\vec{k} \cdot \vec{G}) + G^2 = 0, \quad (1.32)$$

где $\vec{G} = 2\pi\vec{H} = 2\pi(h\vec{a}^* + \kappa\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$. Соотношение (1.32) эквивалентно формуле Вульфа — Брэгга (1.26).

Итак, приведенное выше геометрическое построение позволяет определить направление интерференционных лучей и индексы узлов обратной решетки, которые находятся в отражающем положении, а следовательно, и индексы (hkl) прямой решетки, поскольку каждый узел $[[hkl]]^*$ обратной решетки соответствует семейству параллельных плоскостей (hkl) прямой решетки.

Распределение электронной плотности для кристалла [см. (1.25)] можно построить, если кроме индексов интерференции известны знаки и значения структурных амплитуд F_{hkl} . Структурные амплитуды связаны с интенсивностью дифракционных рефлексов, которая определяется экспериментально из рентгенограммы.

Интенсивность рефлексов при рентгеновской дифракции на практике определяется с достаточной степенью точности количественно. На интенсивность рефлексов влияет ряд факторов,

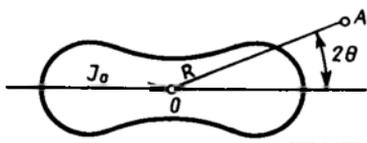


Рис. 1.50 Диаграмма направленности рассеянного рентгеновского излучения. Картина имеет симметрию тела вращения вокруг направления падающего луча (волна не поляризована)

вклад которых можно оценить теоретически. Рассмотрим эти факторы последовательно. Для количественной оценки взаимодействия рентгеновского излучения с кристаллом воспользуемся результатами классической электродинамики. Квантовые эффекты, хотя и играют определенную роль, однако, как правило, участвуют в создании лишь некоге-

рентного рассеяния (рассеяния с изменением длины волны), которое вносит вклад в фон рентгенограммы.

Рассеяние рентгеновских лучей электронами. Пусть на электрон, находящийся в точке O (рис. 1.50), падает плоская монохроматическая волна рентгеновского излучения интенсивности J_0 . Электрическое поле волны приводит электрон в колебание с частотой самой волны. Колеблющийся электрон представляет собой диполь с переменным электрическим моментом и создает, в свою очередь, переменное электромагнитное поле. Интенсивность этого поля и есть интенсивность излучения, рассеянного электроном. Из электродинамики известно, что для рентгеновского луча, рассеиваемого электроном под углом 2θ к падающему лучу в точке A , находящейся на расстоянии R от электрона, интенсивность

$$J_e = J_0 \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (1.33)$$

где e — заряд; m — масса электрона; c — скорость света. Величина $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ в рентгеноструктурном анализе получила название *поляризационного фактора Томсона*, который для каждого рефлекса может быть легко найден по брэгговскому углу отражения θ .

Рассеяние рентгеновских лучей атомом. Атомный фактор. Ясно, что интенсивность рентгеновских отражений должна быть пропорциональна рассеивающей способности атома в кристаллической решетке. Рентгеновские лучи — электромагнитные волны — рассеиваются электронными оболочками атомов. Падающая на атом плоская монохроматическая волна возбуждает в каждом его элементе объема dv элементарную вторичную волну. Амплитуда этой рассеянной волны, естественно, пропорциональна рассеивающей способности данного элемента объема, которая, в свою очередь, пропорциональна $U(r)dv$, где $U(r)$ — выражаемая в электронах на m^3 функция распределения электронов вдоль радиуса r , отсчитываемого от центра покоящегося атома со сферически симметричным распределением в нем электронной плотности, простирающимся от 0 до ∞ . Расчеты, проведенные в предположении о сферической симметрии атома, т. е. о сферической симметрии функции $U(r)$, приводят к выражению для амплитуды суммарной волны, рассеиваемой атомом:

$$A \int_0^{\infty} 4\pi r^2 U(r) \frac{\sin[(4\pi r \sin \theta)/\lambda]}{(4\pi r \sin \theta)/\lambda} dr.$$

Здесь A — амплитуда волны, рассеянной одним электроном. Число, показывающее, во сколько раз эта амплитуда больше амплитуды волны, рассеиваемой электроном, при тех же условиях, т. е. под тем же углом и для той же длины волны, есть f — *атомный фактор рассеяния* атома некоторого элемента с радиальной функцией распределения $U(r)$:

$$f = \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 U(r) \frac{\sin[(4 \pi r \sin \theta)/\lambda]}{(4 \pi r \sin \theta)/\lambda} dr = f \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right). \quad (1.34)$$

Так как это выражение получено в предположении о сферической симметрии электронного распределения, то значение f не зависит от ориентации и рассеяние является функцией скалярного аргумента атома $f=f[\sin \theta/\lambda]$. Подобное допущение хорошо передает особенности электронного распределения свободного атома.

Если $U(r)$ известна, значит, f для различных $(\sin \theta)/\lambda = 1/2 d$ поддается графическому интегрированию.

При малых $(\sin \theta)/\lambda$ отношение синуса к аргументу близко к единице и $f = \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 U(r) dr = Z$, где Z — число электронов в атоме (атомный номер элемента).

Таким образом, атомный фактор есть функция аргумента $(\sin \theta)/\lambda$, вид этой функции определяется радиальным распределением электронов в сферически симметричном атоме. На рис. 1.51 приведена типичная кривая зависимости атомного фактора от $(\sin \theta)/\lambda$ для атома фосфора.

Значения f при различных $(\sin \theta)/\lambda$ для каждого атома таблицы Д. И. Менделеева можно найти в книге «Интернациональные таблицы по рентгеновской кристаллографии» (Бирмингем, 1952—1962).

Рассеяние элементарной ячейкой. Структурный фактор. Нами уже рассмотрены взаимные ограничения на возможные отражения рентгеновских лучей кристаллом, накладываемые повторениями по закону решетки, которые привели к ограничениям, выражаемым уравнениями Лауэ. Эти ограничения имеют чисто геометрический характер. Если элементарные ячейки двух каких-либо различных веществ подобны по форме и тождественны по размерам, то геометрическое расположение рефлексов на рентгенограммах всегда совершенно одинаково, безразлично от того, содержит ли

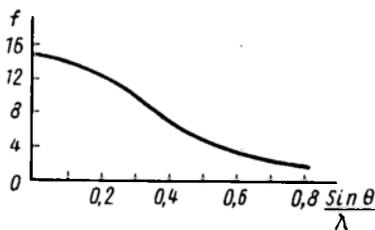


Рис. 1.51. Зависимость атомного фактора f от $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)$ для атома фосфора

ячейка всего один, два или весьма большое число атомов. В качестве примера можно привести три кристалла: металлический α -Mn, силикат содалит $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ и комплексная соль $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ имеют одинаковые кубические ячейки с параметром $a = 0,89$ нм, и потому расположение рефлексов на рентгенограммах от этих кристаллов геометрически одинаково, хотя

в ячейке α -Mn находится 58 атомов одного сорта, в ячейке содалита — 46 атомов пяти сортов и в ячейке комплексной соли — 98 атомов четырех сортов.

Если элементарные ячейки подобны по форме, но имеют разные размеры, то геометрическое расположение на соответствующих рентгенограммах отличается лишь масштабом; примером могут служить ячейки в структурах α -железа и граната $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$, которые подобны по форме, но имеют разные параметры (параметр ячейки α -железа равен 0,286 нм, а параметр ячейки граната — 1,144 нм). В ячейке α -железа всего два одинаковых атома, в ячейке же граната 160 атомов разных сортов.

Материальному различию приведенных структур отвечает резкое различие интенсивностей геометрически тождественных рефлексов; интенсивности части рефлексов равны нулю, т. е. такие рефлексы просто отсутствуют на одной или двух рентгенограммах, хотя налицо на третьей (речь идет о трех веществах с подобными ячейками и тождественными размерами).

Указанное отличие в интенсивностях геометрически тождественных рефлексов обусловлено различием рассеивающих способностей атомов, входящих в элементарную ячейку, ядра которых имеют разные заряды Z .

Учет этого отличия производится с помощью введения в формулу для интенсивности отраженных от кристалла лучей так называемого *структурного фактора* F^2_{hkl} , равного квадрату структурной амплитуды F_{hkl} . *Структурная амплитуда* — величина, характеризующая рассеяние элементарной ячейкой, выраженное в электронных единицах, т. е. отнесенное к рассеянию электрона в тех же условиях (то же θ и λ). Если, например, говорят, что рассеяние элементарной ячейки в направлении, определяемом индексами hkl , равно 20, то это значит, что таким же под углом рассеяния 2θ было бы рассеяние 20 электронов, действующих в фазе. Таким образом, амплитуда волны, рассеянной одной элементарной ячейкой кристалла, равна AF_{hkl} , где A — амплитуда волны, рассеянной электроном.

Каждому отражению hkl соответствует своя структурная амплитуда F_{hkl} .

Так как излучение, рассеянное всей элементарной ячейкой, является суперпозицией всех отдельных лучей, полученных при рассеянии на атомах, входящих в ячейку, то выражение для структурной амплитуды имеет вид

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (1.35)$$

где x_j, y_j, z_j — координаты j -го базисного атома в ячейке, f_j — атомный рассеивающий фактор j -го атома, N — число базисных атомов.

На структурном факторе (амплитуде) чрезвычайно сильно сказываются кристаллографические особенности кристаллической структуры: ее элементы симметрии, тип решетки, пространственная группа симметрии. Рассмотрим примеры. Если решетка объемно-центрированная, то каждому атому в точке с координатами x_j, y_j, z_j соответствует атом с координатами $x_j + 1/2, y_j + 1/2, z_j + 1/2$. В выражении для структурной амплитуды [после преобразования (1.35) по формуле Эйлера] возникнут две пары членов:

$$\cos 2\pi(h x_j + \kappa y_j + l z_j) + \cos 2\pi\left(h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + \kappa + l}{2}\right),$$

$$\sin 2\pi(h x_j + \kappa y_j + l z_j) + \sin 2\pi\left(h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + \kappa + l}{2}\right).$$

При четной $(h + \kappa + l)$ вторые члены каждой пары лишь повторяют их первые члены и структурная амплитуда для рефлексов с четной суммой индексов отлична от 0. При нечетной сумме $(h + \kappa + l)$ дополнительные слагаемые $(h + \kappa + l)/2$ изменяют фазу на 180° , т. е., сохраняя модуль обоих вторых слагаемых, меняют их знак. Каждая пара сумм становится равной нулю, и вместе с тем равна нулю и вся амплитуда. *Все отражения hkl с нечетной суммой индексов для структуры с объемно-центрированной решеткой гаснут (интегральный закон погашения).*

Если решетка (всесторонне) гранецентрирована, то одновременно с атомом в точке $x_j y_j z_j$ имеются и атомы в точках $(x_j, y_j + 1/2, z_j + 1/2)$, $(x_j + 1/2, y_j, z_j + 1/2)$, $(x_j + 1/2, y_j + 1/2, z_j)$. В выражении структурного фактора появляются суммы косинусов

$$\cos 2\pi(h x_j + \kappa y_j + l z_j) + \cos 2\pi\left(h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{\kappa + l}{2}\right) +$$

$$+ \cos 2\pi\left(h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + l}{2}\right) +$$

$$+ \cos 2\pi\left(h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + \kappa}{2}\right)$$

и суммы синусов

$$\sin 2\pi(h x_j + \kappa y_j + l z_j) + \sin 2\pi\left(h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{\kappa + l}{2}\right) +$$

$$+ \sin 2\pi\left(h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + l}{2}\right) +$$

$$+ \sin 2\pi\left(h x_j + \kappa y_j + l z_j + \frac{h + \kappa}{2}\right).$$

Легко видеть, что, если все $(h+k)$, $(h+l)$ и $(k+l)$ — четные, то все слагаемые каждой четверки равны по модулю и знаку, и это имеет место тогда, когда h , k , l либо все одновременно четные, либо все одновременно нечетные. Если индексы смешанные (т. е. одни из них нечетные, а другие четные либо наоборот), то в этих случаях в каждой четверке одна пара членов уничтожает вторую пару и структурная амплитуда равна нулю. Таким образом, в *гранецентрированных решетках гаснут все отражения hkl со смешанными индексами*. Используя аналогичные рассуждения, можно вывести правило погасания для любой кристаллической решетки. Формулы F_{hkl} и правила погасания для каждой пространственной федоровской группы симметрии приведены в известных таблицах Лонсдейл*.

Температурный фактор. Вывод выражения для атомного фактора был произведен нами для покоящегося атома со сферически симметричным распределением электронной плотности. В реальном кристалле атомы (а значит, и электроны вместе с атомами) совершают хаотические тепловые колебания около положений равновесия и между атомами имеет место определенный тип химической связи. Естественно, что тепловое движение оказывает влияние на значение рассеивающей способности атома, а следовательно, и на интенсивность рефлексов.

Если принять, что расстояния между центрами масс атомов, участвующих в тепловом движении, распределены по закону Гаусса, то математический расчет для атомной амплитуды рассеяния f_T колеблющегося атома приводит к следующему результату:

$$f_T \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = f \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) e^{-M}, \quad (1.36)$$

где $f \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ — атомная амплитуда рассеяния для сферически симметричного атома без учета тепловых колебаний; e^{-M} — температурный фактор; $M = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle (\sin^2 \theta) \lambda^2 = B (\sin^2 \theta) \lambda^2$. Величина $\langle u^2 \rangle$ — среднее квадратическое смещение атома из положения равновесия, которое возрастает с увеличением температуры, а это значит, что при больших температурах интенсивности отраженных лучей быстро падают с увеличением угла θ . Выражение (1.36) описывает основную хаотическую часть теплового движения атомов в твердом теле. Другая часть обусловлена наличием химической связи между атомами (атомы в твердом теле связаны между собой как бы пружинками) и представляет собой тепловые колебания решетки в целом. Рассеяние, связанное с этими колебаниями, называют диффузным. Интенсивность максимумов диффузного рассеяния во мно-

* Lonsdale K. Simplified structure Factor tables for 230 Space Groups of Mathematical Crystallography. London, 1936.

го раз меньше интенсивности основных дифракционных максимумов и сами диффузные максимумы более размыты.

Фактор поглощения. Рентгеновское излучение, рассеянное кристаллом, значительно поглощается в нем, при этом поглощение зависит от угла рассеяния θ , плотности вещества ρ и линейного коэффициента рассеяния μ . При расчете интенсивности это поглощение учитывают, вводя в формулу для интенсивности *множитель (фактор) поглощения* $\Phi = \Phi(\theta, \mu, \rho)$. Множитель поглощения зависит от геометрии кристалла.

В курсах по рентгеноструктурному анализу проводят расчетные формулы множителя поглощения для различной геометрии кристалла. На практике размеры исследуемых образцов выбирают такими, чтобы поглощение было минимальным. Обычно полагают $\Phi = 1$.

Фактор повторяемости. При получении рентгенограмм от поликристаллических образцов интенсивность дифракционных линий также зависит от вероятности нахождения кристаллитов в отражающем положении. Эта вероятность, в свою очередь, зависит от числа эквивалентных плоскостей $\{hkl\}$, для которых d_{hkl} имеют одинаковые значения. Число эквивалентных плоскостей p , называемое *множителем (фактором) повторяемости*, зависит от симметрии кристалла. Так, для кубического кристалла p имеет следующие значения: 48 для плоскостей типа $\{hkl\}$, 24 — для $\{hk0\}$ и для $\{hhl\}$, 12 — для $\{110\}$, 8 — для $\{111\}$ и 6 — для $\{100\}$.

Множитель Лорентца. В начале главы мы говорили о том, что реальные кристаллы являются мозаичными, т. е. состоят из блоков, повернутых друг относительно друга на малые углы. По этой причине мозаичный кристалл отражает не только под брэгговским углом, но и в некотором угловом интервале $(\theta - \delta, \theta + \delta)$. Кривая интенсивности I для каждого интерференционного луча в зависимости от угла отражения θ имеет вид гауссовой кривой (рис. 1.52). Такое отступление от формулы Вульфа — Брэгга объясняется конечностью размеров

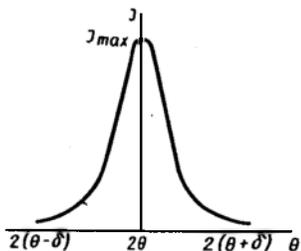


Рис. 1.52. Распределение интенсивности отраженного пучка под брэгговским углом 2θ

кристалла, а также отклонением от монохроматичности и параллельности первичного пучка. Поэтому интенсивность отражения лучей при ориентации кристалла точно под углом Вульфа — Брэгга не характеризует полностью его отражательной способности. Для учета влияния на интенсивность отраженных лучей мозаичности кристалла, а также геометрии съемки в формулу интенсивности вводят множитель Лорентца $L(\theta)$. Для монокристаллов $L(\theta) = 1/\sin^2 \theta$, а для поликристаллов $L(\theta) = 1/\sin^2 \theta \cos \theta$.

С учетом всех выше рассмотренных факторов формулы интегральной интенсивности дифракционных максимумов для малых или мозаичных кристаллов имеют вид:

$$J = J_0 \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin \theta} e^{-M} \Phi(\theta, \mu, \rho) F_{hkl}^2 \quad (\text{монокристалл}), \quad (1.37)$$

$$J = J_0 \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \rho e^{-M} \Phi(\theta, \mu, \rho) F_{hkl}^2 \quad (\text{поликристалл}). \quad (1.38)$$

Брэгговские углы отражения и относительная интенсивность J каждого интерференционного максимума определяются экспериментально из рентгенограммы, тогда из (1.37) и (1.38) легко вычисляются относительные значения F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sqrt{J/B}, \quad (1.39)$$

где B — выражение, стоящее перед F_{hkl}^2 в (1.37) и (1.38).

Для того, чтобы построить распределение электронной плотности $\rho(x, y, z)$ [формула (1.25)] для кристалла с центром симметрии, необходимо знать не только индексы интерференции и значения F_{hkl} , но и знаки структурных амплитуд. Для решения этой задачи в рентгеноструктурном анализе разработаны специальные методы. Так, в случае кристаллов с низкой симметрией, как правило, относящихся к моноклинной сингонии, существуют прямые методы определения знаков структурных амплитуд (например, метод неравенства Харкера — Каспера в сочетании с методом статистических равенств Захариассена).

На этих методах мы останавливаться не будем, поскольку они носят сугубо специальный характер. Будем считать, что мы умеем определять знаки структурных амплитуд.

Обычно для определения координат центров масс атомов в элементарной ячейке строят не распределения электронной плотности $\rho(x, y, z)$, а проекции электронной плотности на грани элементарной ячейки. Так, например, формула проекции электронной плотности на грань ab (оси xy) имеет вид

$$\sigma(x, y) = \frac{1}{S_{xy}} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F_{hk0} \cos 2\pi(hx + ky), \quad (1.40)$$

где S_{xy} — площадь грани элементарной ячейки с параметрами a и b .

Если известны величины F_{hk0} и их знаки для каждого рефлекса с индексами $(hk0)$ и заданы переменные x и y , на ЭВМ можно подсчитать значения $\sigma(x, y)$. Далее на бумаге строят распределение $\sigma(x, y)$ в изогипсах (линии равной электронной плотности). На рис. 1.53 приведен пример такой проекции. Максимумы функции $\sigma(x, y)$ соответствуют координатам x и y центров масс атомов в ячейке. Для определения третьей коор-

динаты z необходимо построить вторую проекцию электронной плотности, например,

$$\sigma(x, z) = \frac{1}{S_{xz}} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F h 0 l \cos 2\pi(hx + lz). \quad (1.41)$$

Таким образом, для определения координат атомов x, y, z достаточно построить две проекции электронной плотности.

Экспериментальные методы получения рентгенограмм. Атомную структуру монокристалла обычно исследуют следующим образом:

- 1) определяют симметрию и ищут оси элементарной ячейки;
- 2) определяют размеры элементарной ячейки и трансляционную группу симметрии или ячейку Бравэ;
- 3) определяют федоровскую пространственную группу симметрии;
- 4) определяют интенсивности интерференционных максимумов;
- 5) строят синтез электронной плотности.

Для решения каждой из этих задач большей частью пригоден какой-либо один из методов, к описанию которых мы сейчас и переходим.

Так, для решения задачи определения симметрии и поиска осей у плохо образованного кристалла используют метод Лауэ, для решения второй задачи — метод вращения или качания кристалла. Третью и четвертую задачи решают методами качания и рентгеногонометра.

Существующие методы рентгено съемки монокристаллов могут быть классифицированы следующим образом:

- 1) «белый» луч (непрерывный спектр излучения, начиная с некоторой λ_{\min}), неподвижный кристалл, неподвижная фоточувствительная плоская пленка — метод Лауэ;

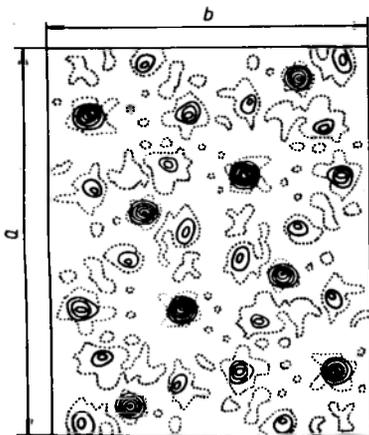


Рис. 1.53. Проекция электронной плотности $\sigma(x, y)$ для кристалла гердерита CaBePO_4F

- 2) монохроматический луч, вращающийся кристалл, неподвижная пленка — метод вращения и качания;

- 3) монохроматический луч, вращающийся кристалл, движущаяся вдоль оси вращения пленка — методы рентгеногонометра.

При съемке рентгенограмм от поликристаллов всегда используют монохроматическое излучение. Образец неподвижен.

Метод Лауэ. Пусть на неподвижный кристалл (рис. 1.54)

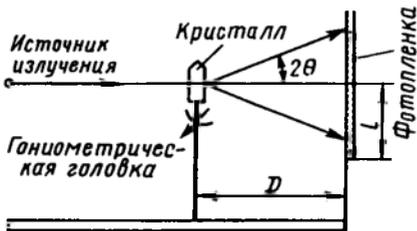


Рис. 1.54. Схема метода Лауэ

падает пучок рентгеновского излучения, содержащего все длины волн — от λ_{\min} до некоторого λ .

Для того, чтобы понять характер и происхождение лауэграммы (рис. 1.55), обратимся к трактовке интерференции с помощью обратной решетки и сферы Эвальда. Если на кристалл падает спектр, содержащий длины волн от λ_{\min} до λ , то это означает, что имеется непрерывный ряд сфер Эвальда с радиусами от $1/\lambda_{\min}$ до $1/\lambda$ (рис. 1.56).

Все те узлы обратной решетки, которые попали в область между граничными сферами (на рис. 1.56 заштрихованная область), находятся в отражающем положении, поскольку для них выполняется условие Вульфа — Брэгга — $n\lambda = 2d \sin \theta$. Как можно видеть из рис. 1.56, в случае, если направление первичного пучка совпадает с одной из осей симметрии кристалла или лежит в плоскости симметрии, то такую же симметрию имеет и дифракционная картина, образованная лучами, которые испытали брэгговское отражение. Поэтому, ориентируя кристалл определенным образом относительно первичного пучка, всегда можно найти нужные направления, в частности направления, необходимые для выявления осей элементарной ячейки (см. табл. 1.1).

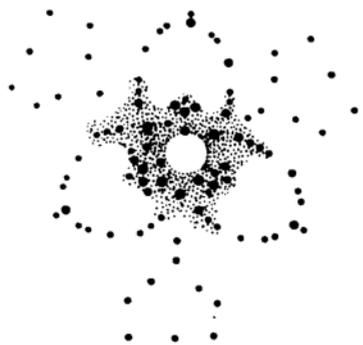


Рис. 1.55. Типичная лауэграмма

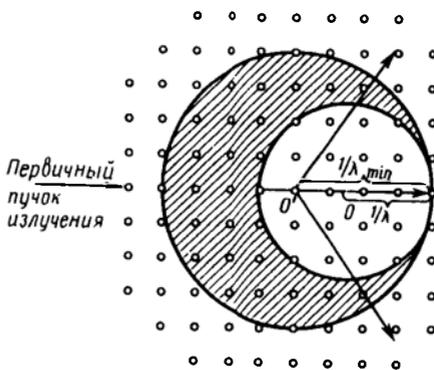


Рис. 1.56. Схема метода Лауэ в пространстве обратной решетки. Кружочки — узлы обратной решетки

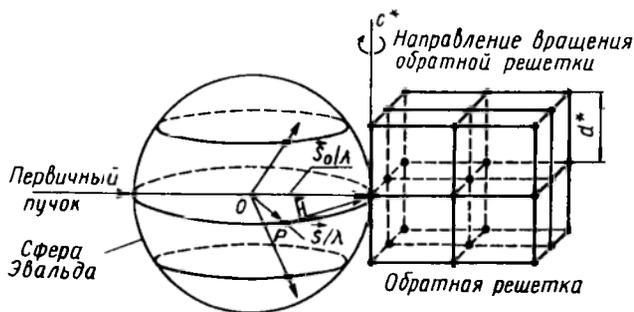


Рис. 1.57. Схема метода вращения в пространстве обратной решетки

Метод вращения кристалла. Используют монохроматическое излучение определенной длины волны λ . Кристалл вращают вокруг оси, направление которой найдено методом Лауэ. С помощью сферы Эвальда и обратной решетки легко объяснить получающуюся дифракционную картину (рис. 1.57). Пусть обратная решетка вращается, а сфера Эвальда неподвижна. В момент, когда какой-либо узел обратной решетки касается поверхности сферы Эвальда, для него выполняется интерференционное уравнение $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda = \vec{H}$, и в направлении, например, OP происходит отражение.

Если вокруг вращающегося кристалла поместить фотопленку (кассета — цилиндр, вдоль оси которого помещен вращающийся кристалл), то все дифракционные рефлексy, как видно из рис. 1.57 и 1.58, расположатся на слоевых линиях. Слоевую линию, соответствующую большому кругу сферы отражения, в плоскости которого лежит первичный пучок, называют *нулевой*. Индексы интерференции рефлексов, попавших на эту ли-

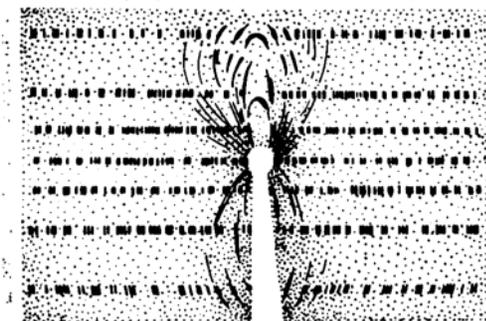


Рис. 1.58. Типичная рентгенограмма, полученная при вращении кристалла вокруг оси c

нию, если вращение кристалла происходило вокруг оси c , будут типа $hk0$, вокруг оси $b—h0l$, а вокруг $a—0kl$. Следующая, верхняя, за нулевой — первая слоевая линия, все отражения лежат в плоскости малого круга. Индексы интерференции на этой линии при вращении вокруг оси c будут $hk1$, т. е. $l=1$, для всех рефлексов нижние слоевые линии имеют рефлексы типа $hk\bar{1}$, $hk\bar{2}$ и т. д.

Пользуясь такой рентгенограммой, легко определить *период идентичности (параметр решетки) вдоль оси вращения*. В нашем случае вдоль оси c :

$$c=1/d^*=n\lambda\sqrt{1+(R/l_n)^2}, \quad (1.42)$$

где R — радиус цилиндрической кассеты; l_n — расстояние между нулевой слоевой линией и, например, первой слоевой линией, измеренное прямо из рентгенограммы.

По рентгенограммам, полученным при вращении кристалла вокруг осей a и b , определяют параметры элементарной ячейки a и b .

Для установления трансляционной группы симметрии или ячейки Бравэ необходимо дополнительно снять рентгенограммы, вращая кристалл вокруг телесной диагонали элементарной ячейки и вокруг диагоналей граней ячейки, чтобы установить наличие или отсутствие ее центрированности. Зная параметры ячейки, мы можем определить ее объем $V_{яч}$, а затем при известной химической формуле кристалла и его плотности ρ — число формульных единиц N , входящих в элементарную ячейку, а тем самым и число атомов, координаты которых подлежат определению.

В качестве примера рассмотрим кристалл гердерит, его химическая формула $CaBePO_4F$, плотность вещества $\rho=3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. В ячейке объемом $V_{яч}=3,62 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ число молекул $CaBePO_4F$ равно:

$$N=\rho V_{яч}/m_p M=4, \quad (1.43)$$

где $m_p=1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ — масса покоя протона, $M=163$ — относительная молекулярная масса.

Таким образом, в ячейку входят четыре молекулы $CaBePO_4F$, а это значит, что мы должны определить три координаты x , y , z для 4 Ca, 4 Be, 4 F и 16 O, всего необходимо определить $3 \times 4 \text{ Ca} + 3 \times 4 \text{ Be} + 3 \times 4 \text{ F} + 3 \times 16 \text{ O} = 96$ координат.

Метод рентгеновского гониометра. Рентгенограмма вращения не всегда позволяет получить полную информацию об интерференционной картине. Дело в том, что в некоторых случаях при исследовании методом вращения вследствие симметрии кристалла в одно и то же место фотопленки попадает несколько интерференционных лучей. Этому недостатка лишен метод рент-

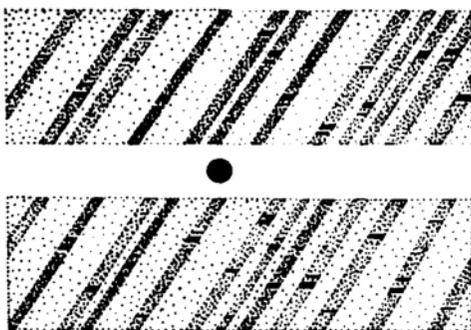


Рис. 1.59. Типичная рентгенограмма. Развертка нулевой слоевой линии при вращении кристалла вокруг оси c

картину, а с помощью определенного приспособления вырезают одну какую-нибудь слоевую линию, чаще всего нулевую (рис. 1.59). При таком методе съемки каждый интерференционный рефлекс попадает в определенное место на пленке и наложения рефлексов не происходит. С помощью такой развертки, используя сферу отражения, определяют индексы интерференции и по ним устанавливают законы погасания (см. выше). Затем по таблицам определяют федоровскую пространственную группу симметрии, т. е. полный набор элементов симметрии, присущий данной пространственной решетке, знание которого в дальнейшем облегчает расчеты проекций электронной плотности. Далее определяют интенсивности каждого рефлекса, по ним — значения структурных амплитуд и строят проекции электронной плотности.

Метод порошка (метод Дебая — Шеррера). Для исследо-

вания структуры поликристаллов используют монохроматическое излучение длины волны λ . Съемку рентгенограмм производят либо на плоскую фотопленку, как в методе Лауэ (рис. 1.54), либо на пленку, расположенную на внутренней поверхности цилиндрической камеры, в центре которой установлен образец. В качестве исследуемых образцов используют или цилиндрические столбики спрессованных порошков, или кусочки проволоки. На рис. 1.60 и 1.61 приведены примеры рентгенограмм, полученных методом Дебая — Шеррера.

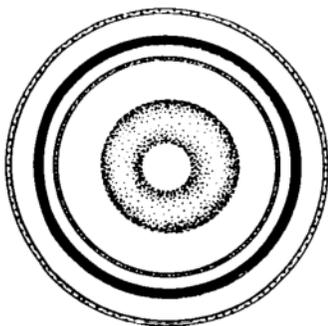


Рис. 1.60. Рентгенограмма, полученная при съемке на плоскую пленку

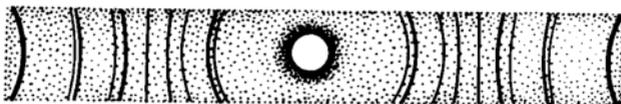


Рис. 1.61. Рентгенограмма, полученная при съемке в цилиндрической камере

Происхождение и характер дебаграммы легко понять, если описание рентгеновской интерференции проводить с помощью обратной решетки и сферы Эвальда. Поликристаллы представляют собой скопления беспорядочно ориентированных мелких кристалликов. Поэтому в обратном пространстве поликристалл можно представить в виде набора концентрических сфер, радиусы которых равны обратным значениям межплоскостных расстояний $1/d_{hkl}$ (рис. 1.62). На такую связку обратных векторов $1/d_{hkl}$ с центром в начальной точке А направим монохроматический пучок рентгеновских лучей. Из точки А в направлении,

обратном \vec{S}_0 , отложим величину $1/\lambda$ до точки О. Из последней как из центра проведем сферу радиусом $1/\lambda$. Если теперь во все точки пересечения сферы Эвальда с концентрическими сферами (точки А, В, С, А', В', С', D', рис. 1.62) провести радиусы $1/\lambda$, то только для этих направлений, если их считать направлениями отраженного луча (направление \vec{S}/λ составляет угол 2θ с направлением \vec{S}_0/λ), выполняется интерференционное уравнение (1.31), а следовательно, и условие Вульфа—Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$. Как видно из рис. 1.62, все такие отражения лежат на поверхностях конусов с общей вершиной в точке О и раствором, равным 4θ , ось которых совпадает с направлением первичного луча.

При съемке в цилиндрической камере конусы отраженных лучей пересекаются с цилиндром, в результате дифракционные линии располагаются симметричными дужками, как показано

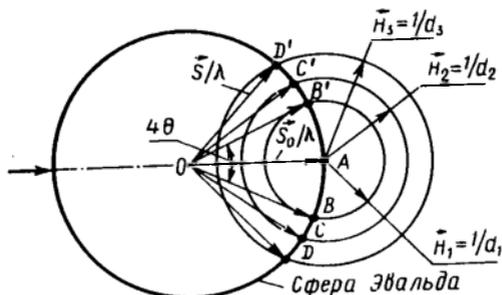


Рис. 1.62. Построение сферы Эвальда для метода порошков ($\vec{H}_1, \vec{H}_2, \vec{H}_3$ — векторы обратной решетки, соответствующие радиусам $1/d_{hkl}$)

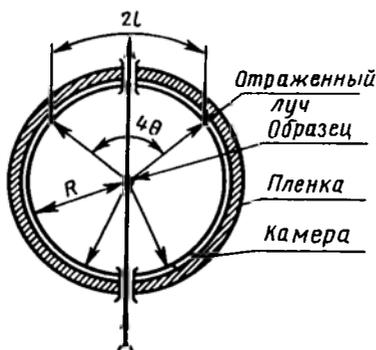


Рис. 1.63. Схема съемки рентгенограммы от поликристаллического образца в цилиндрической камере, R — радиус камеры

на рис. 1.61. С помощью рис. 1.63 установим связь между расстояниями $2l$ и брэгговскими углами отражения 2θ :

$$2l = 2\theta (2\pi R/180), \quad (1.44)$$

где l — выражается в см, а θ — в град.

В случае съемки на плоскую пленку связь между θ и радиусом дебаевского кольца (см. рис. 1.54) имеет вид,

$$\operatorname{tg} 2\theta = l/D, \quad (1.45)$$

где D — расстояние от образца до пленки.

1.9. СИММЕТРИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Исследование физических свойств кристаллов привело ученых к заключению о том, что в группы симметрии (точечные, пространственные) кристалла как однородной непрерывной среды может входить, кроме уже известных нам элементов симметрии, также и новый характерный элемент симметрии — ось симметрии бесконечного порядка, которая имеет обозначение ∞ . Примерами фигур, обладающих осями бесконечного порядка, могут служить любые тела вращения — конус, цилиндр, шар. Фигура, имеющая ось симметрии бесконечного порядка, совмещается сама с собой при повороте ее вокруг такой оси на любой угол. Точечные группы симметрии таких фигур называются *предельными, или группами Кюри*. Смысл слова «предельный» ясен из того, что тела вращения могут рассматриваться как фигуры, получающиеся в результате увеличения числа граней многогранников (пирамиды, призмы, додекаэдра), которое в пределе будет равно бесконечности. П. Кюри показал, что не только кристаллы, но и физические явления, поля, воздействия могут иметь симметрию, которая описывается семью предельными точечными группами (см. рис. 1.64):

1) группа ∞ содержит только одну ось симметрии бесконечного порядка. Такой симметрией обладает вращающийся конус. Существуют две модификации вращающегося конуса: с правым и левым вращением; обе модификации имеют одинаковую симметрию, т. е. принадлежат к одной группе. Такие фигуры, как мы видели выше, энантиоморфны. Ось вращающегося конуса

полярна — ее концы кристаллографически различны и не могут быть совмещены друг с другом с помощью элементов симметрии;

2) невращающийся конус имеет симметрию ∞mm , в нем есть одна ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число продольных плоскостей симметрии, пересекающихся между собой по оси конуса. Ось симметрии полярна. Полярные направления обычно изображают одноконечной прямой стрелкой, например, однородное электрическое поле имеет как раз симметрию ∞mm и вектор напряженности поля E изображается такой стрелкой;

3) группа ∞/m . Такую симметрию имеет вращающийся цилиндр; в нем есть одна ось бесконечного порядка, совпадающая с геометрической осью цилиндра, одна поперечная плоскость симметрии m и центр симметрии. Ось вращающегося цилиндра неполярна. Обычно эту группу называют аксиальной. Выше мы видели, что электрические силовые линии полярны, магнитные — аксиальны (вращательны). Вращательные направления обычно изображают отрезком прямой и обтекающей ее стрелкой. Симметрией ∞/m обладают поле постоянного магнита и магнитное поле прямолинейного тока;

4) группа симметрии $\infty 22$. Такую симметрию имеет скрученный цилиндр (правый и левый), в котором имеется одна ось бесконечного порядка вдоль оси цилиндра и бесконечное число осей второго порядка, перпендикулярных оси цилиндра. Ось неполярна, т. к. оба ее конца совмещаются друг с другом поворотом вокруг осей второго порядка. Такие оси называются крутильными, или биаксиальными. На рисунках ось изображается отрезком прямой и двумя обтекающими стрелками. Фигуры с крутильными направлениями имеют две энантиоморфные модификации. Симметрия, соответствующая группе $\infty 22$, характерна для удельного вращения плоскости поляризации в анизотропной среде;

5) группа ∞/mmm . Фигурой, обладающей такой симметрией, является неподвижный цилиндр. В нем есть одна ось бесконечного порядка, совпадающая с геометрической осью цилиндра, одна поперечная плоскость m , бесконечное число продольных плоскостей симметрии m , бесконечное число осей второго порядка, перпендикулярных оси цилиндра, и центр симметрии. Ось бесконечного порядка в этой группе обозначается двухконечной стрелкой;

6) группа $\infty/\infty mm$. Описывает симметрию обычного шара, у которого имеется бесконечное число осей бесконечного поряд-

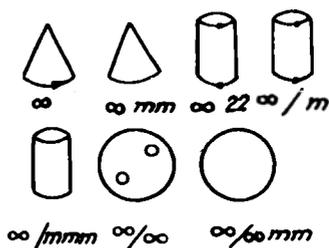


Рис. 1.64. Примеры конечных фигур, обладающих предельной симметрией

ка и плоскостей симметрии m , пересекающихся в центре шара, совпадающем с центром симметрии;

7) группа ∞/∞ описывает симметрию шара, радиусы которого вращаются в одну сторону (если смотреть со стороны поверхности шара). Такой шар не имеет плоскостей симметрии, но имеет множество осей бесконечного порядка. Шар с симметрией ∞/∞ может иметь две энантиоморфных модификации — правую и левую.

С учетом этих семи групп получается всего 39 точечных групп симметрии, при этом 32 группы симметрии кристаллических многогранников являются подгруппами предельных групп. Поскольку от симметрии среды, в которой происходят физические явления, зависит весь ход явления, то при изучении физических свойств кристаллов важно установить, какой предельной группе подчинена данная группа симметрии кристалла, т. е. в какую предельную группу входят целиком все элементы симметрии кристаллической среды. Каждой предельной группе соответствует определенное число групп симметрии кристалла. Возьмем для примера предельную группу ∞mm , состоящую из одной оси бесконечного порядка и множества продольных плоскостей m . Ось бесконечного порядка содержит повороты на любой угол, следовательно, группе ∞mm подчинены кристаллографические группы 1, 2, 3, 4, 6. Кроме того, этой же предельной группе подчинены кристаллографические группы $1m$, $2m$, $3m$, $4m$, $6m$, так как зеркальные плоскости симметрии m этих групп содержатся среди плоскостей предельной группы ∞mm . Важно подчеркнуть, что между симметрией кристалла (среды) и симметрией физических свойств всегда есть определенная связь. Ключом к пониманию этой связи является фундаментальный постулат кристаллофизики, известный под названием *принципа Неймана: элементы симметрии любого физического свойства должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла*. Отсюда ясно, что физическое свойство кристалла может обладать и более высокой симметрией, чем кристалл. Говоря о симметрии физических свойств, мы в это понятие вкладываем определенный смысл, вытекающий из самого определения симметрии, которое подразумевает наличие в объектах и явлениях неизменного, инвариантного по отношению к некоторым преобразованиям. Поясним это на примере. Физическое свойство кристалла — это соотношение между определенными измеримыми величинами, характеризующими кристалл. Предположим, что мы хотим знать, обладает ли данное физическое свойство тем или иным элементом симметрии или нет. Для этого мы сначала измеряем это свойство по отношению к некоторым фиксированным осям. Затем действуем предполагаемым элементом симметрии на кристалл и снова измеряем это свойство в тех же направлениях и относительно тех же фиксированных осей. Если соотношение между измеряемы-

ми величинами не изменялось, то мы говорим, что рассматриваемое физическое свойство обладает предполагаемым элементом симметрии. Любое физическое свойство имеет собственную симметрию независимо от того, какую симметрию имеет кристалл, в то же время, согласно принципу Неймана, симметрия физического свойства должна включать все элементы симметрии исходного (до воздействия) кристалла. Наряду с принципом Неймана в кристаллофизике важен еще один постулат, называемый обычно принципом суперпозиции Кюри: когда различные воздействия или явления накладываются друг на друга, образуя единую систему, их диссимметрии (нарушение, расстройство симметрии) складываются. В результате остаются лишь общие элементы симметрии. С математической точки зрения этот принцип может быть сформулирован как принцип, согласно которому группа симметрии двух или более объектов (явлений), рассматриваемых как целое, является общей высшей подгруппой групп симметрии этих объектов, определяемой с учетом взаимного расположения их элементов симметрии. Для геометрических фигур этот принцип формулируется более просто: при соединении двух (или более), подчеркнем, не равных друг другу, симметричных фигур в одну составную в последней остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для всех составляющих фигур при заданном способе их размещения в пространстве. Например, на геометрическую фигуру (квадрат с симметрией $4mm$), имеющую симметрию кристалла, накладывается в заданной ориентации фигура (равносторонний треугольник — симметрии $3m$) с симметрией воздействия. Легко видеть (см. рис. 1.65), что в получающейся в результате такой суперпозиции фигуре, составленной из квадрата и треугольника, остается лишь одна плоскость симметрии m , общая для них обоих. При рассмотрении макроскопических физических свойств обычно подразумевается, что кристалл является однородной непрерывной анизотропной средой. Это будет справедливо в том случае, если мы имеем дело с расстояниями, существенно большими, чем наибольший из периодов кристаллической решетки, и с объемами гораздо большими, чем объем ячейки.

Для однозначного описания физических свойств кристаллов используется правая декартова (ортогональная) кристаллофизическая система координат X_1, X_2, X_3 , определенным образом ориентированная относительно кристаллографической системы координат (см. табл. 1.3, правила

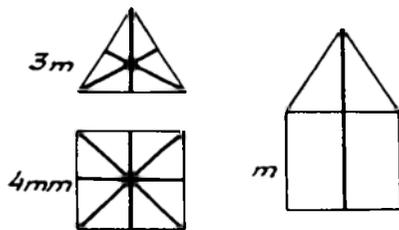


Рис. 1.65. К иллюстрации принципа Кюри. Жирные линии — зеркальные плоскости симметрии

Таблица 1.3. Правила выбора кристаллофизической системы координат

Сингония	Ориентация осей	
	кристаллографич.	кристаллофизич.
Триклинная	c — вертикально b — слева направо a — к наблюдателю	выбор осей X_1, X_2, X_3 произволен
Моноклинная	c — вертикально b — слева направо a — к наблюдателю наклонно	$X_2 \parallel b$ и $X_1 \parallel a$ (или $X_3 \parallel c$). Иногда $X_3 \parallel b$ и $X_1 \parallel a$ (или $X_2 \parallel c$)
Ромбическая	c — вертикально b — слева направо a — к наблюдателю	$X_3 \parallel c, X_2 \parallel b, X_1 \parallel a$
Тетрагональная	c — вертикально b — слева направо a — к наблюдателю	$X_3 \parallel c, X_2 \parallel b, X_1 \parallel a$
Тригональная и гексагональная	c — вертикально a и u — к наблюдателю в равномерном расхождении	$X_3 \parallel c, X_1 \parallel a$ Для классов $3m$ и $6m2$ иногда $X_2 \parallel b, X_2 \parallel X_1, X_3$
Кубическая	c — вертикально b — слева направо a — к наблюдателю	$X_3 \parallel c, X_2 \parallel b, X_1 \parallel a$

кристаллографической установки — см. также табл. 1.1). Углы между положительными направлениями соответственных осей обеих систем берутся меньшими 90° .

При решении многих кристаллофизических задач иногда бывает удобнее пользоваться не кристаллофизической, а другой, специальной, декартовой системой координат. Переход от одних прямоугольных осей X_1, X_2, X_3 к другим таким же X_1', X_2', X_3' с тем же началом (начало остается неподвижным) и той же метрикой, как известно из аналитической геометрии, производят с помощью формул преобразования:

$$\left. \begin{aligned} X_1' &= a_{11} X_1 + a_{12} X_2 + a_{13} X_3 \\ X_2' &= a_{21} X_1 + a_{22} X_2 + a_{23} X_3 \\ X_3' &= a_{31} X_1 + a_{32} X_2 + a_{33} X_3 \end{aligned} \right\} \quad (1.46)$$

где a_{ij} — направляющие косинусы углов между новыми X_i' и

старыми X_j осями, определяемые матрицей ортогонального преобразования:

$$\|a_{ij}\| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}. \quad (1.47)$$

Коэффициенты матрицы (1.47) обладают тем свойством, что сумма квадратов элементов каждой строки или столбца равна единице, а сумма произведений соответствующих элементов двух разных строк или столбцов равна нулю. Математически это означает, что

$$a_{ik} a_{jk} = \begin{cases} 1 & \text{при } i=j, \\ 0 & \text{при } i \neq j. \end{cases} \quad (1.48)$$

Физические свойства кристаллов описываются скалярными, векторными или тензорными величинами. Если величина, описывающая свойство, является просто численной, т. е. не связана с направлением в пространстве и не изменяется при преобразовании координат, то она называется скаляром (температура, энтропия, теплоемкость и др.). Векторы и тензоры являются анизотропными и в общем случае изменяют свое числовое значение при преобразовании координат. Одна векторная величина может быть функцией другой векторной величины. Если свойство T связывает два вектора $\vec{b}(b_1, b_2, b_3)$ и $\vec{a}(a_1, a_2, a_3)$, где a_1, a_2, a_3 и b_1, b_2, b_3 — компоненты векторов \vec{a} и \vec{b} , таким образом, что

$$\begin{aligned} b_1 &= T_{11} a_1 + T_{12} a_2 + T_{13} a_3 \\ b_2 &= T_{21} a_1 + T_{22} a_2 + T_{23} a_3, \\ b_3 &= T_{31} a_1 + T_{32} a_2 + T_{33} a_3, \end{aligned} \quad (1.49)$$

где T_{ij} — константы, то говорят, что девять компонентов образуют тензор второго ранга

$$\begin{vmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{vmatrix}.$$

Уравнения (1.49) в компактной форме можно записать в виде

$$b_i = T_{ij} a_j \quad (i, j=1, 2, 3). \quad (1.50)$$

Тензор второго ранга, подобно вектору, описывает некоторую физическую величину, которая не зависит от выбора системы координат. При замене осей физическая величина не изменяется, а изменяется только способ ее представления. Заметим, что по ряду причин (в частности, из-за сходства законов преобразования новых компонент через старые и, наоборот, при выборе новой системы координат) скаляры и векторы относят к тензорам. Скаляр — тензор нулевого ранга, а вектор — тензор первого ранга. При описании физических свойств некоторые

свойства представляются тензорами более высоких рангов — третьего, четвертого. Многие свойства кристаллов (удельная электропроводность, теплопроводность, магнитная проницаемость и др.), которые зависят от направления измерения, описываются симметричными тензорами второго ранга, поэтому в дальнейшем мы, в основном, будем уделять внимание именно этому тензору.

Найдем геометрическую интерпретацию тензора второго ранга. Из аналитической геометрии известно, что уравнение центральной поверхности второго порядка с центром в начале координат можно записать в виде

$$S_{ij} \cdot X_i X_j = 1, \quad \text{где } (i, j=1, 2, 3) \text{ и } S_{ij}=S_{ji}. \quad (1.51)$$

С помощью уравнений (1.49) уравнение (1.51) может быть преобразовано к новым осям:

$$S'_{\kappa l} X'_{\kappa} X'_{l} = 1, \quad \text{где } S_{\kappa l} = a_{\kappa i} a_{lj} S_{ij}.$$

Если сравнить это выражение с уравнением преобразования тензора второго ранга

$$T'_{ij} = a_{i\kappa} a_{j l} T_{\kappa l},$$

то легко видеть их идентичность. Отсюда делается вывод, что законы преобразования (симметричного $T_{ij}=T_{ji}$) тензора второго ранга совпадают с законами преобразования поверхностей второго порядка; чтобы найти, как преобразуются компоненты такого тензора, достаточно рассмотреть преобразование уравнения центральной поверхности второго порядка с центром в начале координат и с коэффициентами, равными компонентам тензора. Поэтому такая поверхность называется *характеристической поверхностью для симметричного тензора второго ранга* и может быть использована для описания любого тензорного свойства кристалла. Важным свойством поверхностей второго порядка является то, что они обладают *главными осями* — тремя взаимно перпендикулярными направлениями, при выборе которых в качестве осей координат уравнение поверхности принимает простой вид

$$T_1 X_1^2 + T_2 X_2^2 + T_3 X_3^2 = 1, \quad (1.52)$$

а тензор, приведенный к главным осям, запишется

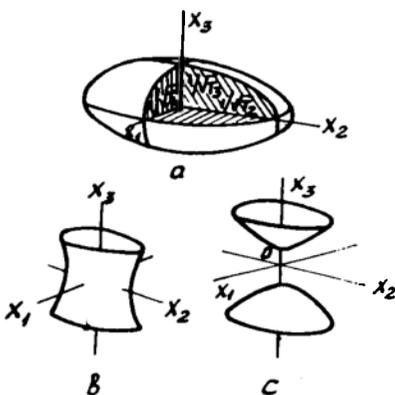
$$T_{ij} = \begin{vmatrix} T_1 & 0 & 0 \\ 0 & T_2 & 0 \\ 0 & 0 & T_3 \end{vmatrix}, \quad (1.53)$$

где T_1, T_2, T_3 — главные значения компонент тензора T_{ij} .

Если уравнение поверхности второго порядка записать в канонической форме

$$\frac{x_1^2}{a^2} + \frac{x_2^2}{b^2} + \frac{x_3^2}{c^2} = 1$$

Рис. 1.66. Характеристические поверхности тензора 2-го ранга: а) эллипсоид; в) однополостной гиперboloид; с) двухполостной гиперboloид



и сравнить его с уравнением поверхности (1.52), то видно, что полуоси характеристической поверхности имеют длину $1/\sqrt{T_1}$, $1/\sqrt{T_2}$ и $1/\sqrt{T_3}$. Когда T_1 , T_2 и T_3 положительны, поверхность (1.52) представляет собой трехосный эллипсоид (рис. 1.66, а). Если два коэффициента положительны, а один отрицателен, поверхность является однополостным гиперboloидом (рис. 1.66). Если два коэффициента отрицательны, а один — положителен, то поверхность представляет собой двухполостной гиперboloид (рис. 1.66, с).

Для наглядного представления о симметрии и анизотропии свойства, описываемого тензором второго ранга, кроме характеристической поверхности, можно ввести и другую полезную, так называемую, *указательную поверхность*. Для построения такой поверхности из какой-либо точки, взятой внутри кристалла и выбранной за начало координат, проводят радиусы-векторы по всем возможным направлениям, откладывая вдоль них измеренные относительные значения величин, характеризующих рассматриваемое свойство. Соединив концы этих векторов, получают поверхность, описывающую данное физическое свойство.

Уравнение указательной поверхности для свойства, описываемого тензором второго ранга, приведенное к главным осям T_{ij} , имеет вид

$$\frac{x_1^2}{T_1^2} + \frac{x_2^2}{T_2^2} + \frac{x_3^2}{T_3^2} = 1. \quad (1.54)$$

Эта поверхность при любых знаках главных компонент тензора есть эллипсоид с полуосями $|T_1|$, $|T_2|$, $|T_3|$, где T — величина, характеризующая данное тензорное свойство в направлении главных осей.

Выше говорилось о полезности указательной поверхности. Это действительно так. По форме этой поверхности можно выявить экстремальные направления, в которых величина, определяющая свойство, принимает максимальное или минимальное значение; можно также увидеть симметрию самого свойства.

Как мы уже говорили, физические свойства описываются скалярами, векторами и тензорами. Все эти величины имеют собственную симметрию. Легко видеть, что симметрия скаляра соответствует симметрии (шара) предельной группы $\infty/\infty tm$. Полярный вектор имеет симметрию ∞tm . Аксиальный вектор имеет ось ∞ , есть поперечная плоскость симметрии t , но нет продольной, поэтому группа симметрии аксиального вектора (магнитного) есть ∞/t .

Наконец, симметричный тензор второго ранга в зависимости от соотношений между его главными компонентами может иметь собственную симметрию ttm , ∞/ttm или $\infty/\infty tm$. При $T_1=T_2=T_3$ характеристическая поверхность (1.52) вырождается в сферу. В этом случае симметрия тензора будет $\infty/\infty tm$ и, следовательно, тензор вырождается в скаляр. При $T_1=T_2 \neq T_3$ характеристическая поверхность — эллипсоид вращения с осью ∞ вдоль X_3 и симметрия тензора будет ∞/ttm . Если $T_1 \neq T_2 \neq T_3$, то характеристическая поверхность превращается в трехосный эллипсоид с симметрией ttm , а следовательно, и тензор T_{ij} будет иметь эту же симметрию.

До сих пор не принималось во внимание конкретное физическое содержание тензоров. В зависимости от их отношения к объекту физические тензоры бывают двух различных видов: *материальные тензоры* — описывают свойства кристаллов и *полевые тензоры* — описывают воздействие на кристалл и его реакцию. Симметрия материальных тензоров, в соответствии с принципом Неймана, должна согласовываться с симметрией кристалла, и элементы симметрии этих тензоров, характеристических и указательных поверхностей должны совпадать с соответствующими элементами симметрии кристалла. Симметрия полевых тензоров не связана с симметрией кристалла, и тензоры могут иметь любую ориентацию по отношению к элементам симметрии кристалла. При этом, в соответствии с принципом суперпозиции Кюри, кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную группу симметрии так, что сохраняет лишь элементы симметрии, общие с элементами симметрии воздействия. Для более полного и более углубленного изучения вопросов, связанных с соотношением между точечной симметрией кристалла и симметрией его физических свойств, отсылаем читателя к книге «Современная кристаллография», М.: Наука, 1981, Т. 4.

МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СВЯЗЕЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ТИПЫ СВЯЗИ

До сих пор мы рассматривали твердое тело как систему, состоящую из дискретных частиц (атомов, ионов, молекул), образующих идеальную трехмерную периодическую структуру, и главное внимание уделяли закономерностям строения и симметрии кристаллических решеток. При этом мы ничего не говорили о силах, которые удерживают частицы вместе около положения их равновесия. Силы, удерживающие частицы в кристалле, имеют ту же природу, что и межатомные силы, которые обуславливают образование сложных молекул. Этими силами, как сейчас точно установлено, являются, в основном, силы электростатического притяжения между противоположно заряженными частицами (электронами и ядрами) и силы отталкивания между одноименно заряженными частицами (электронами и электронами, ядрами и ядрами).

Оценки потенциалов взаимодействия между частицами в кристалле показывают, что магнитные силы здесь весьма малы, а гравитационными силами вообще можно пренебречь. Таким образом, характер сил межатомного взаимодействия в первую очередь определяется строением электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Характер межатомных сил иногда кладут в основу классификации твердых тел. Согласно этой классификации все твердые тела разделяют на четыре типа: *металлические, ковалентные, ионные и молекулярные кристаллы.*

Кристаллы неорганических веществ *с водородной связью* (которая по своему характеру является, в основном, ионной) часто выделяют в отдельный тип. Водородная связь обусловлена электростатическим притяжением между атомом водорода и каким-либо сильно электроотрицательным атомом (O, F, N, Cl и др.). Классическим примером таких веществ является вода в жидком или твердом состоянии. Из-за недостатка места мы не будем более подробно останавливаться на этом типе связи и отошлем читателя к более фундаментальным трудам по физике твердого тела.

Заметим, что не существует однозначного способа классификации твердых тел. Так, все твердые тела можно классифицировать по свойствам симметрии их кристаллических структур, по электрическим свойствам. В соответствии с последней классификацией твердые тела, как это будет показано в гл. 7, делятся на *проводники и изоляторы.* Типичными проводниками

электричества являются металлы (Ag, Cu, Au и др.), а изоляторами — ионные кристаллы. Между металлами и изоляторами располагаются *полуметаллы* (Bi, Sb) и полупроводники (Si, Ge). Полупроводники при низких температурах ведут себя как изоляторы. Полуметаллы, подобно металлу, проводят ток, хотя концентрация электронов проводимости в них примерно в 10^4 раз меньше, чем в металлах. Такое различие обусловлено особенностями электронной структуры.

В настоящей главе мы примем классификацию твердых тел, основанную на характере межатомных сил взаимодействия, который, как говорилось выше, определяется строением электронных оболочек взаимодействующих атомов. Как правило, в межатомных связях у большинства элементов принимают участие все внешние валентные электроны. У Cu, Ag, Au, Eu, Yb, Am вследствие сравнительно небольшой энергии связи электронов, заполненных d^{10} , f^7 и f^{14} оболочек в межатомных связях могут дополнительно участвовать один-два электрона этих оболочек. Существует ряд элементов, имеющих большое число валентных электронов во внешней оболочке, но из-за высоких энергий связи с атомом не все валентные электроны могут участвовать в межатомных связях (O, F, Fe, Co, Ni и др.).

Число валентных электронов, способных участвовать в межатомных связях, периодически изменяется с возрастанием атомного номера Z , что является следствием периодического закона Менделеева, в соответствии с которым все физико-химические свойства должны изменяться периодически с ростом атомного номера.

На рис. 2.1 приведена зависимость первого потенциала ионизации атомов J от атомного номера. *Первый потенциал ионизации соответствует энергии, необходимой для отрыва*

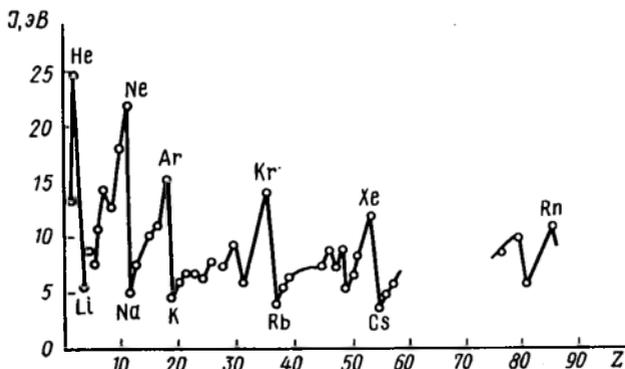


Рис. 2.1. Зависимость первого потенциала ионизации от порядкового номера элемента в таблице Менделеева

электрона от нейтрального невозбужденного атома. Зависимость (2.1) имеет отчетливый периодический характер. Как видно из рис. 2.1, щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs) имеют по сравнению с другими элементами минимальные потенциалы ионизации 5,4; 5,16; 4,35; 4,18; 3,90 эВ соответственно. В атомах щелочных металлов имеется всего лишь один валентный электрон, который находится вне заполненной оболочки и поэтому связан относительно слабо, из-за чего в различных реакциях эти элементы легко теряют внешний электрон, образуя при этом положительно заряженные ионы — катионы: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . После потери внешнего электрона электронные оболочки соответствующих атомов становятся такими же, как и оболочки атомов ближайших к ним инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), имеющих очень устойчивую электронную конфигурацию, первый потенциал ионизации для которых очень велик и изменяется от 12 до 25 эВ (рис. 2.1).

Перед инертными газами располагаются галогены (элементы VII группы периодической системы со значением первого ионизационного потенциала от 10 до 18 эВ) — F, Cl, Br, I, у которых не хватает одного электрона для образования устойчивых электронных оболочек ближайших к ним атомов инертных газов, поэтому они легко присоединяют к себе электрон, образуя соответствующие отрицательные ионы — анионы: F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Энергию \mathcal{E} , освобождающуюся при присоединении электрона к нейтральному невозбужденному атому с образованием аниона, называют энергией сродства атома к электрону. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галоидов: F — 3,4 эВ, Cl — 3,6 эВ, Br — 3,4 эВ, I — 3,1 эВ. С понятиями потенциала ионизации и энергии сродства к электрону тесно связана ионная валентность, определяемая как число электронов, которое может терять или приобретать атом. Щелочные металлы положительно одновалентны, поскольку они содержат на один электрон больше, чем атомы соответствующих ближайших инертных элементов, например, ионная валентность атома Na равна +1. Атомы галоидов отрицательно одновалентны, у них не хватает одного электрона для образования устойчивой оболочки ближайших атомов инертных газов. Так, для атома Cl ионная валентность равна -1. Аналогично атомы II группы, теряя два электрона, могут также образовывать ионы с электронной структурой ближайших атомов инертных газов: Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , и, следовательно, эти атомы обладают положительной валентностью, равной +2; атомы III группы, теряя три электрона, могут образовывать ионы с валентностью +3 и т. д.

При взаимодействии атомов одного сорта с атомами другого сорта характер химической связи определяется их способностью захватывать или отдавать валентный электрон. Эта способность характеризуется так называемой электроотрицатель-

ностью атомов X . По существу, электроотрицательность — это параметр, выражающий тенденцию атома притягивать к себе электроны в конкретном твердом теле. Электроотрицательность — относительная мера взаимодействия атомов, она не является строго физической величиной, поскольку она не постоянна и зависит от природы другого атома, с которым химически связан данный атом. Один и тот же атом в химической связи иногда одновременно может выступать и как электроположительный, и как электроотрицательный. Электроотрицательность очень слабо зависит от типа связи и от конкретных особенностей кристаллической структуры, что делает ее некоторым объективным параметром атомов, который полезен при обсуждении свойств твердых тел.

За приближенное значение электроотрицательности атома обычно принимают среднее арифметическое первого ионизационного потенциала и энергии сродства к электрону:

$$X = \frac{1}{2}(J + \mathcal{E}). \quad (2.1)$$

Все элементы периодической таблицы Менделеева можно расположить в ряд по значению электроотрицательности (табл. 2.1). Из табл. 2.1 видно, что значения электроотрицательности изменяются от 0,7 эВ для Cs до 4 эВ для F. Фтор — наиболее электроотрицательный элемент. Каждый ряд периодической таблицы начинается с наиболее электроположительных элементов, т. е. наиболее склонных к образованию положительных ионов (щелочные металлы, имеющие малые энергии ионизации и малые энергии сродства к электрону). На другом,

Т а б л и ц а 2.1. Значения электроотрицательности для некоторых элементов таблицы Менделеева

Период	Элемент (X , эВ)								
1	H (2,1)								
2	Li (1,0)	Be (1,5)	B (2,0)	C (2,5)	N (3,0)	O (3,5)	F (4,0)		
3	Na (0,9)	Mg (1,2)	Al (1,5)	Si (1,8)	P (2,1)	S (2,5)	Cl (3,0)		
4	K (0,8)	Ca (1,0)	Sc (1,3)	Ge (1,8)	As (2,0)	Se (2,4)	Br (2,8)		
5	Rb (0,8)	Sr (1,0)	V (1,3)	Sn (1,8)	Sb (1,9)	Te (2,1)	I (2,5)		
6	Cs (0,7)	Ba (0,9)						At (2,2)	

правом конце каждого ряда располагаются наиболее электроотрицательные элементы, т. е. такие, которые наиболее легко образуют отрицательные ионы (галогены, обладающие большими потенциалами ионизации и значительным сродством к электрону). Таким образом, в левой части таблицы располагаются элементы с наиболее сильно выраженными металлургическими свойствами (металлы), а в правой — элементы с наиболее сильно выраженными неметаллическими свойствами (металлоиды). В таблице можно условно провести границу между металлами и металлоидами. Эта граница проводится по химическим признакам. Одним из таких признаков является то, что в водных растворах типа солей происходит ионная диссоциация, в результате которой в растворе появляются гидратированные положительные ионы (катионы) металла (Na^+ , Mg^{2+} , ...), а также отрицательные ионы (анионы) металлоида (Cl^- , S^{2-} , ...).

Разделение химически активных элементов на металлы и металлоиды позволяет ввести три основных типа связи: металлическая, ковалентная и ионная. Связь между сильно электроположительными металлами и электроотрицательными неметаллами трактуется как ионная связь. Так как она осуществляется между противоположно заряженными ионами, то ее называют — по полярности ионов — *гетерополярной*. К *гомополярным* относят металлическую и ковалентную связи. Металлическая связь реализуется между металлами и металлами; а ковалентная — между неметаллами и неметаллами или металлоидами. Названные типы связей являются предельными случаями химического взаимодействия. В реальной ситуации ковалентные связи в чистом виде редко реализуются и имеют в какой-то мере частично ионный характер. Соединений, близких к идеально ионным, также чрезвычайно мало.

Долю частично ионного характера (степень ионности или ионность) ковалентной связи можно оценить, если известны электроотрицательности взаимодействующих атомов А и В. Заметим, что при анализе характера связи обычно принято рассматривать не сами электроотрицательности, а разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов.

Для оценки ионности соединения удобно воспользоваться выражением:

$$\text{относительная ионность} = 1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2], \quad (2.2)$$

где X_A и X_B — электроотрицательности взаимодействующих атомов А и В.

Если относительная ионность равна 1, т. е. составляет 100 %, то связь между атомами чисто ионная; если же она равна 0, то связь чисто ковалентная. В промежутке между 0 и 1 имеем ковалентную связь с частично ионным характером. Чем больше разность электроотрицательностей, т. е. чем даль-

Таблица 2.2. Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

Соединение	Эффективный заряд
NaCl	+0,92e (для Na)
NaBr	+0,83e (для Na)
SiO ₂	+1,97e (для Si), -0,99e (для O)
Na ₂ S	+0,75e (для Na), -0,96e (для S)
ZnS	-0,86e (для S)

ше отстоят два элемента один от другого в ряду электроотрицательности, тем отчетливее проявляется ионный характер связи.

Одним из экспериментальных подтверждений того, что ионная связь в кристаллах должна рассматриваться лишь как предельный случай частично ионной связи, является тот факт, что эффективный заряд атома, входящего в состав того или иного соединения, определяемый как алгебраическая сумма его отрицательного электронного и положительного заряда ядра, как правило, не равен целому числу зарядов электрона e (табл. 2.2).

Как видно из таб. 2.2, один и тот же элемент в разных соединениях имеет различные эффективные заряды. Например, в NaCl эффективный заряд атома Na равен +0,92e, а в NaBr составляет +0,83e. По-видимому, при взаимодействии происходит перераспределение заряда между атомами до тех пор, пока разность электроотрицательностей не станет равной нулю. Так как один и тот же атом может вступать во взаимодействие с различными атомами, каждый из которых имеет свою электроотрицательность, то и эффективные заряды рассматриваемого атома в различных соединениях различны.

2.2. ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ

Проблема связи атомов в твердых телах из-за одинаковой природы сил взаимодействия между атомами аналогична проблеме сил связи атомов в молекулах. Силы связи в молекулах и твердых телах имеют много общего. Ответ о силах связи в твердых телах представляет собой обобщение ответа, полученного для молекул. Поэтому для количественной оценки энергии связи атомов в твердых телах сначала рассмотрим силы, которые удерживают атомы вместе в двухатомной молекуле.

Допустим, что имеются два атома A и B . Если атомы находятся далеко друг от друга, то они ведут себя как свободные. Энергия такой системы, состоящей из двух изолированных атомов, равна сумме энергий этих атомов, которую произвольно можно принять за нуль. Атомы не взаимодействуют друг с другом до тех пор, пока расстояние r между ними велико по сравнению с $(r_a + r_b)$, где r_a и r_b — радиусы атомов A и B . Если

при уменьшении расстояния между атомами энергия системы понижается по сравнению с суммарной энергией изолированных атомов, то между атомами возникает сила притяжения, чему соответствует уменьшение потенциальной энергии системы $U(r)$. При некотором расстоянии $r=r_0$ энергия $U(r)$ достигает минимального значения, которое соответствует силе:

$$F = - \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = 0. \quad (2.3)$$

Этот минимум обязательно существует; в противном случае вообще не смогла бы образоваться молекула с конечным расстоянием между ядрами.

При дальнейшем сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания, быстро возрастающие с уменьшением r , что сопровождается также возрастанием потенциальной энергии $U(r)$ (см. (2.3)).

Смена притяжения отталкиванием может быть приближенно описана путем представления полной потенциальной энергии взаимодействия в виде суммы двух членов, из которых один (отрицательный) соответствует энергии сил притяжения, а другой (положительный) — энергии сил отталкивания:

$$U(r) = U_{пр}(r) + U_{от}(r). \quad (2.4)$$

На рис. 2.2 схематически изображены кривые этих потенциалов и суммарная кривая, соответствующая полной потенциальной энергии взаимодействия. При $r=r_0$, соответствующем минимуму энергии системы, силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания ($F_{пр} - F_{от} = 0$), при этом образуется молекула AB с наиболее стабильной конфигурацией, в которой ядра атомов совершают колебания с собственной частотой ω_0 . Заметим, что вблизи положения равновесия форма кривой $U=U(r)$ близка к параболе, как это видно из разложения $U(r)$ в ряд Тейлора в окрестности $r=r_0$:

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} (r-r_0)^2 \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0} - \frac{1}{6} (r-r_0)^3 \left(\frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r=r_0} + \dots \quad (2.5)$$

Из (2.5) следует, что при не слишком больших отклонениях атома от положения равновесия (когда третьим членом можно

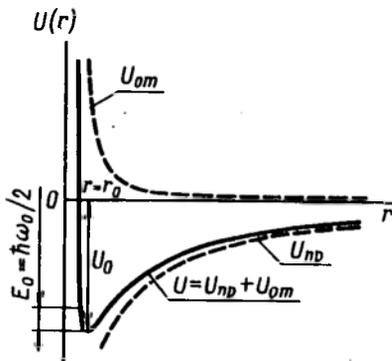


Рис. 2.2. Зависимость полной потенциальной энергии взаимодействия двух атомов (сплошная кривая) от расстояния между ними

пренебречь) возвращающая сила пропорциональна расстоянию и атомы колеблются как гармонические осцилляторы. Энергетические уровни такого осциллятора, как это следует из квантовой механики, могут быть получены из следующего выражения:

$$E_n = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (n=0, 1, 2, 3, \dots). \quad (2.6)$$

Глубина минимума U_0 равна энергии связи атомов в молекуле. Энергия связи, или энергия сцепления, равна разности потенциальной энергии системы в начальном (1) и конечном (2) состояниях:

$$U = U_1 - U_2. \quad (2.7)$$

За начальное состояние системы обычно принимают такое состояние, когда частицы (атомы, молекулы, ионы) находятся друг от друга на достаточно больших расстояниях и не взаимодействуют между собой, так что можно положить $U_1 = 0$.

Конечное состояние отвечает равновесному расположению частиц системы при $T = 0 \text{ K}$. Исходя из сказанного, энергию связи можно представить в виде

$$U = -U_2. \quad (2.8)$$

С учетом нулевых колебаний с частотой ω_0 энергия связи для молекулы $U_0 - \hbar \omega_0 / 2 = U_0 - E_0$ (см. рис. 2.2).

Для оценки энергии связи, как это видно из формулы (2.4), необходимо знать хотя бы в общем виде зависимости потенциалов притяжения $U_{\text{пр}}$ и отталкивания $U_{\text{от}}$ от расстояния r между взаимодействующими атомами. Конкретный вид этих зависимостей определяется природой взаимодействующих атомов.

Легко видеть, что потенциал сил притяжения, исходя из их электростатического характера, можно представить степенной функцией

$$U_{\text{пр}} = -a/r^m, \quad (2.9)$$

где a — положительная константа, m — показатель степени r , имеет также положительное значение.

При $m=1$ потенциал (2.9) соответствует обычному кулоновскому взаимодействию между противоположно заряженными ионами, а при $m=6$, как мы увидим ниже, — потенциалу притяжения при взаимодействии между атомами инертных газов.

Для потенциала сил отталкивания, который обусловлен прежде всего отталкиванием ядер взаимодействующих атомов и зависит от экранировки ядер окружающими их электронами, Борн и Ланде, исходя из классических представлений, получили выражение

$$U_{\text{от}} = b/r^n, \quad (2.10)$$

где $b, n > 0$ — постоянные; r — расстояние между центрами взаимодействующих атомов.

При выводе формулы для потенциала сил отталкивания Борном и Ланде была выбрана статическая модель атома, в которой электроны в 8-электронной оболочке размещены по вершинам куба. Ясно, что при взаимодействиях таких атомов потенциал сил отталкивания должен зависеть от их взаимной ориентации, однако этого никогда не наблюдается в эксперименте.

Квантово-механический расчет, в котором точечное распределение электронов заменено распределением, описываемым квадратом модуля волновой функции $|\psi|^2$, выполненный Борном и Майером, привел для потенциала сил отталкивания к полумпирическому выражению, которое лучше согласуется с экспериментом:

$$U_{от} = b e^{-r/\rho}, \quad (2.11)$$

где b и ρ — постоянные.

При выводе формул для энергии связи мы будем пользоваться для потенциала сил отталкивания выражением (2.10), поскольку его использование значительно упрощает расчеты.

Теперь запишем выражение для полной потенциальной энергии взаимодействия двух атомов в виде

$$U = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}. \quad (2.12)$$

Для того, чтобы функция U в выражении (2.12) имела минимум, необходимо, чтобы показатель степени потенциала отталкивания был больше показателя степени потенциала притяжения, т. е. чтобы выполнялось условие: $n > m$. Используя (2.12), найдем равновесное расстояние r_0 из условия минимума энергии $dU/dr = 0$

$$r_0 = \sqrt[n-m]{n b / (m a)}. \quad (2.13)$$

Подставив r_0 в формулу (2.12), найдем выражение для энергии сцепления двухатомной молекулы:

$$U_{сц} = -\frac{a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n} \right). \quad (2.14)$$

Так как $n > m$, то из (2.14) следует, что энергия сцепления, в основном, определяется потенциалом сил притяжения, а потенциал сил отталкивания является лишь небольшой добавкой к нему. Это связано с тем обстоятельством, что потенциал сил отталкивания возрастает столь круто при уменьшении r , что его вклад в полную энергию в минимуме функции $U(r)$ становится относительно малым.

Зависимость энергии связи в кристаллах от межатомного расстояния r , так же как и в молекулах, определяется двумя главными членами: 1) притяжением атомов, обусловленным

взаимодействием валентных электронов, и 2) кулоновским отталкиванием внутренних оболочек атомных остовом и отталкиванием ядер. Для устойчивого равновесного состояния (U_0 , r_0) обязательно наличие минимума энергии на суммарной кривой энергий притяжения и отталкивания, который соответствует определенной стабильной конфигурации в расположении атомов кристаллической решетки.

Энергия связи (или энергия сцепления) кристалла представляет собой энергию, которая необходима для разделения тела на составные части. В зависимости от типа твердого тела составными частями могут быть молекулы и атомы в молекулярных кристаллах, атомы в ковалентных и металлических кристаллах, положительно и отрицательно заряженные ионы в ионных кристаллах.

При расчете энергии сцепления молекулярных и ионных кристаллов в силу того, что конфигурация электронов в этих кристаллах не слишком сильно отличается от их конфигурации в изолированных атомах или ионах, обычно ограничиваются вычислением классической потенциальной энергии системы сферически симметричных частиц, образующих определенную кристаллическую структуру. Считается, что силы, действующие между атомами или ионами, являются центральными, т. е. полная потенциальная энергия системы зависит только лишь от расстояния между взаимодействующими частицами, которые локализованы в узлах решетки и кинетическая энергия которых пренебрежимо мала.

Оказывается, что даже при таких довольно-таки грубых приближениях теоретические оценки энергии связи приводят к достаточно хорошему согласию с экспериментом.

Если для простоты предположить, что энергия взаимодействия двух частиц (атомов или ионов) системы не зависит от присутствия других частиц, то для кристалла, в котором конфигурации и энергетические состояния эквивалентных частиц одинаковы, за исключением частиц, лежащих в поверхностном слое, можно найти энергию взаимодействия любого атома со всеми остальными атомами, а затем и полную потенциальную энергию кристалла.

Пусть $U(r_{ij})$ — потенциальная энергия взаимодействия между двумя частицами в кристалле, расстояние между которыми равно r_{ij} . Выбрав в объеме кристалла центр i -й частицы за начало отсчета и просуммировав по всем частицам при $j \neq i$, найдем энергию U_i взаимодействия i -й частицы со всеми другими частицами решетки:

$$U_i = \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \quad (2.15)$$

Аналогичную процедуру проделываем для всех оставшихся

$(N-1)$ частиц. Тогда полная потенциальная энергия решетки кристалла, содержащего N частиц,

$$U = \frac{1}{2} N U_i = \frac{1}{2} N \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \quad (2.16)$$

Предполагается, что N достаточно велико, чтобы можно было пренебречь поверхностными эффектами. В формуле (2.16) множитель $1/2$ появляется за счет того, что при суммировании производится учет энергии взаимодействия каждой пары частиц дважды. Выражение (2.16) для потенциальной энергии справедливо как для однородных, так и для неоднородных систем.

Приведенные выше результаты справедливы лишь для расчета энергии сцепления молекулярных и ионных кристаллов. Для ковалентных кристаллов и металлов, в которых конфигурации валентных электронов значительно отличаются от их конфигурации в изолированных атомах, уже недостаточно классических представлений и необходимо привлечение квантово-механических представлений.

Ниже, при оценке энергии сцепления металлов, мы ограничимся лишь грубо приближенной ионной моделью металла, а для понимания особенностей ковалентной связи ограничимся рассмотрением задачи об образовании молекулы водорода при взаимодействии двух атомов водорода.

2.3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

К молекулярным кристаллам относят твердые тела, в узлах кристаллической решетки которых располагаются либо одинаковые молекулы с насыщенными связями (H_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), либо атомы инертных газов (Ar , Ne , Kr , Xe , Rn). К группе инертных газов следовало бы также отнести и гелий. Однако силы взаимодействия между атомами гелия настолько слабы (энергия сцепления без учета нулевых колебаний составляет всего лишь $0,75 \cdot 10^{-3}$ эВ), а квантово-механическая энергия атомов по сравнению с этими силами настолько велика, что эта энергия является преобладающей. Это обстоятельство приводит к тому, что при нормальном давлении гелий остается жидким вплоть до 0 К. Для того, чтобы перевести гелий в твердое состояние, требуется давление $2,5 \cdot 10^6$ Па.

Одной из характерных особенностей молекулярных кристаллов является то, что частицы (атомы, молекулы) в кристалле удерживаются вместе очень слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Энергия сцепления молекулярных кристаллов очень мала и составляет $0,02-0,15$ эВ (сравните с энергией сцепления ионных кристаллов: так, для $NaCl$ энергия сцепления порядка 8 эВ). Такие небольшие энергии сцепления обуславливают

Т а б л и ц а 2.3 Температуры плавления некоторых молекулярных кристаллов
(Z — атомный номер элемента)

Кристалл	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	N ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	CH ₄
Z	10	18	36	54	86	7	9	17	35	53	
$T_{пл}, K$	24,5	83,8	115,9	161,2	202,1	27,1	55,1	171,2	265,8	386,1	190,5

очень низкие температуры плавления этих кристаллов (табл. 2.3).

Наличие сил Ван-дер-Ваальса отражает тот факт, что нейтральный изотропный атом (нейтральная молекула) может поляризоваться под влиянием электрического поля, причем даже два нейтральных изотропных атома индуцируют друг в друге малые дипольные электрические моменты. Происхождение сил Ван-дер-Ваальса можно объяснить исходя из следующих простых соображений. В атомах инертных газов внешние электроны образуют очень прочные устойчивые группировки из восьми электронов в состояниях $s^2 p^6$, вследствие чего на движение электронов слабо влияет присутствие соседних атомов. В среднем распределение заряда в изолированном атоме имеет сферическую симметрию (рис. 2.3), положительный заряд ядра равен отрицательному заряду всех электронов, окружающих ядро, атом является электрически нейтральным, и центры зарядов лежат в центре ядра.

Если два таких атома находятся относительно далеко друг от друга, то они не взаимодействуют между собой (рис. 2.3). При сближении атомов подвижный отрицательный заряд (облако) одного из атомов в какой-то момент времени может оказаться смещенным, так что центры положительных и отрицательных зарядов уже не будут совпадать, в результате возникнет мгновенный дипольный электрический момент. Такое разделение зарядов (флуктуация) может возникать из-за увеличения энергии атома, например, в результате столкновения с другой частицей. Таким образом, в каждый отдельный момент времени атом может обладать отличным от нуля дипольным электрическим моментом, хотя в среднем по времени этот момент равен нулю.

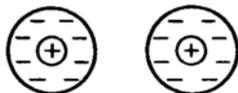


Рис. 2.3. Два одинаковых невзаимодействующих атома инертного газа. Распределение заряда имеет сферическую симметрию

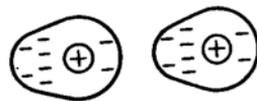


Рис. 2.4. Схема электронных облаков двух взаимодействующих атомов инертного газа

Мгновенный дипольный момент атома создает в центре другого атома электрическое поле, которое наводит в нем также мгновенный дипольный момент, т. е. и в этом атоме происходит разделение зарядов. Таким образом, по мере приближения двух атомов друг к другу их стабильная конфигурация становится эквивалентной двум электрическим диполям (рис. 2.4).

Так как притяжение более близких друг к другу противоположных зарядов (рис. 2.4) увеличивается при сближении сильнее, чем отталкивание более далеких одноименных зарядов, то результатом будет притяжение атомов друг к другу.

Квантово-механический расчет этих сил притяжения для системы из двух идентичных гармонических осцилляторов, находящихся на расстоянии r один от другого, был выполнен Г. Лондоном (1930). Было получено, что полная энергия двух взаимодействующих осцилляторов уменьшается из-за взаимодействия на величину, обратно пропорциональную шестой степени расстояния между ними:

$$\Delta U = -\hbar \omega_0 \frac{\alpha^2}{2r^6} = -\frac{a}{r^6}, \quad (2.17)$$

где ω_0 — собственная частота простого гармонического осциллятора; $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка; $\alpha = P/E$ — поляризуемость осциллятора (атома); P — дипольный момент; E — напряженность электрического поля; a — постоянная.

Уменьшение энергии (2.17) соответствует возникновению силы притяжения между осцилляторами, которая изменяется обратно пропорционально седьмой степени расстояния и зависит от поляризуемости α . Поляризуемость, как известно, определяет также оптические свойства кристаллов, в частности дисперсию света (изменение скорости света и показателя преломления среды в зависимости от частоты), поэтому молекулярные силы иногда называют *дисперсионными*.

Уменьшение энергии при сближении атомов возможно при упорядочении в расположении дипольных моментов. Это проявляется в согласованном движении электронов в соседних атомах. Как показали недавние работы Л. Янсена, при взаимодействии атомов инертных газов в какой-то степени также имеет место обмен валентными электронами. Так, в кристаллической решетке аргона на этот обмен приходится 0,1 % энергии связи. Такой обмен, как мы увидим ниже, характерен для ковалентного типа связи.

Молекулярные силы действуют не только между атомами инертных газов, но и между любыми другими атомами, когда они находятся достаточно близко друг к другу, т. е. так, что движение электронов в соседних атомах не претерпевает радикального изменения, а только испытывает слабое возмущение.

При дальнейшем уменьшении расстояния между атомами

возникают значительные силы отталкивания. Отталкивание в случае инертных газов, главным образом, появляется в результате действия принципа запрета Паули. При перекрывании электронных оболочек электроны первого атома стремятся частично занять состояния второго. Поскольку атомы инертных газов имеют стабильные электронные оболочки, в которых все энергетические состояния уже заняты, то при перекрывании оболочек электроны должны переходить в свободные квантовые состояния с более высокой энергией, так как, согласно принципу Паули, электроны не могут занимать одну и ту же область пространства без увеличения их кинетической энергии. Увеличение кинетической энергии приводит к увеличению полной энергии системы двух взаимодействующих атомов, а значит, и к появлению сил отталкивания.

Для того чтобы суммарный потенциал типа (2.12) имел минимум, необходимо, чтобы на малых расстояниях потенциал сил отталкивания был больше потенциала сил притяжения. Принято потенциал сил отталкивания представлять в форме степенного закона: $U_{от} = b/r^n$, где показатель n равен 12, хотя такой показатель не имеет столь надежного обоснования, как показатель 6 в потенциале сил притяжения, однако выражение $U_{от} = b/r^{12}$ представляет простое и хорошее приближение.

Теперь полную потенциальную энергию взаимодействия между двумя атомами, находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга, можно записать в виде

$$U = -\frac{a}{r_{ij}^6} + \frac{b}{r_{ij}^{12}}, \quad (2.18)$$

где a и b — положительные постоянные.

Обычно вместо (2.18) для описания взаимодействия электрически нейтральных атомов и электрически нейтральных и неполярных молекул используют потенциал Леннарда—Джонса:

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.19)$$

Потенциал (2.19) зависит от двух параметров: $\epsilon = (b/a)^{1/6}$ и $\sigma = a^2/(4b)$. Параметр σ соответствует межатомному расстоянию, при котором полная потенциальная энергия равна нулю, а параметр ϵ имеет размерность энергии и равен минимуму потенциальной энергии при $r_0 = 2^{1/6}\sigma$. Расстояние σ равно радиусу сферы непроницаемости взаимодействующих атомов, а r_0 характеризует радиус действия межатомных сил. Параметры ϵ и σ получают из экспериментальных измерений в газовой фазе термодинамических величин: *вириальных коэффициентов, коэффициентов вязкости и коэффициентов Джоуля—Томсона.*

Вириальные коэффициенты $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ входят в вириальное разложение термодинамического уравнения состояния газа:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots$$

(p — давление, V — объем, T — термодинамическая температура, R — молярная газовая постоянная). Вириальные коэффициенты зависят только от температуры и полностью определяются температурой и потенциалом взаимодействия между молекулами газа. В частности,

$$B(T) = \frac{1}{2} \int_V (1 - e^{-U(r)/\kappa_B T}) dV,$$

где $U(r)$ — потенциал взаимодействия между молекулами (атомами) газа; κ_B — постоянная Больцмана. По известным вириальным коэффициентам, полученным из изотерм уравнения состояния, можно определить вид потенциала $U(r)$, а значит, ϵ и σ .

Если r_{ij} в (2.19) выразить в единицах расстояния r между ближайшими соседями ($r_{ij} = r \cdot \delta_{ij}$) и затем (2.19) подставить в (2.16), то для *полной потенциальной энергии решетки кристалла, содержащего N атомов, получим выражение*

$$U(r) = 2N\epsilon [A_{12}(\sigma/r)^{12} - A_6(\sigma/r)^6], \quad (2.20)$$

где $A_{12} = \sum_{j \neq i} 1/\delta_{ij}^{12}$; $A_6 = \sum_{j \neq i} 1/\delta_{ij}^6$ — *структурные суммы, зависящие только от типа кристаллической структуры.*

По данным Джонсона и Ингхама, для ГЦК решетки $A_{12} = 12, 13$ при $n=12$ и $A_6 = 14, 15$ при $m=6$. Отсюда очевидно, что, когда показатели степени n и m большие, то вклад в структурную сумму при вычислении энергии взаимодействия i -го атома со всеми остальными атомами решетки вносят только ближайшие соседние атомы.

Для нахождения энергии сцепления кристалла необходимо знать равновесное расстояние r_0 , которое определяют из минимума энергии $dU/dr = 0$ [выражение (2.20)]:

$$r_0 = 2^{1/6} \left(\frac{A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \quad \sigma = 2^{1/6} \left(\frac{12, 13}{14, 15} \right)^{1/6} \quad \sigma = 1,09 \sigma. \quad (2.21)$$

Подставляя значение r_0 в формулу (2.20), получим для энергии сцепления молекулярного кристалла выражение

$$U_0 = -N\epsilon \frac{A_6^2}{2A_{12}} = -8,6 N\epsilon. \quad (2.22)$$

Как видно из табл. 2.4, вычисленные по (2.22) значения энергии сцепления, приходящейся на один атом ($U_0 = -8,6\epsilon$), удов-

Таблица 2.4. Теоретические и экспериментальные значения параметров, характеризующих потенциал Леннарда—Джонса и энергии сцепления некоторых молекулярных кристаллов*

Кристалл	$\sigma \cdot 10^{-1}$, нм (эксперим.)	$r_2 \cdot 10^{-1}$, нм		эВ (эксп.)	$u_0 = -8,6 \text{ Э}$, эВ (теор.)	$u_0 \cdot \text{эВ}$ (экспер.)
		(экспер.)	(теор.)			
Ne	2,74	3,14	2,99	0,0031	-0,027	-0,02
Ar	3,40	3,75	3,71	0,0104	-0,089	-0,08
Kr	3,65	4,00	3,98	0,0140	-0,120	-0,11
Xe	3,98	4,35	4,34	0,0200	-0,172	-0,17

* Данные взяты из статьи: Bernardes N. Phys. Rev., 112, 1534 (1958).

летворительно согласуются с экспериментальными значениями теплот сублимации для инертных газов.

Имеющиеся в табл. 2.4 небольшие расхождения между теоретическими и экспериментальными значениями связаны с учетом нулевых колебаний атомов при $T=0$ К.

Заметим, что чем выше масса атома (атомный номер), тем больше энергии сцепления и температура плавления молекулярных кристаллов (табл. 2.3). Это связано с тем обстоятельством, что с повышением атомного номера элемента число электронов возрастает, электронная оболочка становится более рыхлой и легко деформируемой при взаимодействии атомов друг с другом, а это означает, что дипольные моменты увеличиваются, что и приводит к возрастанию энергии сцепления. При одной и той же температуре и давлении разные вещества с различными атомными номерами в силу указанного обстоятельства могут находиться в различных агрегатных состояниях. Так, при комнатной температуре фтор ($Z=9$) — газ, бром ($Z=35$) — жидкость, а йод ($Z=53$) — кристалл.

Как показывают расчеты и эксперимент, наиболее устойчивой структурой для кристаллов инертных газов является ГЦК-структура.

Итак, силы Ван-дер-Ваальса являются основными силами притяжения в случае кристаллов химически неактивных атомов и между молекулами с насыщенными связями в молекулярных кристаллах. Строго говоря, силы Ван-дер-Ваальса не являются чисто парными силами, как это предполагается при вычислении энергии сцепления с использованием потенциала Леннарда—Джонса. Ясно, что при взаимодействии двух атомов присутствие рядом третьего вызывает перераспределение положительных и отрицательных зарядов в атомах, а следовательно, и изменение энергии взаимодействия между ними. В случае нейтральных атомов эти силы могут рассматриваться парными для больших расстояний, когда выполняются степенные законы, $-a/r^6$ и b/r^{12} . В приближении парных взаимодействий силы Ван-дер-Ваальса,

кроме того, являются центральными и короткодействующими, так как в выражении для силы притяжения входит расстояние в минус седьмой степени.

2.4. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Ионные кристаллы представляют собой соединения с преобладающим ионным характером химической связи, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие между заряженными ионами. Типичными представителями ионных кристаллов являются галогениды щелочных металлов, например, со структурой типа NaCl и CsCl.

При образовании кристаллов типа каменной соли (NaCl) атомы галогенов (F, Cl, Br, I), обладающие большим сродством к электрону, захватывают валентные электроны щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), имеющих низкие ионизационные потенциалы (см. рис. 2.1), при этом образуются положительные и отрицательные ионы, электронные оболочки которых подобны сферически симметричным заполненным s^2p^6 -оболочкам ближайших инертных газов (например, оболочка Na^+ подобна оболочке Ne, а оболочка Cl^- — оболочке Ar). В результате кулоновского притяжения анионов и катионов происходит перекрытие шести внешних p -орбиталей и образуется решетка типа NaCl, симметрия которой и координационное число, равное 6, отвечают шести валентным связям каждого атома со своими соседями (рис. 2.5). Существенным является то, что при перекрытии p -орбиталей имеет место понижение номинальных зарядов (+1 для Na и -1 для Cl) на ионах до небольших реальных значений вследствие сдвига электронной плотности в шести связях от аниона к катиону, так что реальный заряд атомов в соединении оказывается, например, для Na равным +0,92e, а для Cl — отрицательный заряд становится также меньше -1e.

Понижение номинальных зарядов атомов до реальных значений в соединениях свидетельствует о том, что даже при взаимодействии наиболее электроотрицательных и электроположительных элементов образуются соединения, в которых связь не является чисто ионной.

По описанному механизму образуются не только галогениды щелочных металлов, но также нитриды, карбиды многовалентных переходных металлов, большинство которых имеют структуру типа NaCl.

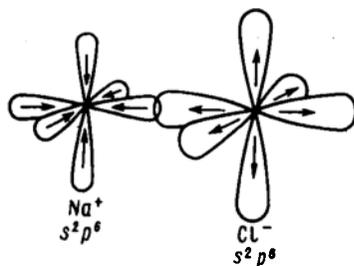


Рис. 2.5. Ионный механизм образования межатомных связей в структурах типа NaCl. Стрелками показаны направления сдвига электронной плотности

В силу того что ионная связь ненаправленна и ненасыщенна, для ионных кристаллов характерны большие координационные числа. Основные особенности строения ионных кристаллов хорошо описываются на основе принципа плотнейших упаковок из шаров определенных радиусов (см. гл. 1). Так, в структуре NaCl крупные анионы Cl образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой заселены все октаэдрические пустоты более мелкими по размеру катионами Na. Таковы структуры KCl, RbCl и многих других соединений. Координационные числа катионов, размеры которых всегда меньше, чем размеры анионов, зависят от отношения радиусов r_k/r_a (r_k — радиус катиона, r_a — радиус аниона).

К ионным кристаллам относятся большинство диэлектриков с высокими значениями удельного электрического сопротивления. Электропроводность ионных кристаллов при комнатной температуре более чем на двадцать порядков меньше электропроводности металлов. Электропроводность в ионных кристаллах осуществляется, в основном, ионами. Большинство ионных кристаллов прозрачны в видимой области электромагнитного спектра.

В ионных кристаллах притяжение обусловлено, главным образом, кулоновским взаимодействием между заряженными ионами. Кроме притяжения между разноименно заряженными ионами существует также отталкивание, обусловленное, с одной стороны, отталкиванием одноименных зарядов, с другой — действием принципа запрета Паули, поскольку каждый ион обладает устойчивыми электронными конфигурациями инертных газов с заполненными оболочками. Такую ситуацию мы уже обсуждали в § 2.3 при рассмотрении природы сил отталкивания при взаимодействии атомов инертных газов. С точки зрения сказанного в простой модели ионного кристалла можно принять, что ионы представляют собой жесткие непроницаемые заряженные сферы, хотя реально под действием электрических полей соседних ионов сферически-симметричная форма ионов в результате поляризации несколько нарушается.

В условиях, когда существуют одновременно и силы притяжения и силы отталкивания, устойчивость ионных кристаллов объясняется тем, что расстояние между разноименными зарядами меньше, чем между одноименными. Поэтому силы притяжения преобладают над силами отталкивания.

Снова, как и в случае молекулярных кристаллов, при расчете энергии сцепления ионных кристаллов будем исходить из обычных классических представлений, считая, что ионы находятся в узлах кристаллической решетки (положениях равновесия), их кинетическая энергия пренебрежимо мала и силы, действующие между ионами, являются центральными. Последнее утверждение для ионных кристаллов вполне справедливо, так как выражение для энергии взаимодействия между двумя

ионами зависит только от расстояния между ними, причем сила направлена вдоль линии, соединяющей ионы.

Выражение для энергии взаимодействия между двумя ионами i и j , находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга, в кристалле, образованном из ионов с зарядами $Z_1 e$ и $Z_2 e$, содержит два члена:

$$U_{ij} = - \left(\pm \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}} \right) + \frac{b}{r_{ij}^n}, \quad (2.23)$$

где первый член соответствует потенциалу сил притяжения при кулоновском взаимодействии, а второй — потенциалу сил отталкивания.

Полагая $r_{ij} = r \cdot \delta_{ij}$, где $r = r_a + r_k$ — расстояние между ближайшими соседними ионами, и суммируя по всем ионам при $j \neq i$, найдем энергию взаимодействия i -го иона со всеми другими ионами:

$$U_i = - \frac{A Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (2.24)$$

Здесь

$$A = \sum_{j \neq i} (\pm 1/\delta_{ij}), \quad B = b \sum_{j \neq i} (1/\delta_{ij}^n) \quad (2.25)$$

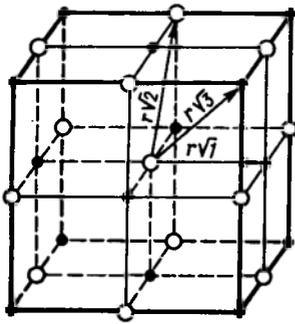
— структурные суммы. Структурная сумма A получила название постоянной Маделунга, она зависит от координационного числа и типа кристаллической структуры. Знаки плюс и минус, если i -й ион заряжен отрицательно, относятся, соответственно, к положительным и отрицательным ионам.

При расчетах постоянной Маделунга надо быть предельно внимательным, поскольку A представляет собой условно сходящийся ряд и его сумма зависит от порядка суммирования.

В качестве примера рассмотрим расчет постоянной Маделунга для структуры NaCl (рис. 2.6). Выберем отрицательный ион Cl⁻ за исходный. Обозначим r ближайшее расстояние между ионами Cl⁻ и Na⁺. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{A}{r} &= \frac{1}{r} \sum_{j \neq i} \frac{1}{\delta_{ij}} = \\ &= \frac{1}{r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Числа +6, -12, +8, -6, +24 и т. д. появляются из-за того,



● Na⁺ ○ Cl⁻

Рис. 2.6. К расчету постоянной Маделунга для структуры NaCl

к $A=1,748$.

Используя выражение (2.24), запишем полную энергию решетки $U(r)$ кристалла, содержащего $2N$ ионов, в виде

$$U(r) = NU_i = -N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r} - \frac{B}{r^n} \right). \quad (2.27)$$

Обычно энергию сцепления ионных кристаллов рассчитывают не на один, а на пару ионов, поэтому мы взяли кристалл, который содержит $2N$ ионов, следовательно, в (2.27) N означает число ионных пар.

В равновесном состоянии ($r=r_0$) энергия $U(r)$ минимальна:

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} \right) = 0. \quad (2.28)$$

Отсюда, после подстановки значения $B = Z_1 Z_2 e^2 A / n \cdot r_0^{n-1}$ в (2.28), энергия сцепления ионного кристалла в расчете на ионную пару составит

$$U(r_0) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2.29)$$

(формула Борна — Ланде).

Если считать, что известны заряды ионов и структура кристалла (откуда можно определить постоянную Маделунга и $r_0 = r_a + r_k$), то для вычисления энергии сцепления нужно знать еще n — показатель степени в потенциале сил отталкивания.

Показатель обычно определяют из *сжимаемости кристалла* κ . По определению,

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}, \quad (2.30)$$

где V — объем кристалла; p — давление. При 0 К $dU = -p dV$, т. е.

$$\frac{1}{\kappa} = V \frac{d^2 U}{dp^2}. \quad (2.31)$$

Объем кристалла $V = \gamma N r^3$, где N — число пар ионов; γ — множитель порядка 1, который зависит от типа структуры. Так, для структуры NaCl объем, занимаемый N молекулами, равен $V = 2 N r^3$, где $r = r_a + r_k$ — расстояние между ближайшими ионами, $\gamma = 2$. Это следует из того, что объем, занимаемый одной молекулой, равен $1/4 a^3$, где параметр кубической ячейки NaCl $a = 2r$. Для CsCl множитель $\gamma = 1,54$; для ZnS со структурой вюрцита $\gamma = 3$ и т. д. Используя выражения (2.27) и (2.28), (2.31), получим

$$n = 1 + \frac{4\pi \epsilon_0 \cdot 9 \gamma r_0^4}{Z_1 Z_2 e^2 A \kappa}. \quad (2.32)$$

Множитель $4\pi \epsilon_0$ появился при записи кулоновского потенциала притяжения в (2.23) в СИ: $\epsilon_0 = 1/(4\pi \cdot 9 \cdot 10^9 \Phi/M)$ — электрическая постоянная.

Подставляя в (2.32) известные для NaCl значения $Z_1 = Z_2 = 1$; $A = 1,748$; $\gamma = 2$; $r_0 = 2,81 \cdot 10^{-10}$ м; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $\kappa = 3,3 \cdot 10^{-11}$ м²/Н, получим $n = 9,4$ и полную потенциальную энергию, приходящуюся на пару ионов (см. (2.29)), — $12,9 \cdot 10^{-19}$ Дж (~ 8 эВ). Это хорошо согласуется со значением ($-7,9$ эВ), полученным экспериментально при комнатной температуре. Легко видеть, что основной вклад (90 %) в энергию сцепления вносит электростатическое взаимодействие и только 10 % приходится на потенциал сил отталкивания.

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

Формула (2.29) для энергии сцепления ионного кристалла, полученная в теории Борна — Ланде, не является чисто теоретической, так как величины n , необходимые для расчетов, определяются экспериментально. При этом расхождение расчетных данных с экспериментальными, как правило, не превышает 3 %.

Согласие между экспериментом и теорией можно улучшить, если в формуле (2.27) для энергии вместо борновского степенного потенциала сил отталкивания использовать более ре-

альный экспоненциальный потенциал $U_{от} = b e^{-r/\rho}$. В этом случае энергию кристалла запишем в виде

$$U(r) = -N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r} - B e^{-r/\rho} \right). \quad (2.33)$$

Производная при $r=r_0$

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0^2} - \frac{1}{\rho} B e^{-r/\rho} \right) = 0. \quad (2.34)$$

Тогда формула для энергии сцепления кристалла примет вид

$$U(r_0) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right) \quad (2.35)$$

(формула Борна — Майера).

Коэффициент ρ также определяется из сжимаемости кристалла:

$$\frac{r_0}{\rho} = 2 + \frac{9 \gamma r_0^4 4 \pi \epsilon_0}{Z_1 Z_2 e^2 A \kappa}. \quad (2.36)$$

Если в (2.36) подставить данные для NaCl, то получим

$$r_0/\rho = 10,46.$$

Отсюда следует, что взаимодействие отталкивания проявляется в области размером $\rho \approx 3 \cdot 10^{-11}$ м.

Существенным преимуществом формулы (2.35) для энергии сцепления является то, что она теоретически более обоснованна, а самое главное — величина ρ изменяется несравненно меньше, чем n . Максимальное отклонение ρ от среднего значения $\langle \rho \rangle = 0,345$ не превышает 6 %.

В общем случае при расчете энергии сцепления ионных кристаллов необходимо также учитывать нулевые колебания решетки и молекулярные силы взаимодействия. При таком учете формула Борна — Майера для энергии сцепления ионного кристалла, приходящейся на одну ионную пару, имеет вид

$$U(r_0) = - \frac{Z_1 Z_2 e^2 A}{r_0} + B e^{-r_0/\rho} - \frac{C}{r_0^6} + E_0, \quad (2.37)$$

где C/r_0^6 — энергия Ван-дер-Ваальса; E_0 — энергия нулевых колебаний.

Указанные уточнения не сказываются на основном выводе о том, что около 90 % энергии сцепления обусловлено кулоновскими силами притяжения. Радиус действия этих сил достаточно велик, так как потенциал, который обратно пропорционален расстоянию, меняется довольно медленно.

2.5. КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

К ковалентным кристаллам относят твердые тела, кристаллическая структура которых образована за счет ковалентной связи. Типичными представителями кристаллов с чисто ковалентной связью являются: алмаз, кремний, германий, серое олово, которые построены по типу структуры алмаза (см. рис. 1.37).

Существует большой класс алмазоподобных соединений $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^VI$, A^IVB^{VII} со структурой типа сфалерита и вюрцита (см. рис. 1.35 и 1.36), при образовании которых наряду с ковалентной связью всегда возникает дополнительная ионная компонента связи, которая увеличивается при переходе от соединений $A^{III}B^V$ к соединениям A^IVB^{VII} . Ковалентные кристаллы, как правило, являются полупроводниками.

Ковалентная связь имеет то же происхождение, что и связь в гомополярных молекулах (H_2 , Cl_2 , I_2 , ...), она обусловлена обменным электронным взаимодействием между атомами. В молекулярных кристаллах (H_2 , Cl_2 , I_2 , ...) ковалентная связь локализована между ядрами в молекуле, молекулы удерживаются вместе слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Однако в случае алмаза или графита несколько валентных электронов являются общими для атома и ряда его соседей, и поэтому невозможно выделить какую-либо группу атомов, которую можно рассматривать как химически насыщенную (рис. 2.7). С этой точки зрения кристалл алмаза представляет собой огромную молекулу.

Если приписать соответствующие связи определенным па-

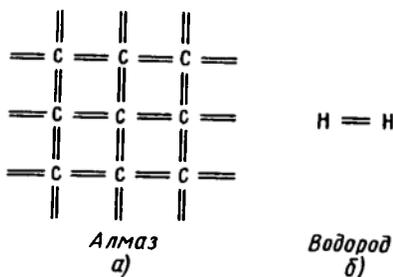


Рис. 2.7. Схематическое изображение связей в структуре алмаза (а) и в молекуле водорода H_2 (б). Каждый атом углерода отдает на связь четыре валентных электрона. В молекуле водорода каждый атом отдает на связь по одному электрону и связь оказывается локализованной

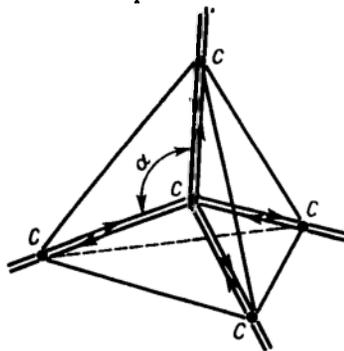


Рис. 2.8. Тетраэдрическое расположение атомов углерода в структуре алмаза. Стрелки — направления обмена

рам атомов, то их можно рассматривать как парные и короткодействующие силы. Однако эти силы не всегда центральны. Так, например, в молекуле H_2 энергия химической связи зависит только от расстояния между атомами, а в алмазе существует тенденция к тому, чтобы соседние атомы располагались в определенном порядке, и для расчета энергии необходимо знать не только расстояния между атомами, но и значения валентных углов. В алмазе атом углерода находится в тетраэдрическом окружении других атомов углерода (рис. 2.8) и угол α между двумя соседними связями составляет примерно 109° .

Количественное рассмотрение ковалентных сил связи очень сложно, поскольку при взаимодействии атомов движение электронов претерпевает радикальное изменение по сравнению с их движением в изолированных атомах, которое уже невозможно описать исходя из обычных классических представлений, а необходимо привлечение представлений квантовой механики.

Для понимания существа ковалентной связи мы ограничимся рассмотрением механизма образования молекулы водорода H_2 при взаимодействии двух атомов водорода.

Атом водорода в изолированном состоянии во внешней оболочке имеет $1s^1$ электрон, так что ему не хватает одного электрона для того, чтобы получилась полностью заполненная оболочка ближайшего к нему инертного газа гелия. При постепенном сближении двух атомов водорода возможно перекрытие электронных оболочек и переход электрона от первого атома ко второму, а второго — к первому. При этом перекрытие может происходить без перехода электронов на более высокие энергетические уровни — электронные оболочки не полностью заполнены и принцип запрета Паули разрешает такое перекрытие.

Если энергия системы двух взаимодействующих атомов при перекрытии ниже, чем энергия системы, в которой атомы изолированы (т. е. находятся на сравнительно большом расстоянии друг от друга), то за счет перекрытия могут возникнуть силы притяжения, которые при дальнейшем сближении атомов сменятся быстро возрастающими силами отталкивания ядер. При некотором расстоянии между ядрами, соответствующем минимуму энергии системы, силы притяжения уравниваются силами отталкивания и образуется молекула H_2 , электронная оболочка которой подобна оболочке инертного газа гелия. В такой молекуле атомов водорода нет, в ней содержатся только составные части этих атомов — два протона и два электрона. Электроны, которые входили в состав отдельных атомов, становятся общими для обоих ядер или, как говорят, электроны коллективизируются обоими ядрами. При этом, поскольку электроны совершенно одинаковы, то при их обмене местами состояние системы не меняется.

С квантово-механической точки зрения поведение валентных электронов в атомах описывается волновой функцией $\psi(r)$, где r — расстояние от центра ядра до места нахождения электрона.

Рассмотрим два изолированных атома a и b , поведение валентных электронов в которых описывается соответственно волновыми функциями ψ_a и ψ_b . Пусть в изолированном состоянии E_a — энергия атома a , а E_b — энергия атома b , так что $E_a + E_b$ — энергия такой системы. При сближении атомов на расстояние порядка суммы атомных радиусов начнется значительное перекрытие волновых функций взаимодействующих атомов. Когда валентные электроны находятся в межъядерном пространстве, электрические поля, действующие со стороны атомов, примерно одинаковы и оказывается возможным обобщение валентных электронов, которые теперь движутся в поле обоих атомов.

Поведение обобществленных электронов описывается так называемой молекулярной волновой функцией ψ , которая носит черты невозмущенных волновых функций ψ_a и ψ_b .

Для решения задачи о поведении коллективизированных электронов рассмотрим стационарные состояния системы, описываемые уравнением Шредингера, не содержащем времени:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.38)$$

где $\hat{H} = \hat{K} + U$ — оператор Гамильтона, \hat{K} — оператор кинетической энергии, U — потенциальная энергия системы, E — полная энергия системы.

Молекула вещества состоит в большинстве случаев из нескольких электронов и нескольких атомных ядер, поэтому оператор кинетической энергии состоит из двух частей: одна часть соответствует кинетической энергии движения ядер, другая — кинетической энергии движения электронов. Потенциальная энергия системы равна ее общей электростатической энергии.

При исследовании движения системы, состоящей более чем из двух частиц, решение уравнения Шредингера может быть только приближенным. Так как масса ядер существенно больше массы электронов, то ядра в молекуле движутся значительно медленнее электронов, что позволяет описывать приближенно движение ядер и электронов в отдельности.

Предположение о малости скоростей движения ядер позволяет опустить в первом приближении в (2.38) оператор их кинетической энергии, а координаты ядер считать фиксированными параметрами. Указанное описание поведения системы носит название адиабатического приближения (подробнее см. гл. 7).

При сделанных предположениях в уравнении Шредингера для молекул и кристаллов можно сохранить только члены, относящиеся к электронной части. Соответственно упростится и

молекулярная волновая функция, которая будет функцией только координат электронов:

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots). \quad (2.39)$$

Многие приближенные методы решения уравнения Шредингера опираются на так называемый *вариационный принцип*. Сущность этого принципа мы рассмотрим в общих чертах на примере *метода молекулярных орбиталей*.

Умножим обе части уравнения (2.38) на комплексно-сопряженную волновую функцию ψ^* . Проинтегрировав по всему объему, получим

$$E = \frac{\int_V \psi^* \hat{H} \psi dV}{\int_V \psi^* \psi dV}. \quad (2.40)$$

В (2.40) гамильтониан системы \hat{H} известен, и для вычисления энергии необходимо знать волновую функцию ψ . Точный вид этой функции не может быть найден прямым решением уравнения Шредингера, поэтому обычно подбирают приближенные значения молекулярной волновой функции исходя из общих физических условий задачи. Лучшей приближенной волновой функцией из данного класса функций будет та, которая отвечает минимальному значению энергии системы, определяемой по формуле (2.40).

В качестве молекулярной волновой функции ψ выберем волновую функцию, которая описывает движение одного электрона в общем поле двух атомов a и b . В качестве примера можно назвать молекулярный ион водорода H_2^+ . Такая волновая функция носит название молекулярной орбитали МО. Для одномерной молекулы МО является линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО) изолированных атомов:

$$\psi = C_a \psi_a + C_b \psi_b = N(\psi_a + \lambda \psi_b); \quad N = C_a; \quad \lambda = C_b/C_a, \quad (2.41)$$

где ψ_a и ψ_b — невозмущенные атомные волновые функции; C_a и C_b — постоянные коэффициенты, характеризующие долю участия в молекулярной волновой функции каждой из атомных орбит. Из условия нормировки волновой функции

$$\int_V |\psi|^2 dV = 1 \quad (2.42)$$

найдем

$$C_a^2 + 2 C_a C_b S + C_b^2 = 1, \quad (2.43)$$

где $S = \int_V \psi_a \psi_b dV$ — интеграл перекрытия, характеризующий

степень перекрытия атомных волновых функций при взаимодействии. Обычно $S < 1$.

Подставив молекулярную волновую функцию (2.41) в (2.40), получим для энергии системы выражение

$$E = \frac{C_a^2 E_a + 2 C_a C_b A + C_b^2 E_b}{C_a^2 + 2 C_a C_b S + C_b^2}, \quad (2.44)$$

где

$$E_a = \int_V \psi_a^* \hat{H} \psi_a dV, \quad E_b = \int_V \psi_b^* \hat{H} \psi_b dV \quad (2.45)$$

соответствуют энергиям кулоновского электростатического взаимодействия электронов с ядрами, электронов между собой и ядер между собой ($E_a, E_b < 0$) и

$$A = \int_V \psi_a^* \hat{H} \psi_b dV = \int_V \psi_b^* \hat{H} \psi_a dV - \quad (2.46)$$

обменный интеграл, представляющий собой дополнительную энергию взаимодействия, возникающую вследствие перераспределения электронной плотности при перекрытии атомных волновых функций. Здесь по знаку $A < 0$, а по модулю $|A| > |E_a|, |E_b|$. Равенство (2.46) справедливо в силу самосопряженности оператора \hat{H} (эрмитов оператор).

Минимальное значение энергии находим варьированием E (2.44) по параметрам C_a и C_b :

$$\frac{\partial E}{\partial C_a} = 0; \quad \frac{\partial E}{\partial C_b} = 0. \quad (2.47)$$

Варьирование приводит к системе линейных уравнений относительно коэффициентов C_a и C_b :

$$\begin{aligned} (E_a - E) C_a + (A - E S) C_b &= 0, \\ (A - E S) C_a + (E_b - E) C_b &= 0, \end{aligned} \quad (2.48)$$

где E — искомое значение энергии системы.

Система уравнений (2.48) имеет нетривиальные решения, если детерминант:

$$\Delta = \begin{vmatrix} (E_a - E) & (A - E S) \\ (A - E S) & (E_b - E) \end{vmatrix} = 0. \quad (2.49)$$

Отсюда получаем уравнение, из которого можно определить E :

$$(E - E_a)(E - E_b) - (A - E S)^2 = 0. \quad (2.50)$$

Для случая симметричной двухатомной молекулы ($E_a = E_b$), обозначив $\lambda = C_b/C_a$, из уравнений (2.48) находим $\lambda^2 = 1$ или

$\lambda = \pm 1$. Значению $\lambda = +1$ отвечает симметричная волновая функция [см. (2.41)]

$$\psi_{\text{сим}} = \psi_a + \psi_b. \quad (2.51)$$

Значению $\lambda = -1$ отвечает антисимметричная волновая функция

$$\psi_{\text{ант}} = \psi_a - \psi_b. \quad (2.52)$$

Двум собственным функциям (2.51) и (2.52) соответствуют и два значения энергии:

$$E_1 = U_{\text{сим}} = \frac{E_a + A}{1 + S} \quad \text{и} \quad E_2 = U_{\text{ант}} = \frac{E_a - A}{1 - S}. \quad (2.53)$$

Из полученных результатов вытекает два важных вывода.

1. При сближении атомов и перекрытии их волновых функций происходит расщепление энергетического уровня $E_a = E_b$ на два молекулярных уровня энергии $U_{\text{сим}}$ и $U_{\text{ант}}$. При этом из-за того, что $S < 1$, $A < 0$, уровень $U_{\text{сим}}$ понижается, а $U_{\text{ант}}$ повышается относительно исходного уровня энергии в изолированном состоянии $E_a = E_b$ (рис. 2,9)

Понижение уровня $U_{\text{сим}}$ соответствует возникновению сил притяжения. Так как $|A| > |E_a|$, то понижение уровня обусловлено, в основном, обменным интегралом A , поэтому такие силы притяжения и получили название *обменных*.

2. Понижение энергии $U_{\text{сим}}$ связано с повышением электронной плотности между ядрами взаимодействующих атомов из-за значительного перераспределения электронной плотности по сравнению с плотностями в изолированных атомах. Это легко установить, поскольку электронная плотность пропорциональна $|\psi|^2$. В случае понижения энергии электронная плотность пропорциональна $\psi_{\text{сим}}^2 = (\psi_a + \psi_b)^2 = \psi_a^2 + 2\psi_a\psi_b + \psi_b^2$. Отсюда видим, что в пространстве между ядрами электронная плотность повышается по сравнению с суммарной плотностью, которая могла бы получиться при простом сложении плотностей изолированных атомов. В возбужденном состоянии $U_{\text{ант}}$ электронная плотность $\psi_{\text{ант}}^2 = (\psi_a - \psi_b)^2$ в межъядерном пространстве значительно понижается, а в случае одинаковых атомов и вовсе становится равной нулю. Ядра оказываются менее экранированными электронами, и силы отталкивания между ними превышают силы притяжения. Молекула не образуется.

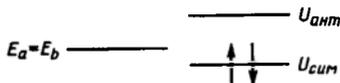


Рис. 2.9. Схема энергетических уровней при взаимодействии двух атомов a и b

При рассмотрении реальной молекулы H_2 возникает дополнительная трудность, связанная с тем, что нужно решать не одноэлектронную, а двухэлектронную задачу. В этом случае необходимо учитывать принцип запрета Пау-

ли. Основному состоянию молекулы H_2 (притяжению) отвечает в соответствии с этим принципом размещение обоих электронов на низшем энергетическом уровне с противоположной ориентацией спинов, как это показано на рис. 2.9. В состоянии $U_{\text{ант}}$ спины должны быть параллельны, что противоречит принципу Паули.

Электронная плотность в межъядерном пространстве молекулы водорода значительно выше, чем у молекулярного водорода. Это приводит к тому, что расстояние между ядрами $l a = 1,38 a_0 = 0,074 \text{ нм}$ ($a_0 = 0,053 \text{ нм}$ — радиус боровской орбиты) в H_2 оказывается меньше, чем $r_{H_2^+} = 2 a_0 = 0,106 \text{ нм}$ в H_2^+ . Соответственно энергия диссоциации молекулы H_2 , равная 4,72 эВ, примерно в два раза больше энергии диссоциации H_2^+ (2,64 эВ).

Переходя от молекулы водорода к кристаллам, отметим: *основной характерной особенностью ковалентных кристаллов является то, что количество ковалентных связей, образуемых каждым атомом со своими соседями, равно количеству неспаренных внешних электронов атома в свободном состоянии или в возбужденном валентном состоянии.* В этом смысле ковалентная связь является насыщенной. Дело в том, что атомы при взаимодействии могут возбуждать друг друга и производить распаривание электронов, т. е. переводить один из спаренных электронов в свободную ячейку на незанятый энергетический уровень. Так, например, структура типа алмаза у элементов IV группы, имеющих четыре внешних валентных электрона $s^2 p^2$ (алмаз Si, Ge, α -Sn), возникает вследствие перехода одного s -электрона в p -состояние (рис. 2.10).

При взаимодействии атомов углерода один из $2s$ -электронов переходит в свободную $2p$ -ячейку, и уже у углерода на внешних оболочках получается четыре неспаренных электрона. В результате взаимного возбуждения все четыре электрона сместились со своих орбит и находятся на смешанных, или *гибридных, орбитах.* Это явление называется *гибридизацией s - и p -электронов.*

В алмазоподобных соединениях (сфалерит, вюрцит) образование четырех связей требует перехода одного—трех электронов от элементов V—VII групп к элементам I—III групп. Переход электронов и поляризация ведут к появлению эффективных зарядов на атомах, поэтому к ковалентной компоненте добавляется небольшая ионная компонента.

В заключение подчеркнем, что наиболее характерная черта ковалентной связи —

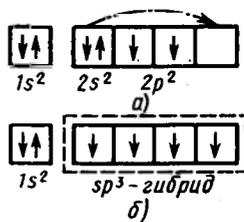


Рис. 2.10. Распределение валентных электронов по орбиталям в углероде: а) электронная оболочка атома углерода в свободном, нормальном состоянии; б) возбужденное состояние

ея сильная направленность в пространстве, т. е. она образуется в тех направлениях, в которых локализуется электронная плотность. Вследствие направленности связи ковалентные кристаллы обладают высокой твердостью и хрупкостью.

2.6. МЕТАЛЛЫ

Металлические твердые тела в отличие от других типов твердых тел обладают рядом интересных особенностей. К этим особенностям следует отнести высокую электропроводность, металлический блеск, связанный с большими коэффициентами отражения электромагнитных волн, высокую пластичность (ковкость) и др. Удельная электропроводность металлов при комнатных температурах составляет 10^8 — 10^9 Ом⁻¹·м⁻¹, тогда как типичные неметаллы, например кварц, проводят электрический ток примерно в 10^{24} раз хуже типичного металла серебра. Для металлов характерно возрастание электропроводности с понижением температуры. Из 103 элементов таблицы Менделеева 19 не являются металлами.

Названные специфические свойства, по существу, обусловлены наличием в металлах свободных электронов. Металлическая связь возникает при взаимодействии атомов электроположительных элементов, внешние валентные электроны которых связаны с ядром относительно слабо. При образовании твердого состояния в результате перекрытия волновых функций металлических атомов (например, атомов Na) движение электронов, как и в случае ковалентной связи, претерпевает радикальное изменение и электроны обобществляются. При этом каждая соседняя пара электронов предпочла бы образовать молекулу, с тем чтобы поделить себя между двумя атомами. Но у каждого атома Na в твердом состоянии имеется в среднем восемь соседей и только один валентный электрон, который должен быть поделен с каждым из этих соседей. В отличие от случая ковалентной связи, когда пара электронов, в основном, курсирует между двумя соседними атомами, коллективизированному электрону в металле приходится совершать довольно сложный путь, посещая по очереди каждый атом (положительный ион) твердого тела. В описанной ситуации все ионы обладают всеми электронами вместе, а электроны могут свободно перемещаться от одного иона к другому.

Итак, в металле внешние валентные электроны атомов коллективизированы и образуют газ или жидкость, заполняющую межионное пространство. Положительно заряженные ионы стягиваются отрицательно заряженным электронным газом в кристалл. Из сказанного следует, что связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом.

При расчетах энергии сцепления металлических кристаллов необходимо учитывать взаимодействие: атомных остатков друг с другом, атомных остатков с коллективизированными электронами и коллективизированных электронов друг с другом.

Взаимодействие положительных атомных остатков друг с другом не сводится только к их взаимному отталкиванию, а заключается также в перекрытии их внешних электронных оболочек, ведущем к образованию валентных связей. Именно это-то перекрытие и позволяет объяснить образование того или иного типа кристаллических структур.

Для грубой оценки энергии сцепления щелочных металлов обычно пользуются *ионной моделью*. Согласно этой модели, положительно заряженные ионы, которые считают точечными, располагаются в узлах кристаллической решетки, а коллективизированные электроны равномерно распределены между ионами. Энергия сцепления металлического кристалла в такой модели может быть рассчитана с помощью методов, используемых при расчете энергии сцепления ионных кристаллов.

Как показывают расчеты, энергия кулоновского притяжения, приходящаяся на один атом, между положительными ионами и отрицательно заряженными электронами для щелочных металлов, кристаллизующихся по типу ОЦК-решетки, может быть представлена в виде (в эВ/атом):

$$U_{\text{пр}} = - \frac{24,35}{(r_s/a_0)}. \quad (2.54)$$

Здесь $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ м — боровский радиус; $r_s = [3/(4\pi n)]^{1/3}$ — радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один коллективизированный электрон; $n = N/V$ — концентрация коллективизированных электронов.

В равновесии силы притяжения должны уравниваться силами отталкивания. В металлах силы отталкивания связаны, в основном, с движением коллективизированных электронов, которые создают внутри металла давление. Внутреннее давление, создаваемое электронами, связано с их кинетической энергией, поэтому очевидно, что притяжение (2.54) должно уравниваться кинетическую энергию электронов.

Для одновалентных щелочных металлов имеется по одному электрону на атом, тогда средняя кинетическая энергия электрона (в эВ/атом)

$$U_{\text{кин}} = \frac{3}{5} E_F = \frac{30,1}{(r_s/a_0)^2}, \quad (2.55)$$

где энергия Ферми (см. гл. 6)

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{(r_s/a_0)^2 a_0^2} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3}$$

Кроме $U_{\text{пр}}$ и $U_{\text{кин}}$ в формуле для энергии кристалла необходимо также учесть электрон-электронное взаимодействие, обусловленное обменными эффектами (в эВ/атом):

$$U_{\text{эл}} = - \frac{12,5}{(r_s/a_0)}. \quad (2.56)$$

Окончательную формулу энергии щелочного металла, выраженной в эВ/атом, запишем как сумму трех членов (2.54), (2.55) и (2.56):

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{кин}} + U_{\text{эл}} = \frac{30,1}{(r_s/a_0)^2} - \frac{36,8}{(r_s/a_0)}. \quad (2.57)$$

При равновесии из (2.57) получим $r_s/a_0 = 1,6$.

Экспериментально наблюдаемые значения r_s/a_0 для щелочных металлов изменяются от 2 до 6, т. е. значительно отличаются от расчетных. Такое расхождение связано с тем, что ионная модель металла слишком груба, чтобы можно было рассчитывать на хорошее согласие с опытом. Однако представление о структуре металла как об ионном остоле, погруженном в электронный газ, компенсирующий силы отталкивания между ионами и связывающий их в кристалл, достаточно точно отражает реальную ситуацию.

В металле свободные электроны определяют не только электрические и другие свойства, но и кристаллическую структуру. Наличие свободных электронов обуславливает ненаправленный и ненасыщенный характер металлической связи. Большинство металлов кристаллизуется в структурах, отвечающих плотнейшей шаровой упаковке атомов с максимальными координационными числами, равными 12 (ГЦК- и ГПУ-решетки). Ряд металлов также кристаллизуется в виде простых ОЦК-структур с координационным числом 8. Один и тот же элемент в зависимости от внешних условий может кристаллизоваться в виде различных структур (*явление полиморфизма*). Например, Li и Na при низких температурах образуют плотноупакованную гексагональную решетку, а при комнатных — кубическую объемно-центрированную. Практически многие металлы обладают свойством полиморфизма.

В зависимости от кристаллической структуры один и тот же элемент может быть либо металлом, либо полупроводником, либо диэлектриком. Например, известно, что белое олово — металл, а серое — полупроводник, углерод в виде алмаза — диэлектрик, а в виде графита он проявляет металлические свойства.

В заключение отметим, что некоторые черты ковалентной и молекулярной связи можно обнаружить в металлах, особенно в благородных (Au, Ag и др.), в атомах которых d -оболочки не очень сильно связаны с ядром, и поэтому при взаимодействии они испытывают существенные искажения.

ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Реальные кристаллы отличаются от идеализированной модели наличием достаточно многочисленных нарушений регулярного расположения атомов. Любое отклонение от периодической структуры кристалла называют *дефектом*. Дефекты структуры оказывают существенное, порой определяющее, влияние на свойства твердых тел. Такими структурно-чувствительными, т. е. зависящими от дефектов структуры, свойствами являются электропроводность, фотопроводимость, люминесценция, прочность и пластичность, окраска кристаллов и т. д. Процессы диффузии, роста кристаллов, рекристаллизации и ряд других можно удовлетворительно объяснить, исходя из предположения об их зависимости от дефектов. В настоящее время основные сведения о дефектах необходимы не только физикам, но также конструкторам и создателям приборов на основе твердых тел, занимающимся выращиванием совершенных монокристаллов, а также другим специалистам.

3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕФЕКТОВ

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

Точечные (нульмерные) дефекты. Само их название свидетельствует о том, что нарушения структуры локализованы в отдельных точках кристалла. Размеры указанных дефектов во всех трех измерениях не превышают одного или нескольких межатомных расстояний.

К точечным дефектам относят *вакансии* (вакантные узлы кристаллической решетки*), атомы в междоузлиях, атомы примесей в узлах или междоузлиях, а также сочетания примесь—вакансия, примесь — примесь, двойные и тройные вакансии (ди- и тривакансии и др.).

Линейные (одномерные) дефекты характеризуются тем, что нарушения периодичности простираются в одном измерении на расстояния, много большие параметра решетки, тогда

* Еще раз подчеркнем, что кристаллическая решетка и кристаллическая структура — понятия различные. Узел решетки не обязательно совпадает с атомом в кристалле; обязательным является только идентичность расположения атомов вокруг узла. Однако при описании дефектов, для простоты, обычно считают, что узлы решетки совпадают с материальными частицами.

как в двух других измерениях они не превышают нескольких параметров.

Линейными дефектами являются *дислокации, микротрещины*. Возможно также образование неустойчивых линейных дефектов из цепочек точечных дефектов.

Поверхностные (двухмерные) дефекты в двух измерениях имеют размеры, во много раз превышающие параметр решетки, а в третьем — несколько параметров.

Границы зерен и двойников, дефекты упаковки, межфазные границы, стенки доменов, а также поверхность кристалла представляют собой двухмерные дефекты.

Объемные (трехмерные) дефекты — это микропустоты и включения другой фазы. Они возникают обычно при выращивании кристаллов или в результате некоторых воздействий на кристалл. Так, например, наличие большого количества примесей в расплаве, из которого ведется кристаллизация, может привести к выпадению крупных частиц второй фазы.

Двухмерные дефекты также могут быть следствием наличия примесей в расплаве.

Дислокации возникают в результате пластической деформации кристалла в процессе роста или при последующих обработках.

Точечные дефекты могут появиться в твердых телах вследствие нагревания (*тепловые дефекты*), облучения быстрыми частицами (*радиационные дефекты*), отклонения состава химических соединений от стехиометрии (*стехиометрические дефекты*), пластической деформации.

3.2. ТЕПЛОВЫЕ ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Механизм возникновения термодинамически равновесных точечных дефектов впервые был предложен Я. И. Френкелем. Введенные им представления просты и наглядны.

В физике хорошо известно явление сублимации — испарения твердых тел. Над поверхностью твердых тел, так же как и над поверхностью жидкости, всегда существует «пар», состоящий из атомов данного вещества. Атомы, образующие поверхностный слой кристалла, могут вследствие нагревания приобрести кинетическую энергию, достаточную для того, чтобы оторваться от поверхности и перейти в окружающее пространство. Я. И. Френкель предположил, что такой отрыв может иметь место не только для поверхностных атомов, но и для атомов внутри кристалла. Действительно, согласно основным принципам статистической физики, даже в том случае, когда средняя кинетическая энергия атомов очень мала, в кристалле всегда найдется некоторое количество атомов, кинетическая энергия которых может быть очень велика; при этом в соответ-

ствии с вероятностным характером этого явления любой атом кристалла в тот или иной момент времени может приобрести энергию, значительно большую, чем средняя кинетическая энергия атомов кристалла. Такой атом может выйти из своего равновесного положения, т. е. из узла решетки. Перемещаясь по кристаллу и передавая энергию остальным атомам, он занимает новое равновесное положение. Если все ближайшие узлы решетки заняты, то он может разместиться только в междуузлии. Оставшийся пустым узел решетки получил название вакансии. Точечные дефекты в виде совокупности атомов в междуузлиях и вакансий называют *дефектами по Френкелю* (рис. 3.1).

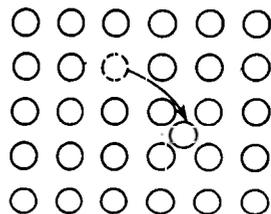


Рис. 3.1. Дефект по Френкелю

Парные дефекты Френкеля возникают легче в кристаллах, содержащих большие межатомные промежутки, чем в плотноупакованных. В последних для междуузельных атомов, попросту говоря, нет места. Примером кристаллов первого типа являются кристаллы со структурой алмаза и каменной соли, а кристаллов второго типа — металлы с плотной упаковкой. Так, например, маловероятно встретить при обычных условиях междуузельные атомы в гранецентрированных (ГЦК) металлах. Единственным типом междуузельных атомов здесь являются лишь малые примесные атомы, такие, как атомы бора, углерода, азота.

В ГЦК-решетке они занимают весьма тесные тетраэдрические междуузлия типа $(1/4, 1/4, 1/4)$ или несколько более просторные октаэдрические типа $(1/2, 1/2, 1/2)$ (рис. (3.2)).

В объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетке имеются междуузлия с тетраэдрической симметрией типа $(1/2, 1/4, 0)$, а также несколько менее просторные междуузлия типа $(1/2, 1/2, 0)$ и эквивалентные им междуузлия типа $(1/2, 0, 0)$ (рис. 3.3).

Полупроводники со структурой алмаза, вюрцита, цинковой обманки и близких к ним являются относительно рыхлыми. Они содержат большие межатомные пустоты, в которых могут легко размещаться междуузельные атомы. Междуузлия в структуре алмаза имеют тетраэдрическое окружение. Их расположение иллюстрируется рис. 3.4.

По возможности размещения междуузельных атомов структуры с ионной связью занимают промежуточное положение между плотноупакованными металлами и полупроводниками с ковалентной связью. Несмотря на то, что геометрия решетки оставляет для них некоторое пространство, ионы часто сильно различаются по объему и в результате упаковка получается

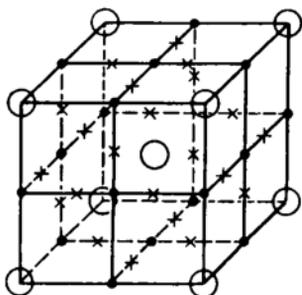


Рис. 3.2. Расположение междоузлий в ГЦК-решетке: x — тетраэдрические; o — октаэдрические

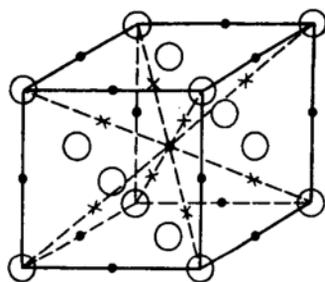


Рис. 3.3. Расположение междоузлий в ОЦК-решетке: x — тетраэдрические; o — октаэдрические

довольно-таки плотной. Поэтому вероятность появления междоузельных атомов в ионных соединениях сильно изменяется от одного вещества к другому.

Кроме парных дефектов, по Френкелю, в кристаллах имеются и одиночные точечные дефекты — вакансии, впервые рассмотренные В. Шоттки (рис. 3.5).

Дефекты по Шоттки обычно встречаются в кристаллах с плотной упаковкой атомов, где образование междоузельных атомов затруднено и энергетически не выгодно. Процесс образования дефектов в таком кристалле может происходить следующим образом. Некоторые атомы из приповерхностного слоя в результате теплового движения могут оказаться в состоянии «частичной» диссоциации, т. е. они могут выйти из кристалла на поверхность (рис. 3.5). Образовавшаяся вакансия мигрирует затем в объем кристалла.

Образование дефектов по Шоттки уменьшает плотность кристалла из-за увеличения его объема при постоянной массе.

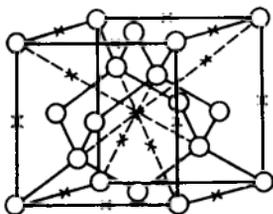


Рис. 3.4. Расположение тетраэдрических междоузлий в структуре алмаза: x — междоузлие; o — атом

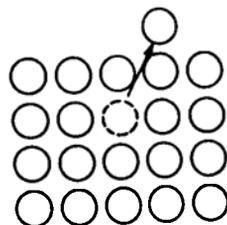


Рис. 3.5. Дефект по Шоттки

При образовании дефектов по Френкелю плотность остается неизменной, так как объем кристалла не изменяется. Измерения плотности свидетельствуют о том, что, например, для чистых щелочно-галогидных кристаллов доминирующими дефектами являются дефекты по Шоттки, а для чистых кристаллов галогенидов серебра — дефекты по Френкелю.

3.3. РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

Образование точечных дефектов требует значительных затрат энергии. Эта энергия находится в прямой зависимости от прочности химических связей и пропорциональна энергии связи в кристалле. Так, чтобы создать вакансию в кристалле германия или кремния, надо разорвать четыре ковалентные связи. Вычисления показывают, что энергия образования вакансии в германии равна примерно $3,2 \cdot 10^{-19}$ Дж (2 эВ), а в кремнии — $3,7 \cdot 10^{-19}$ Дж (2,3 эВ). Однако, несмотря на это, при относительно высоких температурах существование дефектов является энергетически выгодным. Дело в том, что введение дефектов не только увеличивает внутреннюю энергию кристалла, но и увеличивает его энтропию. Таким образом, для заданной термодинамической температуры T свободная энергия $F = E - TS$ минимальна при некоторой концентрации дефектов. Последняя определяется балансом энергетической и энтропийной составляющих F .

В общем случае кристалл содержит и дефекты по Френкелю, и дефекты по Шоттки. Однако преобладают те нарушения, для образования которых требуется меньшая энергия.

Предположим, что имеется лишь один тип дефектов, например, дефекты по Френкелю. Кроме того, будем считать, что: 1) объем кристалла не зависит от температуры; 2) дефекты не зависят друг от друга; 3) частоты колебаний атомов в решетке не зависят от наличия вакансий или междоузельных атомов.

Обозначим E_F — энергию образования пары Френкеля, а N и N' — числа атомов и междоузлий в кристалле.

Пусть при определенной термодинамической температуре T из узлов в междоузлия перешло n атомов и, следовательно, возникло столько же вакансий. Образование дефектов сопровождается разупорядочением расположения атомов в кристалле и приводит к увеличению энтропии кристалла S :

$$S = \kappa_B \ln W, \quad (3.1)$$

где κ_B — постоянная Больцмана, W — термодинамическая вероятность, представляющая собой число способов, которыми может быть осуществлено данное состояние системы. В теории точечных дефектов эту энтропию часто называют конфигурационной, так как она связана с перераспределением атомов в

твердом теле. Число способов, которыми n вакансий может быть распределено по N узлам, определяется выражением

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (3.2)$$

Аналогично запишем число способов, которыми n атомов могут быть размещены по N' междоузлиям:

$$W' = \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \quad (3.3)$$

Увеличение конфигурационной энтропии в результате образования дефектов Френкеля определяется следующим выражением:

$$S = \kappa_B [\ln W + \ln W'] = \kappa_B \left[\ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + \ln \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \right] \quad (3.4)$$

Используя приближенную формулу Стирлинга, которая при больших значениях x может быть записана в виде

$$\ln x! \approx x(\ln x - 1),$$

вместо (3.4) получим

$$S = \kappa_B [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n] + \kappa_B [N' \ln N' - (N'-n) \ln (N'-n) - n \ln n] \quad (3.5)$$

Если на образование одного дефекта по Френкелю затрачивается энергия E_F , то увеличение внутренней энергии кристалла при образовании n дефектов составит

$$E = n E_F \quad (3.6)$$

Запишем теперь выражение для свободной энергии

$$F = n E_F - \kappa_B T \{ [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n] + [N' \ln N' - (N'-n) \ln (N'-n) - n \ln n] \} \quad (3.7)$$

В состоянии теплового равновесия свободная энергия должна быть минимальна по отношению к изменению n , т. е. должно выполняться условие

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0 \quad (3.8)$$

После минимизации свободной энергии, определяемой выражением (3.7), и соответствующих преобразований получим

$$E_F = \kappa_B T \ln \left(\frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} \right) \quad (3.9)$$

или

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp\left(-\frac{E_F}{\kappa_B T}\right). \quad (3.10)$$

Отсюда находим число пар Френкеля:

$$n = \sqrt{(N-n)(N'-n)} \exp\left(-\frac{E_F}{2\kappa_B T}\right). \quad (3.11)$$

Если учесть, что $n \ll N$ и $n \ll N'$, то

$$n = \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{E_F}{2\kappa_B T}\right). \quad (3.12)$$

Если за N и N' принять соответственно число узлов и междоузлий, приходящихся на единичный объем, например, на 1 см^3 , то n в (3.11) и (3.12) представляет собой концентрацию пар Френкеля. Очевидно, что концентрация пар Френкеля равна нулю при $T=0 \text{ К}$ и экспоненциально растет с температурой.

Аналогичный термодинамический расчет может быть проведен и для вычисления концентрации дефектов по Шоттки. Изменение свободной энергии кристалла, содержащего N атомов и n вакансий, в этом случае составит

$$F = n E_V - \kappa_B T \ln \frac{N!}{(N-n)! n!} \quad (3.13)$$

где E_V — энергия образования вакансии. Используя формулу Стирлинга и условие (3.8), получим

$$E_V = \kappa_B T \ln \frac{N-n}{n}. \quad (3.14)$$

Отсюда при $n \ll N$ находим

$$n = N \exp\left(-\frac{E_V}{\kappa_B T}\right). \quad (3.15)$$

В отличие от соотношения (3.12) здесь в энергии активации нет множителя $1/2$. При вычислении концентрации пар Френкеля он появляется из-за учета одновременного образования дефектов двух типов в равных количествах.

Оценим относительную долю вакансий $V = \frac{n}{N}$, например, для меди при термодинамической температуре 1000 К . Энергия образования вакансии в меди составляет $\sim 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Из (3.15) следует, что

$$V = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_V}{\kappa_B T}\right) \approx 10^{-5}.$$

Это означает, что при данных условиях одна вакансия приходится примерно на 10^5 узлов решетки.

При выводе выражений (3.12) и (3.15) предполагалось, что колебания атомов в решетке не зависят от наличия вакансий или междоузельных атомов. Однако ясно, что вблизи вакансии или междоузельного атома происходит некоторое искажение структуры. Вследствие этого частоты колебаний атомов в искаженных областях могут отличаться от частот колебаний в ненарушенной части кристалла. Чтобы учесть это, при вычислении свободной энергии кроме конфигурационной энтропии вводят еще один энтропийный член — *термическую (или тепловую) энтропию* S_T , характеризующую число равновероятных способов, которыми энергия кристалла может быть распределена между колебаниями с различными частотами.

Если вблизи вакансии имеется z ближайших соседних атомов с частотой колебаний $\nu' < \nu$, то при наличии n вакансий в кристалле возникает $3nz$ осцилляторов с частотой ν' и $3N - 3nz$ осцилляторов с частотой ν . Расчет показывает, что увеличение тепловой энтропии в этом случае (при образовании n вакансий) составляет

$$S_T = 3 \kappa_B z \ln \left(\frac{\nu}{\nu'} \right). \quad (3.16)$$

Учитывая (3.16) при записи выражения для свободной энергии и проведя расчет, аналогичный описанному выше, получим выражение для концентрации дефектов по Шоттки

$$n = N \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^{3z} \exp \left(- \frac{E_V}{\kappa_B T} \right). \quad (3.17)$$

Аналогично для концентрации дефектов по Френкелю

$$n = \sqrt{NN'} \left(\frac{\nu}{\nu'} \right)^{3z} \exp \left(- \frac{E_F}{2\kappa_B T} \right). \quad (3.18)$$

Оценка значений коэффициентов $(\nu/\nu')^{3z}$ для некоторых кристаллов была сделана Моттом. Оказалось, например, что $(\nu/\nu')^{3z} \approx 64$ для NaCl.

При значительной концентрации вакансий в кристалле происходит их объединение в дивакансии, тривакансии и более сложные комплексы. Таким образом, могут образоваться и микропустоты (поры). Объединение вакансий в вакансионные комплексы вызывается условиями термодинамического равновесия системы, поскольку энергия поливакансий всегда меньше энергии образования составляющих их моновакансий на энергию связи последних в комплексе. Так, например, энергия образования дивакансии E_{V_2} меньше энергии образования двух вакансий, а именно

$$E_{V_2} = 2E_V - E_c, \quad (3.19)$$

где E_c — энергия связи вакансий в дивакансии.

Обозначим n_2 число образовавшихся дивакансий. Если координационное число равно z , то имеется $Nz/2$ соседних пар узлов решетки в кристалле, по которым n_2 дивакансии могут быть распределены следующим числом способом:

$$W = \frac{\left(\frac{Nz}{2}\right)!}{\left(\frac{Nz}{2} - n_2\right)! n_2!}. \quad (3.20)$$

Используя тот же прием, что и при выводе формул (3.12), (3.15) без учета тепловой энтропии, получим

$$n_2 = \frac{Nz}{2} \exp\left(-\frac{E_{V_2}}{\kappa_B T}\right). \quad (3.21)$$

Принимая во внимание (3.19), найдем соотношение между концентрацией дивакансий и концентрацией моновакансий:

$$V_2 = \frac{n_2}{N} = \frac{z}{2} e^{-\frac{2E_V}{\kappa_B T}} e^{\frac{E_c}{\kappa_B T}} = \frac{z}{2} V^2 e^{\frac{E_c}{\kappa_B T}}. \quad (3.22)$$

Таким образом,

$$\frac{V_2}{V} = \frac{z}{2} V e^{\frac{E}{\kappa_B T}}. \quad (3.23)$$

Здесь, как и ранее, $V = \frac{n}{N}$ обозначена относительная концентрация вакансий, а V_2 — относительная концентрация дивакансий.

Из (3.23) следует, например, что для ГЦК-решетки, где $z=12$, соотношение между концентрациями двух типов дефектов может быть записано так:

$$\frac{V_2}{V} = 6 V \exp\left(\frac{E_c}{\kappa_B T}\right). \quad (3.24)$$

Здесь множитель 6 представляет собой число независимых ориентаций комплекса в решетке.

Аналогично тому, как было получено выражение для концентрации дивакансий, можно получить соответствующие формулы для любого комплекса вакансий или междоузельных атомов:

$$V_2 = \frac{n_2}{N} = C_2 V^2 e^{\frac{E_{c_2}}{\kappa_B T}}$$

$$V_3 = \frac{n_3}{N} = C_3 V^3 e^{-\frac{E_{c_2}}{\kappa_B T}} e^{-\frac{E_{c_3}}{\kappa_B T}}$$

$$V_4 = \frac{n_4}{N} = C_4 V^4 e^{-\frac{E_{c_2}}{\kappa_B T}} e^{-\frac{E_{c_3}}{\kappa_B T}} e^{-\frac{E_{c_4}}{\kappa_B T}} \quad (3.25)$$

где E_{c_2} , E_{c_3} и т. д. — дополнительные энергии связи. Например, E_{c_3} — дополнительная энергия связи комплекса из трех дефектов по сравнению с энергией связи комплекса из двух дефектов. Комбинаторные множители C_2 , C_3 и т. д. находят путем подсчета числа независимых ориентаций каждого комплекса.

В реальных кристаллах всегда имеются примеси чужеродных атомов. При наличии точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов) возможно образование комплексов дефект-примесь. Естественно, что образование таких комплексов определяется как концентрацией примеси, так и концентрацией дефектов. В условиях термического равновесия концентрацию таких комплексов можно определить таким же методом, каким мы пользовались при рассмотрении вакансий и дивакансий. Так, для концентрации комплексов вакансия — атом примеси в узле имеем

$$\frac{C}{I_0 - C} = z V \exp\left(-\frac{E_c}{\kappa_B T}\right). \quad (3.26)$$

Здесь C и I_0 обозначены концентрации комплексов и атомов примеси, выраженные в атомных долях; z — координационное число атома примеси; E_c — энергия связи вакансии с атомом примеси.

В энергию связи дефекта с примесью входят две основные составляющие: энергия электростатического взаимодействия между примесью и дефектом и изменение энергии деформации вокруг примесного атома. Если атом примеси отличается по размеру от атома растворителя, то деформация окружающей его области может быть уменьшена при помещении дефекта рядом с этим атомом. Следует ожидать, что вакансии будут притягиваться к зонам сжатия, а междоузельные атомы — к зонам растяжения. Расчет энергии связи дефекта и примеси представляет собой сложную задачу.

3.4. ТЕПЛОВЫЕ ДЕФЕКТЫ В БИНАРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В бинарных кристаллах, например простейшего типа АВ, дефекты по Френкелю и дефекты по Шоттки могут возникать как в подрешетке А, так и в подрешетке В. При этом возможно

образование следующих типов точечных дефектов: 1) вакансии в подрешетке А; 2) вакансии в подрешетке В; 3) парные дефекты (вакансия и междоузельный атом) в подрешетке А; 4) парные дефекты в подрешетке В; 5) атомы подрешетки А, попавшие в междоузлия подрешетки В; 6) атомы подрешетки В, внедренные в междоузлия подрешетки А; 7) атомы подрешетки А, попавшие в вакансии подрешетки В; 8) атомы подрешетки В, занимающие вакансии подрешетки А.

Таким образом, даже в простейших бинарных соединениях состав дефектов значительно сложнее, чем в элементарных кристаллах. Количество различных дефектов в бинарных кристаллах становится еще большим, если имеются примесные атомы и существует возможность комплексообразования.

Предположим, что в кристалле бинарного соединения АВ нет примесных атомов и имеется n_{iA} междоузельных атомов в подрешетке А, n_{iB} междоузельных атомов в подрешетке В и соответственно n_{vA} и n_{vB} вакансий.

Воспользовавшись приемом, который был использован при выводе выражения для концентрации дефектов по Френкелю в элементарных кристаллах, и полагая, что в каждой подрешетке концентрация вакансий равна концентрации междоузельных атомов, получим

$$n_{iA} = n_{vA} = \sqrt{2} N_A \exp\left(-\frac{E_{iA} + E_{vA}}{k_B T}\right); \quad (3.27)$$

$$n_{iB} = n_{vB} = \sqrt{2} N_B \exp\left(-\frac{E_{iB} + E_{vB}}{k_B T}\right). \quad (3.28)$$

Здесь E_{iA} , E_{vA} , E_{iB} , E_{vB} — энергия образования междоузельных атомов и вакансий в подрешетках А и В; N_A и N_B — концентрации атомов в каждой подрешетке. Формулы (3.27) и (3.28) получены без учета изменения термической энтропии, связанного с изменением частот колебаний атомов при возникновении дефектов.

Выше отмечалось, что в ионных кристаллах обычно возникают не парные дефекты по Френкелю, а дефекты по Шоттки. Так, например, в щелочно-галоидных кристаллах вакансия аниона (т. е. «отсутствие отрицательного заряда») действует как эффективный положительный заряд. Поскольку кристалл в целом должен оставаться электронейтральным, концентрации положительных и отрицательных вакансий должны быть равны. Однако при наличии в кристалле электронов или дырок, а также при образовании сложных дефектов, такое равенство не является обязательным.

Электроны принимают участие, например, в образовании так называемых *центров окраски* в щелочно-галоидных кристал-

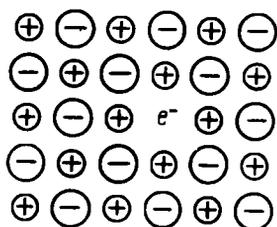


Рис. 3. 6. F -центр в щелочно-галлоидном кристалле

лах. Простейший такой центр — F -центр*, изображен на рис. 3.6. Он представляет собой анионную вакансию, которая, имея эффективный положительный заряд, удерживает при себе свободный электрон. Этот электрон может появиться в кристалле, например, в результате ионизации избыточного атома щелочного металла. Такой F -центр вызывает появление полос поглощения в видимой области спектра. В результате этого бесцветный щелочно-галлоидный

кристалл становится окрашенным.

Точечные дефекты в ионных кристаллах оказывают большое влияние на электропроводность. Электропроводность щелочно-галлоидных кристаллов обусловлена движением заряженных точечных дефектов — вакансий, междоузельных собственных или примесных ионов. Поэтому ее называют ионной проводимостью. Изучение ионной проводимости позволяет получать информацию о концентрации и состоянии точечных дефектов.

3.5. РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ

Точечные дефекты, возникающие при облучении кристаллов быстрыми частицами (нейтронами, протонами, электронами), а также осколками деления ядер и ускоренными ионами, получили название *радиационных дефектов*. В отличие от тепловых радиационные точечные дефекты термодинамически неравновесны, так что после прекращения облучения состояние кристалла не является стационарным.

Рассмотрим механизм возникновения радиационных дефектов при облучении кристаллов нейтральными и заряженными быстрыми частицами. Прохождение частиц через кристалл сопровождается сложными процессами, среди которых основными являются следующие:

- 1) упругие столкновения быстрых частиц с ядрами атомов кристалла;
- 2) возбуждение электронных оболочек атомов кристалла и их ионизация;
- 3) ядерные превращения — переход части атомов в кристалле в радиоактивное состояние и превращение их после радиоактивного распада в примесные центры.

В зависимости от природы быстрых частиц, их энергии, а также от характера связи атомов и других свойств облучаемого кристалла одни процессы могут преобладать над другими.

* От немецкого die Farbe — цвет, окраска.

Для возникновения радиационных дефектов наибольшее значение имеют упругие столкновения быстрых частиц с атомами кристалла. Если энергия, переданная в результате упругого столкновения от движущейся частицы атому мишени, превышает некоторое значение, то атом мишени, выбитый из узла решетки, оставляя вакансию, движется через кристалл. Наименьшее значение энергии E_d , которую необходимо передать одному из атомов кристалла, чтобы он оказался в ближайшей междоузельной позиции, называют *пороговой энергией*. Если энергия, переданная атому быстрой частицей, меньше E_d , то смещения атома не происходит, а возникают лишь упругие волны, энергия которых переходит в энергию теплового движения атомов.

Опыт показывает, что E_d примерно в два-три раза больше энергии, необходимой для адиабатического перемещения атома из узла решетки в междоузлие. Так $E_d \approx 25$ эВ для большинства кристаллов, в которых энергия связи атомов составляет примерно 10 эВ. Каждый атом кристалла, получивший от быстрой частицы энергию $E > E_d$, может сместиться в междоузлие, в результате чего одновременно возникают вакансия и атом в междоузлии. При этом, если значение энергии смещенных атомов, называемых *атомами отдачи*, значительно превышает E_d , то эти первичные атомы отдачи могут, в свою очередь, создавать вторичные атомы отдачи, вторичные — третичные и т. д. до тех пор, пока энергия смещенных атомов не приблизится к пороговому значению E_d . Таким образом, возникает каскад атомных смещений (рис. 3.7).

Из рассмотренного механизма следует, что радиационные точечные дефекты в отличие от тепловых, всегда парные, т. е. это дефекты Френкеля.

Очевидно, что вдоль пути движущейся частицы образуется сильно разупорядоченная область (на рис. 3.7 очерчена пунктирной линией). Размеры и форма этой области зависят от энергии, массы и природы бомбардирующей частицы, массы атомов мишени, ее температуры и структуры кристалла. Образование каскада смещений, как и возникновение отдельного дефекта Френкеля, происходит за очень короткое время: 10^{-13} — 10^{-14} с. После этого происходит более длительный процесс релаксации, определяющий в конечном счете число и распределение образовавшихся дефектов, от которых зависят многие физические свойства твердого тела.

В очень упрощенной теории Кинчина — Пиза получено выра-

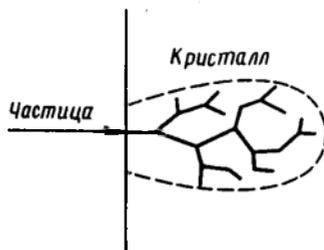


Рис. 3.7. Схематическое изображение каскада смещений.

жение для среднего числа смещенных атомов одним первичным атомом с энергией E_a :

$$\nu(E_a) = \frac{E_a}{2E_d}. \quad (3.29)$$

При выводе формулы (3.29) предполагалось, что атомы при соударениях ведут себя как твердые шары, столкновения рассматривались как изолированные акты упругого соударения двух частиц. Считалось также, что после столкновения оба атома могут участвовать в дальнейших столкновениях. Кроме того, в модели Кинчина—Пиза не учитываются какие-либо корреляции, связанные с периодическим расположением атомов в кристалле. Формула (3.29) справедлива для $E_a > 2E_d$.

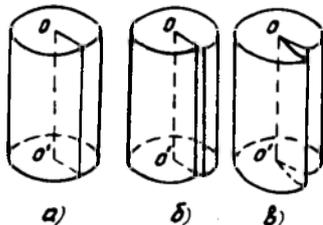
Во многих твердых телах при комнатной или даже более низкой температуре первичные дефекты (вакансии и междоузельные атомы), мигрируя по кристаллу, могут аннигилировать путем рекомбинации, а также объединяться в более устойчивые вторичные дефекты. Окончательный состав дефектов, их концентрация и распределение по глубине мишени зависят от числа и распределения первоначально смещенных атомов, а также от природы кристалла.

При некоторых критических концентрациях радиационных дефектов кристаллическое состояние становится неустойчивым и происходит переход в аморфное состояние. Такой переход наиболее легко осуществляется в твердых телах с ковалентным типом связи.

3.6. ДИСЛОКАЦИИ

Представление о линейных дефектах — дислокациях — возникло в начале XX в. в результате работ В. Вольтерры и некоторых других исследователей, изучавших упругое поведение однородной изотропной среды.

Рассмотрим, например, резиновый цилиндр (рис. 3.8). Разрежем его вдоль плоскости S



(рис. 3.8, а), сместим край разреза так, как показано на рис. 3.8, б или в, и склеим. Линия OO' , отделяющая область, где сдвиг произошел, от области, где сдвига не произошло, получила название *дислокации*.

Рис. 3.8. Образование дислокационной линии в упругом цилиндре

В начале 30-х годов Д. Тейлор и другие предположили, что аналогичные дефекты мо-

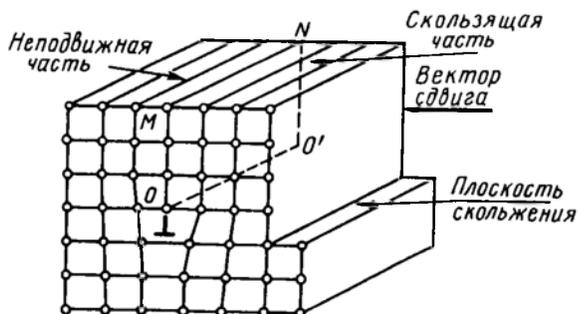


Рис. 3.9. Краевая дислокация OO' , возникшая в результате сдвига

гут существовать в кристаллах. В отличие от классической упругой среды, где относительные смещения краев разреза могут быть любыми, в кристаллах дискретность структуры и анизотропия накладывают ограничения на характер возможных смещений. Здесь допускаются только такие смещения, которые соответствуют свойствам симметрии кристаллической решетки. На рис. 3.9 изображена дислокация OO' , возникшая в результате сдвига части кристалла на одно межатомное расстояние и показано расположение атомов в плоскости, перпендикулярной линии дислокации. Видно, что на n атомных плоскостей, расположенных ниже плоскости скольжения, приходится $n+1$ плоскость выше плоскости скольжения. Дислокация OO' , представляющая собой «край» лишней полуплоскости $MNO'O$, получила название *краевой*. Краевая дислокация перпендикулярна вектору сдвига. Можно представить себе, что краевая дислокация образуется, если вставить дополнительную плоскость $MNO'O$ между плоскостями идеального кристалла.

Дж. Бюргерсом было введено представление еще об одном типе дислокаций. Предположим, что в кристалле произведен сдвиг так, как показано на рис. 3.10, а. Линия дислокации OO' , отделяющая область, где сдвиг произошел, от области, где сдвига не произошло, здесь не перпендикулярна, а параллельна.

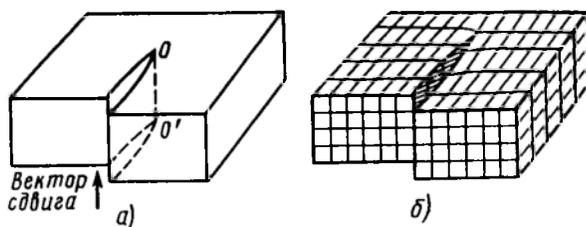


Рис. 3.10. Образование винтовой дислокации

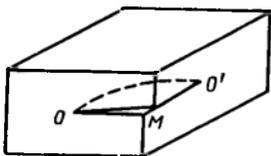


Рис. 3.11. Образование смешанной дислокации.

кристалла не прямой линией, а произвольной кривой (рис. 3.11). Линия $00'$ на рис. 3.11 представляет собой криволинейную дислокацию. В точке 0 дислокация параллельна вектору сдвига и, следовательно, имеет винтовой характер. В точке $0'$ линия дислокации перпендикулярна вектору сдвига, т. е. имеет краевую ориентацию. Такие дислокации получили название *смешанных*.

Для обозначения дислокации общего вида принят символ \perp . В случае краевой дислокации «ножка» этого символа направлена в сторону расположения избыточного материала, как показано на рис. 3.9.

3.7. КОНТУР И ВЕКТОР БЮРГЕРСА

Одной из важнейших характеристик дислокации является вектор смещения — вектор Бюргерса \vec{b} , определяемый следующим образом.

Рассмотрим две кристаллические решетки: одну реальную, содержащую дефекты различного типа, и другую — идеальную, не содержащую никаких дефектов. Предположим, что в реальной решетке имеются только искажения, вызванные упругими деформациями, тепловыми колебаниями атомов и т. п. В этом случае, несмотря на некоторые нарушения структуры, можно безошибочно указать, к каким узлам решетки идеального кристалла относятся соответствующие атомы в реальном кристалле. Взаимно однозначное соответствие между атомами реального и идеального кристаллов можно установить и при наличии в реальном кристалле точечных дефектов. При этом в ряде мест реальной решетки атомы могут отсутствовать, в каких-то местах могут появиться лишние атомы, но в остальном она будет совпадать с идеальной. Любую область реального кристалла, где можно установить взаимно однозначное соответствие с идеальным кристаллом, называют областью *хорошего кристалла*. Участки, где такое соответствие установить нельзя, называют областью *плохого кристалла*.

Контуром Бюргерса называют замкнутый контур произвольной формы, построенный в реальном кристалле, так, что от атома к атому переходят последовательно, не выходя из обла-

вектору сдвига. Кристалл в этом случае можно представить состоящим из одной атомной плоскости, «закрученной» вокруг дислокации $00'$, как винтовая лестница (рис. 3.10, б). Такая дислокация была названа *винтовой*.

Рассмотрим теперь случай, когда зона сдвига ограничена внутри

кристалла не прямой линией, а произвольной кривой (рис. 3.11). Линия $00'$ на рис. 3.11 представляет собой криволинейную дислокацию. В точке 0 дислокация параллельна вектору сдвига и, следовательно, имеет винтовой характер. В точке $0'$ линия дислокации перпендикулярна вектору сдвига, т. е. имеет краевую ориентацию. Такие дислокации получили название *смешанных*.

Для обозначения дислокации общего вида принят символ \perp . В случае краевой дислокации «ножка» этого символа направлена в сторону расположения избыточного материала, как показано на рис. 3.9.

3.7. КОНТУР И ВЕКТОР БЮРГЕРСА

Одной из важнейших характеристик дислокации является вектор смещения — вектор Бюргерса \vec{b} , определяемый следующим образом.

Рассмотрим две кристаллические решетки: одну реальную, содержащую дефекты различного типа, и другую — идеальную, не содержащую никаких дефектов. Предположим, что в реальной решетке имеются только искажения, вызванные упругими деформациями, тепловыми колебаниями атомов и т. п. В этом случае, несмотря на некоторые нарушения структуры, можно безошибочно указать, к каким узлам решетки идеального кристалла относятся соответствующие атомы в реальном кристалле. Взаимно однозначное соответствие между атомами реального и идеального кристаллов можно установить и при наличии в реальном кристалле точечных дефектов. При этом в ряде мест реальной решетки атомы могут отсутствовать, в каких-то местах могут появиться лишние атомы, но в остальном она будет совпадать с идеальной. Любую область реального кристалла, где можно установить взаимно однозначное соответствие с идеальным кристаллом, называют областью *хорошего кристалла*. Участки, где такое соответствие установить нельзя, называют областью *плохого кристалла*.

Контуром Бюргерса называют замкнутый контур произвольной формы, построенный в реальном кристалле, так, что от атома к атому переходят последовательно, не выходя из обла-

сти хорошего кристалла. Устанавливая взаимно однозначное соответствие между точками контура в реальном кристалле и соответствующими точками в идеальном кристалле, мы можем построить аналогичный контур в идеальной решетке. Если в реальном кристалле контур проведен вокруг дислокации (рис. 3.12, а), то соответствующий контур в идеальном кристалле оказывается разомкнутым (рис. 3.12, б). Чтобы замкнуть

этот контур, его необходимо дополнить вектором \vec{b} (рис. 3.12, б), называемым вектором Бюргера. Направление вектора Бюргера определяется следующими двумя условиями:

1) если положительное направление дислокации выбрано (произвольно), то обход контура Бюргера определяется по правилу правого винта;

2) вектор Бюргера направлен от конечной точки B к начальной точке A (рис. 3.12, б). На рис. 3.12, а за положительное направление дислокации принято направление единичного вектора $\vec{1}$, касательного к линии дислокации и направленного за плоскость листа.

Можно дать и другое, эквивалентное определение вектора Бюргера. В реальном кристалле (рис. 3.13, б) проведем по правилу правого винта контур, который был бы замкнутым в идеальном исходном кристалле (рис. 3.13, а). Замыкающий вектор AB представляет собой вектор Бюргера.

Поскольку дислокация является границей области пластического сдвига в кристалле, вектор Бюргера есть не что иное, как вектор сдвига.

Построение контура Бюргера для винтовой дислокации показано на рис. 3.14.

Вектор Бюргера краевой дислокации перпендикулярен линии дислокации. В случае винтовой дислокации вектор \vec{b} параллелен линии дислокации.

Контур Бюргера может быть смещен вдоль дислокации, растянут или сжат в направлении, перпендикулярном линии

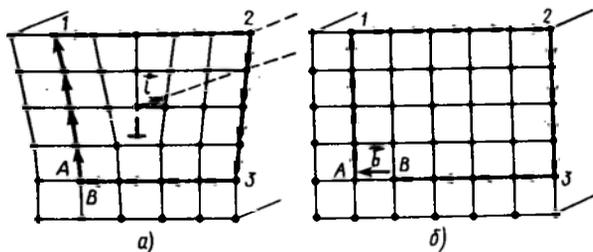


Рис. 3.12. Контур Бюргера в реальном (а) и исходном идеальном кристалле (б).

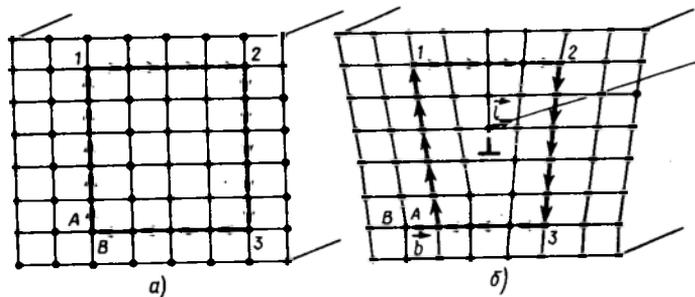


Рис. 3.13. Второе построение контура и вектора Бюргерса

дислокации; при этом вектор Бюргерса остается постоянным. Вектор Бюргерса может измениться только в том случае, если при перемещении контура в новое положение он пересечет участок плохого кристалла. Следовательно, *дислокация вдоль всей своей длины имеет постоянный вектор Бюргерса, а значит, она не может оборваться нигде внутри кристалла*. Обрыв дислокации может быть только на поверхности кристалла, на межкуристаллитной границе, на другой дислокации. Чаще всего дислокации образуют в кристалле замкнутые петли или взаимосвязанную сетку (рис. 3.15). Из приведенного выше определения вектора Бюргерса следует также, что *вектор Бюргерса для контура, замыкающегося вокруг нескольких дислокаций, равен сумме векторов Бюргерса отдельных дислокаций*.

Если дислокация с вектором Бюргерса \vec{b}_1 разделяется внутри кристалла на несколько дислокаций с векторами Бюргерса $\vec{b}_2, \vec{b}_3, \dots, \vec{b}_n$ (рис. 3.16), то обязательно выполняется условие

$$\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3 + \dots + \vec{b}_n.$$

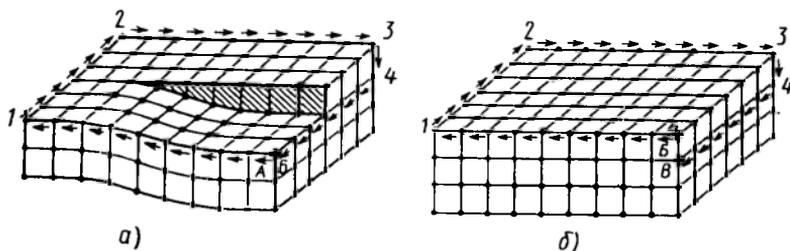


Рис. 3.14. Контур Бюргерса винтовой дислокации: а — реальный, б — идеальный кристалл.



Рис. 3.15. Сетка дислокаций в кристалле

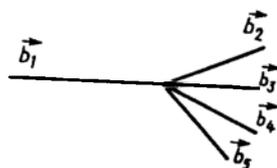


Рис. 3.16. Дислокационный узел

Если все единичные векторы \vec{b}_i , определяющие направление дислокаций, считать выходящими из дислокационного узла, то

$$\sum_{i=1}^n \vec{b}_i = 0, \quad (3.30)$$

т. е. имеется очевидная аналогия с законом Кирхгофа для электрического тока.

В кристаллах могут существовать и такие линейные дефекты, как цепочки вакансий или междоузельных атомов. Ясно, что контур Бюргера, проведенный вокруг области, содержащей такую цепочку точечных дефектов, не отличается от соответствующего контура Бюргера, проведенного вокруг бездефектной области. Другими словами, для цепочки точечных дефектов вектор Бюргера равен нулю и отличен от нуля только для дислокаций.

Вектор Бюргера всегда является одним из векторов трансляций решетки. Поэтому его модуль и направление ограничены рядом дискретных значений, определяемых структурой кристалла.

3.8. НАПРЯЖЕНИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДИСЛОКАЦИИ В СОВЕРШЕННОМ КРИСТАЛЛЕ

Для того, чтобы образовать дислокацию в совершенном кристалле, нужно, как мы видели, произвести сдвиг в некоторой части плоскости скольжения. Следовательно, для определения напряжений, необходимых для образования дислокации, нужно вычислить величину $\tau_{\text{теор}}$ — прочность сдвига в совершенном кристалле. Эту величину называют также скалывающим напряжением. Наиболее простой способ вычисления $\tau_{\text{теор}}$ был предложен Френкелем.

Рассмотрим простую прямоугольную решетку и обозначим x смещение, соответствующее приложенному напряжению сдви-

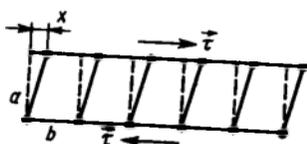


Рис. 3.17. Сдвиг прямоугольной решетки

га τ (рис. 3.17). При постепенном смещении одной атомной плоскости относительно другой в решетке возникают напряжения τ , препятствующие сдвигу и стремящиеся восстановить нарушенное равновесие. В силу симметрии решетки $\tau=0$ при $x = \frac{nb}{2}$, где $n=0, 1, 2, \dots$. Ре-

шетка оказывает сопротивление приложенному напряжению, т. е. $\tau > 0$ при $0 < x < \frac{b}{2}$ и, наконец, $\tau < 0$ при $\frac{b}{2} < x < b$. Таким условиям удовлетворяет простейшая функция

$$\tau = \kappa \sin \frac{2\pi x}{b}. \quad (3.31)$$

Таким образом, сопротивление сдвигу зависит от смещения по синусоидальному закону. Коэффициент κ в выражении (3.31) есть некоторая постоянная. Она определяется из закона Гука.

При малых смещениях $\sin \frac{2\pi x}{b} \approx \frac{2\pi x}{b}$. Поэтому

$$\tau = \kappa \frac{2\pi x}{b}. \quad (3.32)$$

С другой стороны, для малых смещений выполняется закон Гука:

$$\tau = G \frac{x}{a}, \quad (3.33)$$

где G — модуль сдвига. Таким образом, можно записать

$$\kappa \frac{2\pi x}{b} = G \frac{x}{a}. \quad (3.34)$$

Отсюда

$$\kappa = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi}. \quad (3.35)$$

Обратимся теперь к выражению (3.31). Из него видно, что коэффициент κ есть не что иное, как максимальное сопротивление сдвигу, оказываемое решеткой, при $x = \frac{b}{4}$. Эту величину и принимают за теоретическую прочность кристалла на сдвиг:

$$\tau_{\text{теор}} = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi}. \quad (3.36)$$

Ясно, таким образом, что критическое скалывающее напряжение должно составлять приблизительно

$$\tau_{\text{теор}} \approx \frac{G}{10}. \quad (3.37)$$

Более строгие вычисления с использованием лучших приближений для межатомных взаимодействий в плоскости скольжения дают несколько меньшее значение:

$$\tau_{\text{теор}} \approx \frac{G}{30}. \quad (3.38)$$

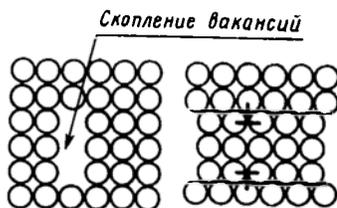


Рис. 3.18. Образование дислокаций в результате «захлопывания» вакансионной полости

Опыт показывает, что сдвиг в большинстве реальных кристаллов начинается при значительно меньших напряжениях: $(10^{-4}—10^{-5})G$. Как мы увидим позднее (гл. 4), такие низкие значения скалывающих напряжений связаны с тем, что сдвиг в кристаллах происходит не путем смещения отдельных атомных плоскостей друг относительно друга, а путем скольжения дислокаций, уже имеющихся в кристалле.

Дислокации возникают в кристаллах в процессе получения последних, например, при затвердевании расплава. Точно механизм их образования неизвестен. Предполагается, что он связан с осаждением вакансий при охлаждении кристалла. При перенасыщении кристалла вакансиями может произойти образование дискообразных полостей и их «захлопывание» с образованием дислокационных петель так, как показано на рис. 3.18.

Получить кристаллы, не содержащие дислокаций, чрезвычайно сложно. Плотность дислокаций, т. е. число дислокационных линий, пересекающих единичную площадку внутри кристалла, колеблется от $10^2—10^3 \text{ см}^{-2}$ в наиболее совершенных кристаллах кремния и германия* до $10^{11}—10^{12} \text{ см}^{-2}$ в сильно деформированных металлических кристаллах.

3.9. ДВИЖЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЯ

Дислокация является такой конфигурацией, которая может легко двигаться через кристалл. Предположим, что дислокация с единичным вектором $\vec{1}$ и вектором Бюргерса \vec{b} передвигается

* При некоторых специальных условиях удается получать практически бездислокационные кристаллы кремния и германия.

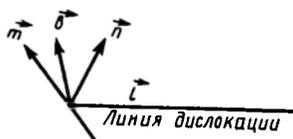


Рис. 3.19. Движение дислокации

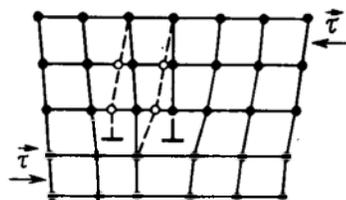


Рис. 3.20. Перемещение дислокации на одно межатомное расстояние путем скольжения

в плоскости с нормалью \vec{n} (положительное направление вектора \vec{n} выбирается произвольно). Тогда $(\vec{n} \cdot \vec{l}) = 0$. Пусть \vec{m} — единичный вектор направления движения дислокации (рис. 3.19), определяемый соотношением

$$\vec{m} = [\vec{n} \times \vec{l}]. \quad (3.39)$$

Назовем *положительной* ту сторону плоскости скольжения, в которую направлен вектор \vec{n} , другую сторону назовем *отрицательной*. Когда дислокация движется по плоскости в направлении \vec{m} , часть кристалла, расположенная с положительной стороны плоскости, сдвигается на вектор \vec{b} относительно части кристалла, находящейся с отрицательной стороны. Рассмотрим следующие два случая.

1. Вектор \vec{b} лежит в плоскости перемещения дислокации, т. е.

$$(\vec{n} \cdot \vec{b}) = 0. \quad (3.40)$$

Такое движение дислокации называют *скольжением*, а плоскость ее движения — *плоскостью скольжения*. Из рис. 3.20 видно, что передвижение дислокации путем скольжения осуществляется за счет небольшой перестройки атомов вблизи линии дислокации (в «плохом» материале).

Скольжение не сопровождается переносом массы и осуществляется под действием небольших касательных напряжений τ . Расчет показывает, что для того, чтобы сдвинуть дислокацию, необходимо касательное напряжение

$$\tau = \frac{2G}{1-\nu} \exp \left[-\frac{2\pi b}{a(1-\nu)} \right]. \quad (3.41)$$

Здесь ν — коэффициент Пуассона; остальные обозначения те же, что и в (3.36). Полагая, что $\nu = 0,3$ и $a = b$, находим $\tau \approx$

$\approx 3 \cdot 10^{-4} G$. Полученное значение по порядку величины совпадает с критическим напряжением, при котором начинается пластическая деформация реальных кристаллов. Этот факт свидетельствует о том, что пластическая деформация кристаллов связана с движением дислокаций. (Подробно эта связь обсуждается в гл. 4.)

2. Вектор \vec{b} не лежит в плоскости перемещения дислокации, т. е.

$$(\vec{n} \cdot \vec{b}) \neq 0. \quad (3.42)$$

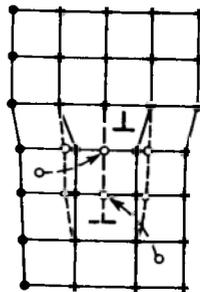
В этом случае движущаяся дислокация оставляет за собой либо вакансии, либо междоузельные атомы в зависимости от знака компоненты \vec{b} , параллельной вектору \vec{n} . Если плотность материала в плоскости перемещения сохраняется, то движение дислокации обязательно сопровождается переносом вещества к этой плоскости (или от нее) за счет диффузии атомов (рис. 3.21). Такое движение называют *переползанием*, так как при движении дислокация «переползает» из своей истинной

плоскости скольжения, определяемой условием $(\vec{n} \cdot \vec{b}) = 0$. Переползание дислокаций играет важную роль при высоких температурах, когда высокая диффузионная подвижность атомов.

Если вектор \vec{b} параллелен вектору \vec{l} , т. е. дислокация винтовая, то любой вектор \vec{n} , для которого $(\vec{n} \cdot \vec{l}) = 0$, также удовлетворяет условию (3.40), т. е. *всякое движение винтовой дислокации является скольжением*. При этом плоскость скольжения неопределенна. Плоскостью скольжения винтовой дислокации может быть любая из плоскостей области, осью которой служит линия дислокации. Переползание винтовых дислокаций, связанное с диффузионным переносом вещества, невозможно.

3.10. НАПРЯЖЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ДИСЛОКАЦИЯМИ. ЭНЕРГИЯ ДИСЛОКАЦИИ

При образовании дислокации в кристалле решетка упруго деформируется и вокруг дислокации создается поле упругих напряжений. Поле напряжений вокруг краевой дислокации имеет достаточно сложный вид. По одну сторону от плоскости скольжения, там, где имеется лишняя полуплоскость (см. рис. 3.9), расстояние между атомами уменьшено, т. е. атомы испытывают действие сжимающих напряжений. По другую сторону расстояние между атомными рядами увеличено по



3.21. Переползание дислокации за счет поглощения междоузельных атомов

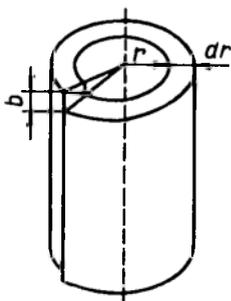


Рис. 3.22. Винтовая дислокация, полученная в результате деформации цилиндрической трубки, вырезанной из кристалла.

сравнению с неискаженным кристаллом, т. е. имеются растягивающие напряжения. Это локальное расширение получило название *дилатации*. Более простой вид имеет поле напряжений вокруг винтовой дислокации.

Вырежем мысленно из кристалла цилиндрическую трубку радиусом r и образуем вдоль ее оси винтовую дислокацию, разрезав цилиндр и сместив края разреза на расстояние b так, как показано на рис. 3.22. В трубке возникает такая упругая деформация, что при обходе контура длиной $2\pi r$ полное упругое смещение составляет b . Таким образом, средняя упру-

гая деформация равна $\left(\frac{b}{2\pi r}\right)$. Воспользовавшись законом Гука, находим среднее напряжение

$$\tau = G \frac{b}{2\pi r}. \quad (3.43)$$

Видно, что поле напряжений прямолинейной дислокации имеет дальнедействующий характер, спадая, как r^{-1} . На расстоянии $(10^3-10^4)b$ от линии дислокации напряжения составляют величину $\sim (10^{-4}-10^{-5})G$. Как мы видели, при таких напряжениях дислокации уже могут двигаться. Таким образом, если на расстоянии $\sim (10^3-10^4)b$ от дислокации находится другая дислокация, то под действием напряжений, созданных первой дислокацией, вторая может начать скольжение. Другими словами можно сказать, что *между дислокациями существует сильное упругое взаимодействие*. Из рис. 3.23 легко понять, например, что две краевые дислокации, расположенные в одной плоскости скольжения, отталкиваются, если они одноименные, и притягиваются, если они разноименные.

В последнем случае дислокации могут подойти вплотную друг к другу и аннигилировать (рис. 3.24, а). При этом из

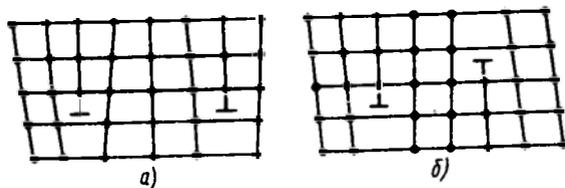


Рис. 3.23. Две краевые дислокации, расположенные в одной плоскости скольжения: а — дислокации одного знака отталкиваются; б — дислокации разных знаков притягиваются

двух «лишних» полуплоскостей образуется одна атомная плоскость. Аннигиляция разноименных дислокаций, расположенных в параллельных плоскостях скольжения, может сопровождаться образованием междоузельных атомов (рис. 3.24, б) или вакансий (рис. 3.24, в). Этот эффект может играть весьма важную роль в образовании точечных дефектов в процессе пластической деформации.

Две винтовые дислокации с одинаковым вектором Бюргерса, но противоположного знака, движущиеся в одной плоскости скольжения, также взаимно уничтожаются.

Из (3.43) следует, что при $\tau \rightarrow 0$ напряжения стремятся к бесконечности, т. е. в центре дислокации не выполняется закон Гука. Здесь для определения поля напряжений нужно пользоваться дискретной атомной моделью.

Область вокруг линии дислокации, в которой не применима линейная теория упругости, называют *ядром дислокации*. Радиус ядра дислокации $r_0 \approx b$.

Предполагая, как и раньше, что кристалл ведет себя как упругое тело, вычислим энергию дислокации. При этом воспользуемся моделью винтовой дислокации, изображенной на рис. 3.22. Чтобы произвести смещение краев разреза (см. рис. 3.22), необходимо приложить силы, распределенные по поверхности этого разреза. Очевидно, что энергия дислокации E_d равна работе, совершенной этими силами для создания смещения \vec{b} , т. е.

$$E_d = \int (\vec{F} \cdot \vec{b}) dS. \quad (3.44)$$

Здесь интеграл берется по всей площади разреза. Для вычисления E_d необходимо найти среднюю силу \vec{F} (в расчете на единичную площадь), приложенную к точке поверхности во время процесса смещения. Представим кристалл в виде набора концентрически расположенных трубок, в центре которого находится дислокация.

При малой толщине каждой трубки ее геометрическая форма не имеет особого значения для расчета силы, препятствующей смещению. Эта сила не изменится, если развернуть тонкостенную трубку в плоскую пластину (рис. 3.25).

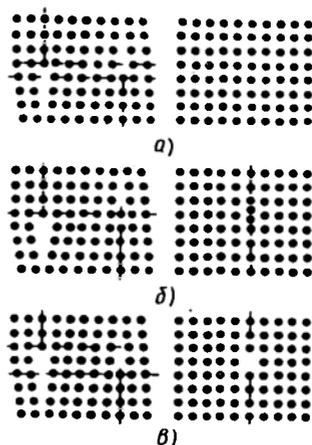


Рис. 3.24. Две краевые дислокации противоположного знака, движущиеся в соседних плоскостях скольжения

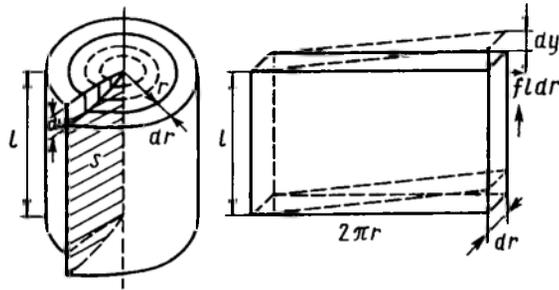


Рис. 3.25. Цилиндрическая трубка развернута в плоскую пластину

Пластинка испытывает смещение dy под действием силы $\vec{f} \cdot l \cdot dr$, приложенной к ее грани. Здесь $l \cdot dr$ — площадь грани, а \vec{f} — сила, отнесенная к единичной площади.

Силу \vec{f} , необходимую для того, чтобы вызвать сдвиг на \vec{b} в цилиндрической трубке, расположенной на расстоянии r от линии дислокации, найдем из закона Гука:

$$\vec{f} = \frac{G \vec{b}}{2 \pi r}. \quad (3.45)$$

Сила \vec{F} в (3.44) представляет собой среднее значение силы \vec{f}_{cp} и составляет половину значения \vec{f} при смещении \vec{b} , т. е.

$$\vec{F} = \vec{f}_{\text{cp}} = \frac{1}{2} \vec{f} = \frac{G \vec{b}}{4 \pi r}. \quad (3.46)$$

Таким образом, энергия дислокации

$$E_d = \int \frac{G b^2}{4 \pi r^2} dS = \int_{r_0}^R \int_0^l \frac{G b^2}{4 \pi r} dr dy \quad (3.47)$$

или

$$E_d = \frac{G b^2 l}{4 \pi} \ln \frac{R}{r_0}. \quad (3.48)$$

Здесь l — длина дислокации; r_0 — радиус ядра дислокации. При известных значениях r_0 и l энергия дислокации зависит от предела интегрирования R по координате r . Энергия одной отдельной дислокации в бесконечном кристалле также бесконеч-

но велика. Однако в реальных кристаллах плотность дислокаций достаточно велика, так что среднее расстояние между дислокациями составляет около 10^4 межатомных расстояний. В случае хаотического распределения дислокаций их взаимодействие приводит к взаимной компенсации упругих деформаций возле каждой дислокации. Таким образом, упругие деформации снимаются на расстояниях, примерно равных среднему расстоянию между дислокациями, т. е. можно считать $R \approx 10^4 b$.

Если вектор Бюргерса \vec{b} в (3.48) принять равным 0,25 нм, а модуль сдвига $G = 10^{11}$ Па, то E_d , приходящаяся на 1 м длины дислокации, составляет $4 \cdot 10^{-9}$ Дж, или в расчете на одно межатомное расстояние вдоль линии дислокации $\approx 10^{-18}$ Дж (≈ 6 эВ). Это очень большая величина.

Несколько более сложные расчеты энергии краевой дислокации приводят к следующему выражению:

$$E_d = \frac{G b^2 l}{4 \pi (1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}. \quad (3.49)$$

Сравнение (3.49) и (3.48) показывает, что энергии винтовых и краевых дислокаций близки. Энергия дислокации увеличивается с увеличением вектора Бюргерса пропорционально b^2 . Поэтому дислокация с вектором Бюргерса $\vec{b} = n \vec{b}_1$ неустойчива, ибо, расщепляясь на n отдельных дислокаций с меньшим вектором Бюргерса \vec{b}_1 , она может снизить свою энергию от значения

$$\frac{G n^2 b_1^2 l}{4 \pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad \text{до} \quad n \frac{G b_1^2 l}{4 \pi} \ln \frac{R}{r_0}.$$

При обсуждении точечных дефектов мы видели, что их концентрация сильно зависит от термодинамической температу-

ры $\left[\sim \exp \left(- \frac{E}{\kappa_B T} \right) \right]$. Одним из важнейших свойств

дислокаций является то, что их количество от температуры не зависит. Это связано с тем, что энергия образования дислока-

ций очень велика и фактор Больцмана $\left[\exp \left(- \frac{E}{\kappa_B T} \right) \right]$ при

нормальных температурах не играет существенной роли. Плотность дислокаций в кристаллах зависит, в основном, от его предшествующей истории, т. е. метода выращивания, механической обработки и т. п.

3.11. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСЛОКАЦИИ С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

Во всех реальных кристаллах одновременно содержатся и дислокации и точечные дефекты. Между ними всегда есть некоторое взаимодействие. Дело в том, что даже вокруг простейших дефектов — вакансии междоузельного атома — существуют поля упругих напряжений. Ясно, что междоузельный атом является сильным центром отталкивания и вызывает в решетке напряжение сжатия. Вакансия, наоборот, является относительно сильным центром растяжения, т. к. окружающие атомы смещаются по направлению к ней. Области сжатия и растяжения, как мы видели, существуют и вокруг краевых дислокаций. Поэтому между дислокациями, имеющими краевую компоненту, и точечными дефектами возникает упругое взаимодействие. Междоузельные атомы и вакансии притягиваются к дислокации. В области растяжения возникает повышенная концентрация междоузельных атомов и пониженная концентрация вакансий, а в области сжатия — наоборот (рис. 3.26).

В большинстве металлов энергия образования вакансий намного меньше энергии образования междоузельных атомов. Например, для благородных металлов типичные значения энергии составляют соответственно 1 и 5 эВ. Концентрация тепловых междоузельных атомов поэтому пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией тепловых вакансий при всех температурах вплоть до температуры плавления. Заметная концентрация междоузельных атомов может быть получена при облучении или пластической деформации.

Если в кристалле имеются примесные атомы, то между ними и краевыми дислокациями также существует взаимодействие. Растворенные атомы занимают либо положения замещения, заменяя атомы исходного вещества в узлах решетки, либо являются атомами внедрения, располагаясь в междоузлиях. В каждом случае примесь является центром расширения или со-

сращения. Так же как и компоненты пар Френкеля, инородные атомы притягиваются дислокацией и располагаются вокруг нее. Расчеты показывают, что число избыточных примесных атомов в области, ограниченной радиусами r_0 и R , приходящихся на краевую прямолинейную дислокацию единичной длины, составляет

$$\frac{N}{L} = \frac{\pi \beta^2 I_0}{2(\kappa_B T)^2} \ln \frac{R}{r_0}. \quad (3.50)$$

Рис. 3.26. Распределение вакансий (а) и междоузельных атомов (б) вокруг краевой дислокации

Здесь I_0 — равновесная концентрация примеси в областях, где нет дислокаций; а β определяется выражением

$$\beta = \frac{G b^2}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} (V_s - V_a), \quad (3.51)$$

в котором V_s и V_a — объемы атомов примеси и атомов матрицы; ν — коэффициент Пуассона.

Видно, что при $R \rightarrow \infty$ отношение $\frac{N}{L}$ тоже стремится к

бесконечности, т. е. прямая дислокация в бесконечном кристалле обладает бесконечной емкостью для примесных атомов. В реальных кристаллах, как обсуждалось выше, $R \approx 10^4 b$. Если принять $\nu=0,3$, $V_s=1,1 \cdot V_a$, $r_0=2b$. то при $k_B T \approx 0,05$ эВ получим $N/L=50 b^2 I_0$. Для кристаллов с содержанием примеси, например 2%, это дает около одного растворенного примесного атома на атомную плоскость, пересекаемую дислокацией. В нелегированных кристаллах этот эффект незначителен.

Точечные дефекты и примесные атомы взаимодействуют также и с винтовыми дислокациями. В большинстве реальных кристаллов в силу анизотропии искажения, создаваемые дефектами, являются несимметричными. Это и приводит к взаимодействию их со скальвящимися напряжениями вокруг винтовой дислокации. Таким образом, разница между винтовой и краевой дислокациями в этом отношении не так велика, как может показаться сначала.

Чрезвычайно важным результатом взаимодействия физических точечных дефектов (т. е. вакансий и междоузельных атомов) с дислокациями является их аннигиляция на дислокации. Механизм такого явления можно понять из рис. 3.27, где изображена краевая дислокация, переходящая из одной плоскости скольжения в другую, расположенную выше на одно межатомное расстояние. Такой переход называют ступенькой. Если в точке A подходит вакансия, то ступенька смещается в положение B , а сама вакансия исчезает. При поглощении междоузельного атома ступенька смещается в положение C . Таким образом, ступеньки являются стоками для точечных дефектов.

Обратный процесс — испускание точечных дефектов ступеньками — с точки зрения термодинамики равновероятен поглощению. В настоящее время общепринято, что ступеньки на дислокациях являются гораздо более важными источниками тепловых точечных дефектов, чем поверхность кристалла.

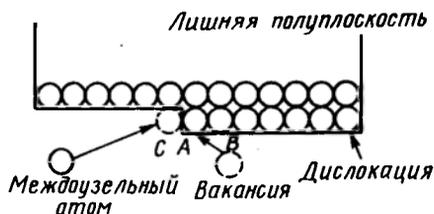


Рис. 3.27. Поглощение точечных дефектов ступенькой краевой дислокации

Кроме рассмотренного выше упругого взаимодействия в большинстве твердых тел имеется электрическое взаимодействие между дислокациями и точечными дефектами. Оно наиболее ярко проявляется в ионных кристаллах.

3.12. ИСТОЧНИКИ ДИСЛОКАЦИИ

Выше отмечалось, что дислокации возникают в кристаллах в процессе их выращивания. При определенных условиях могут быть получены твердые тела с весьма низкой ($\sim 10^2$ см⁻² и даже менее) плотностью дислокаций. В то же время хорошо известно, что при деформации плотность дислокаций возрастает и часто достигает значения 10^{10} см⁻². Для объяснения этого факта необходимо допустить, что внутри кристалла имеются *источники дислокаций*.

Один из возможных механизмов размножения дислокаций был предложен Ф. Франком и В. Ридом. Действие *источника Франка — Рида* схематически показано на рис. 3.28. Линия АВ представляет собой краевую дислокацию с закрепленными концами. Хотя дислокационная линия не может оборваться внутри кристалла, она может окончиться в некоторой плоскости, повернув в другом направлении или соединившись в узле с другими дислокациями, проходящими через данную плоскость. Такая ситуация изображена на рис. 3.29. Узлы А и В являются точками закрепления дислокации. Закрепление может также произойти на атомах примеси.

Франк и Рид обнаружили, что отрезок дислокации типа АВ, расположенный в плоскости скольжения, может действовать как источник неограниченного числа дислокаций. Под действием внешнего напряжения τ дислокация начинает выгибаться в плоскости скольжения и занимает положение 1 (см. рис. 3.28) (если бы концы отрезка были свободными, то дислокация ста-

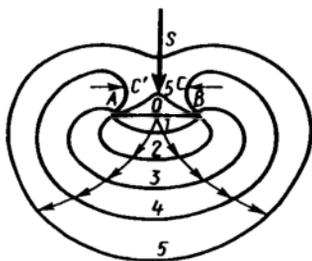


Рис. 3.28. Источник Франка-Рида

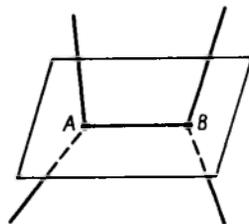


Рис. 3.29. Отрезок дислокации АВ с закрепленными концами

ла бы двигаться путем скольжения). Постепенное выгибание дислокации может происходить лишь при непрерывно возрастающем напряжении τ , которое достигает максимального значения в момент, когда дислокация принимает форму полукругности. При этом

$$\tau_{кр} = \frac{Gb}{l} \quad (3.52)$$

где l — длина отрезка AB . Это напряжение — критическое.

При τ , превышающих $\tau_{кр}$, конфигурация становится нестабильной и дислокация самопроизвольно расширяется, занимая положения 2, 3, 4. В положении 4 части дислокационной петли C и C' имеют винтовые компоненты противоположного знака, т. е. они движутся навстречу друг другу в одной и той же плоскости скольжения и взаимно уничтожаются. В результате этого происходит разделение дислокации на две: внешнюю и внутреннюю (положение 5). Внешняя дислокация разрастается до поверхности кристалла, а внутренняя занимает исходное состояние. После этого весь процесс начинается сначала и будет продолжаться до тех пор, пока приложены внешние напряжения. Число дислокаций, генерируемых источником Франка—Рида, неограниченно, но в общем случае не все внешние дислокационные петли покидают кристалл. Число дислокаций увеличивается до тех пор, пока в результате взаимодействия упругих полей дислокаций суммарное обратное напряжение не сбалансирует критическое напряжение сдвига $\tau_{кр}$, необходимое для действия источника. После этого источник становится неактивным.

Дж. Бардин и С. Херинг описали другой механизм генерации дислокаций. Отчасти он аналогичен механизму Франка—Рида. В данном случае также осуществляется выгибание закрепленного отрезка дислокации, но не скольжением, а переползанием. Действие источника Бардина — Херинга можно понять, если предположить, что плоскость скольжения краевой дислокации AB (см. рис. 3.29) лежит не в плоскости листа, как в предыдущем случае, а расположена в плоскости, перпендикулярной ему. Движение дислокации вверх и вниз может происходить за счет зарождения или поглощения вакансий. Когда расширяющаяся петля перекрывается (аналогично C и C' на рис. 3.28), дислокация разрывается, образуется внешняя петля и восстанавливается исходный отрезок AB . Ясно, что действие такого источника зависит от концентрации вакансий. Кроме рассмотренных существуют и другие источники дислокаций.

3.13. ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ И ЧАСТИЧНЫЕ ДИСЛОКАЦИИ

Выше отмечалось, что *дефекты упаковки*, границы зерен и двойников, границы доменов, поверхность кристалла относятся

к двумерным дефектам. Рассмотрение вопросов, связанных с поверхностью и границам доменов, будет проведено в последующих главах. Здесь мы кратко остановимся на дефектах упаковки и границах зерен.

Дефекты упаковки связаны с так называемыми *частичными*, или *неполными*, дислокациями. Дислокации, которые были рассмотрены выше, называют *совершенными*, *полными* или *единичными*. Их вектор Бюргера равен вектору решетки.

Образовать частичную дислокацию можно так же, как и единичную, т. е. сделав в кристалле разрез по поверхности S (см. рис. 3.8) и сместив края разреза на вектор \vec{b} . Если вектор \vec{b} меньше вектора решетки, то наблюдается несовпадение решеток по обе стороны поверхности разреза. Край поверхности несовпадения называют *частичной дислокацией*. Заметим, что при образовании единичной дислокации имеет место совпадение решеток с обеих сторон поверхности S .

В случае несовпадения решеток поверхность разреза S должна иметь, вообще говоря, очень высокую энергию. Поэтому в большинстве кристаллов таких смещений не происходит. Однако в плотноупакованных кристаллах частичные дислокации и связанные с ними дефекты упаковки образуются достаточно легко.

ГЦК- или ГПУ-структуру можно представить как серию плотно упакованных плоскостей, уложенных друг на друга. В ГЦК-структурах плотно упакованными являются плоскости (111). Пусть A, B, C, D, E, \dots — атомы, лежащие в последовательных плоскостях (111) (рис. 3.30). Из рисунка видно, что в проекции на одну из плоскостей (111) атомы D совпадут с атомами A , атомы E — с атомами B и т. д., т. е. всю последова-

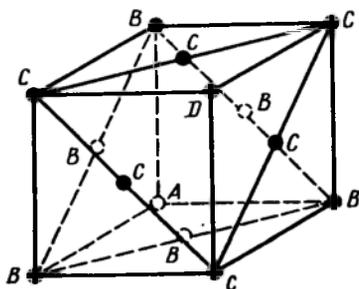


Рис. 3.30. Гранецентрированная кубическая решетка

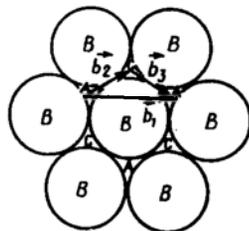


Рис. 3.31. Возможные смещения атомов в плотноупакованной плоскости (показаны векторами $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$)

тельность плотноупакованных плоскостей можно записать так: ABCABC... В ГПУ-кристалле последовательность другая — AVABAV...

На рис. 3.31 показано расположение атомов в одной из плоскостей (111). Если произвести сдвиг верхнего слоя (на рисунке он не изображен) на расстояние AA, то атомы вышележащей плоскости попадут из лунки A снова в лунку A, т. е. после смещения структура вдоль плоскости скольжения восстанавливается. Такой сдвиг соответствует образованию единичной дислокации с вектором Бюргерса \vec{b}_1 . Если же произвести сдвиг верхней плоскости относительно нижней на вектор \vec{b}_2 или \vec{b}_3 , то атомы из лунки A попадут в лунку C или из C в A. При этом нарушается порядок чередования плоскостей (111). Вместо обычной последовательности ABCABC... возникает последовательность... ABCAVABCABC... Таким образом, в ГЦК-структуре возникает тонкая прослойка гексагональной плотной упаковки ГПУ. Это и есть дефект упаковки. Края дефекта упаковки представляют собой частичные дислокации.

В ГЦК-решетке дефекты упаковки можно образовать не только путем скольжения. Можно, например, удалить плотно упакованный слой за счет диффузии вакансий на этот слой, а затем сомкнуть соседние слои. Так, после удаления слоя B последовательность будет ...ABCACABC... Такой дефект получил название *дефекта упаковки вычитания*. Его можно считать слоем CACA гексагональной плотноупакованной структуры.

Можно, наоборот, в результате диффузии междоузельных атомов ввести лишний слой в промежуток между соседними слоями. Тогда при введении, например, слоя B сформируется упаковка ...ABCVABC... Этот дефект называют *дефектом упаковки внедрения*. Его можно рассматривать как две смежные двойниковые границы BCB и BAV.

3.14. ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Поликристаллы состоят из большого числа мелких монокристаллических зерен, разделенных некоторыми зонами перехода, получившими название *границ зерен*. Граница зерна представляет собой поверхность между двумя монокристаллами различной ориентации, примыкающими друг к другу таким образом, что отсутствует нарушение сплошности вещества. Долгое время считалось, что это аморфный слой толщиной в несколько десятков нанометров. Однако к настоящему времени надежно установлено, что ширина области «плохого» материала на границе между зернами не превышает одного-двух межатомных расстояний.

Бюргерсом было высказано предположение, что границы

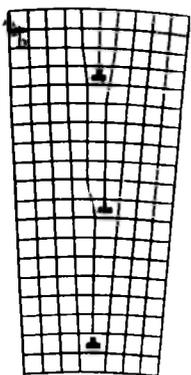


Рис. 3.32. Граница зерен с малым углом разориентации

зерен с малым углом разориентировки состоят из совокупности дислокаций. Схематически малоугловая граница, разделяющая два зерна, изображена на рис. 3.32. Многочисленные экспериментальные исследования подтверждают дислокационный характер границ. Из рис. 3.32 видно, что малоугловая граница разделяет монокристаллические зерна, ориентация которых незначительно отличается. В реальных кристаллах угол разориентировки колеблется от нескольких угловых секунд до 3—5°. Угол разориентировки связан с вектором \vec{b} краевых дислокаций и расстоянием D между ними соотношением

$$\operatorname{tg} \theta \approx \theta = \frac{b}{D}. \quad (3.53)$$

Границы зерен оказывают существенное влияние на многие свойства кристаллов, в частности на электропроводность, поглощение ультразвука, оптические свойства и т. д. Наличие границ приводит к тому, что в поликристаллах коэффициент диффузии примесей значительно больше, чем в монокристаллах.

ГЛАВА 4

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

4.1. НАПРЯЖЕННОЕ И ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Механические свойства твердого тела отражают его реакцию на воздействие некоторых внешних факторов. В простейшем случае такими внешними факторами являются механические воздействия: сжатие, растяжение, изгиб, удар, кручение. Кроме механических существуют тепловые, магнитные, электрические и другие воздействия.

Механические свойства определяются, в первую очередь, силами связи, действующими между атомами или молекулами, составляющими твердое тело.

Современная наука и техника непрерывно предъявляют повышенные требования к механическим свойствам твердых тел. Например, широкое использование металлов во всех отраслях

народного хозяйства связано с тем, что они обладают целым комплексом механических свойств: высокая прочность, твердость и упругость сочетаются с хорошей пластичностью и вязкостью. В настоящее время получены металлические сплавы, которые могут работать в условиях глубокого холода и при очень высоких температурах, обладая при этом хорошими прочностными характеристиками, слабо изменяющимися в течение длительного времени.

Уровень достижений в области получения твердых материалов с улучшенными свойствами сейчас высок. Однако эти достижения были бы невозможны без научно обоснованного подхода к проблеме улучшения механических свойств. Возможности для такого подхода появились с развитием физических методов исследования твердых тел и прежде всего структурных: рентгеновского, электронографического, нейтронографического и электронно-микроскопического. Стало ясно, что большинство свойств твердых тел зависит от особенностей их атомной структуры. Крупным шагом в развитии физической теории прочности твердых тел явились *теория несовершенств* и, в первую очередь, *теория дислокаций*. Оказалось, что механическая прочность твердых тел зависит, главным образом, от дислокаций и что небольшие нарушения в расположении атомов кристаллической решетки приводят к резкому изменению такого структурно чувствительного свойства, как сопротивление пластической деформации.

Несмотря на успехи в области теории и практики исследования и изменения механических свойств в нужном направлении, в этой области еще много предстоит сделать.

Механическое напряжение. Если тело находится под действием внешних сил, то в каждой его точке возникают механические напряжения. В этом случае говорят, что тело находится в напряженном состоянии. Если в таком теле выделить какой-либо элемент объема, то на него действуют два типа сил: 1) объемные силы (например, сила тяжести), действующие на все элементы тела; их значение пропорционально объему элемента; 2) силы, действующие на поверхность элемента со стороны окружающих его частей тела. Эти силы пропорциональны площади поверхности элемента. Такую силу, отнесенную к единичной площади, называют напряжением.

Например, при осевом растяжении изотропного цилиндрического стержня (рис. 4.1) в условиях статического равновесия внешняя сила F уравновешивается внутренней силой сопротивления $\int \sigma dS$, где σ — напряжение, нормальное к плоскости сечения, а S — площадь поперечного сечения стержня, т. е.

$$F = \int \sigma dS.$$

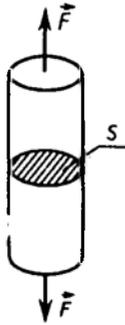


Рис. 4.1. К определению понятия механических напряжений



Рис. 4.2. Образование «шейки» при растяжении цилиндрического образца

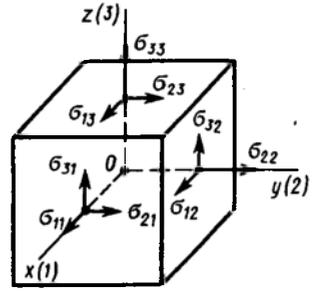


Рис. 4.3. Напряжения, действующие на грани-элементарного куба

Если напряжения распределены по сечению стержня равномерно, то $F = \sigma \int dS = \sigma S$, откуда

$$\sigma = F/S. \quad (4.1)$$

Подставив в формулу $F=1H$, $S=1 \text{ м}^2$, получим:

1 единица напряжения $= 1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па}$, т. е. напряжение выражается в тех же единицах, что и давление.

Следует отличать *истинные напряжения от условных*. Истинные напряжения определяют, относя силу, приложенную к образцу, к фактическому значению площади сечения, изменяющейся при напряжениях, способных вызвать достаточную деформацию. Например, при растяжении образца в результате больших деформаций постепенно образуется «шейка», как это показано на рис. 4.2.

Условные напряжения определяют, относя силу к площади первоначального сечения образца, во всем интервале деформаций, вплоть до разрушения образца.

При описании напряженного состояния будем считать, что напряжение во всем теле однородно (одинаково во всех точках тела), все части тела находятся в статическом равновесии, объемные силы (действующие на все элементы тела, например, силы тяжести) и объемные моменты отсутствуют. Выберем любую точку O в объеме этого тела и вокруг нее построим, как это делается в классической теории упругости, бесконечно малый куб (рис. 4.3). Три взаимно перпендикулярных оси x , y , z , исходящие из этой точки, выберем в качестве прямоугольной системы координат. Поскольку в дальнейшем при написании формул удобнее оперировать цифрами, обозначим ось x цифрой 1, ось y — цифрой 2 и ось z — цифрой 3. Ребра элементарного куба параллельны осям Ox , Oy , Oz .

При равновесии силы, действующие на противоположные грани, равны, поэтому достаточно рассмотреть силы, действующие на три взаимно перпендикулярные грани. Каждое из напряжений, действующих на три непараллельные грани куба, раскладываем на одну нормальную составляющую и две касательные, т. е. лежащие в рассматриваемой грани.

Обозначим σ_{ij} компоненту напряжения, действующую в направлении i на грань куба, перпендикулярную оси j . Напряжения σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} — нормальные (растягивающие или сжимающие) напряжения; σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} и т. д. — касательные (скалывающие или сдвиговые) напряжения.

Итак, напряженное состояние в точке характеризуется девятью величинами σ_{ij} , которые являются компонентами тензора второго ранга — тензора механических напряжений:

$$T_{\text{напр}} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}. \quad (4.2)$$

Так как элементарный куб находится в состоянии равновесия и напряжение однородно, то можно показать из рассмотрения вращающих моментов относительно любой оси куба, что $\sigma_{23} = \sigma_{32}$, $\sigma_{31} = \sigma_{13}$, $\sigma_{12} = \sigma_{21}$. Отсюда следует, что из девяти компонент только шесть являются независимыми и тензор оказывается симметричным, т. е. компоненты, симметричные относительно главной диагонали тензора, равны между собой ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$)

Напряженное состояние, возникающее в твердом теле, существенно влияет на процессы его деформации и разрушения.

Важной характеристикой напряженного состояния является коэффициент «мягкости», равный отношению максимальных касательных напряжений к максимальным нормальным. Чем меньше этот коэффициент, тем «жестче» напряженное состояние. Касательные напряжения способствуют развитию пластической деформации, а нормальные — разрыву межатомных связей, хрупкому разрушению твердого тела.

Деформация. Деформация — изменение объема или формы твердого тела без изменения его массы под действием внешней силы. Деформация — это процесс, при котором изменяется расстояние между какими-либо точками тела. Простейшие виды деформации: *растяжение, сжатие, сдвиг, кручение, изгиб.*

Элементарной деформацией при одноосном растяжении цилиндрического образца является удлинение. При приложении растягивающей силы образец увеличивается в длине и уменьшается в диаметре. Обычно деформацию выражают в относительных единицах. Так, если образец имел начальную длину l_0 и l_k после приложения растягивающей силы (рис. 4.), то *относительная деформация образца*

$$\varepsilon = (l_k - l_0) / l_0. \quad (4.3)$$

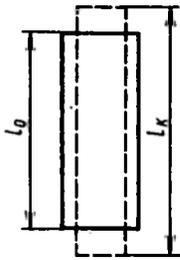


Рис. 4.4. Удлинение цилиндрического образца при растяжении

Как и в случае напряжений, следует отличать условные (ϵ) деформации (удлинение и сдвиги) от истинных (e), особенно это важно при больших деформациях. При подсчете истинных деформаций учитывают не постоянную начальную длину, а переменную, увеличивающуюся (при растяжении) в процессе деформации.

Например, если при нагружении образца его длина изменилась от l_0 до l_k , то весь процесс деформации можно разбить на отрезки. Сначала образец удлинился до l_1 , затем до l_2 , l_3 и т. д., тогда суммарное удлинение

$$e = \frac{l_1 - l_0}{l_0} + \frac{l_2 - l_1}{l_1} + \frac{l_3 - l_2}{l_2} + \dots + \frac{l_k - l_{k-1}}{l_{k-1}}. \quad (4.4)$$

Если уменьшать отрезки, на которых подсчитывается удлинение, то в пределе истинное

$$e = \int_{l_0}^{l_k} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_k}{l_0}. \quad (4.5)$$

Условные и истинные деформации связаны между собой. В самом деле, $e = l_k - l_0 / l_0 = l_k / l_0 - 1$, отсюда $l_k / l_0 = 1 + e$, тогда

$$e = \ln(l_k / l_0) = \ln(1 + e). \quad (4.6)$$

При малых деформациях условные и истинные деформации практически совпадают. При малых e имеем $\ln(1 + e) = e - \frac{e^2}{2} + \frac{e^3}{2} - \dots$. Ограничиваясь первым членом разложения, полу-

чаем, что, действительно, $e \approx \epsilon$. При больших деформациях между значениями условных и истинных деформаций наблюдается существенная разница.

Покажем это на примере.

Пусть длина стержня при растяжении удвоилась, а при сжатии — вдвое уменьшилась. Используя приведенные выше формулы, рассчитаем условные и истинные деформации. Для растяжения

$$\epsilon = \frac{l_k - l_0}{l_0} = \frac{2l_0 - l_0}{l_0} = 1; \quad e = \ln \frac{2l_0}{l_0} = +0,69.$$

Для сжатия

$$\epsilon = \frac{l_0/2 - l_0}{l_0} = -0,5; \quad e = \ln \frac{l_0/2}{l_0} = -0,69.$$

Видим, что истинные деформации при сжатии и растяжении равны и отличаются лишь знаком, в то время как условные деформации отличаются и по значению, и по знаку.

Важным свойством истинных деформаций является их аддитивность. В самом деле, если провести растяжение образца в две стадии: первая — от l_0 до l_n , вторая — от l_n до l_k , и подсчитать истинные деформации, то

$$e_1 = \ln \frac{l_n}{l_0}; \quad e_2 = \ln \frac{l_k}{l_n}; \quad e_{\text{сум}} = \ln \frac{l_n}{l_0} + \ln \frac{l_k}{l_n} = \ln \frac{l_k}{l_0} = e_1 + e_2. \quad (4.7)$$

Легко показать на этом же примере, что для условных деформаций свойство аддитивности не выполняется, т. е.

$$e_{\text{сум}} \neq e_1 + e_2. \quad (4.8)$$

Свойство аддитивности истинных деформаций важно для практики. Так, расчеты суммарной деформации при обработке металла давлением, осуществляемой за несколько проходов, значительно упрощаются.

Для полного описания деформированного состояния кроме удлинений (укорочений) необходимо знать сдвиги, возникающие под действием касательных напряжений. При механических испытаниях принято характеризовать деформации относительным изменением линейных размеров образцов, а также *углом сдвига* α , т. е. углом, на который изменился первоначальный прямой угол элемента поверхности деформируемого тела или образца. *Относительным сдвигом* γ называют *тангенс угла сдвига* (рис. 4.5).

Из рис. 4.5 следует, что $\gamma = \Delta l/h = \text{tg } \alpha$. При малых деформациях $\text{tg } \alpha \approx \alpha = \gamma$.

Любая деформация может быть представлена в виде определенной комбинации сдвигов и удлинений. В общем случае, для математического описания деформированного состояния в выбранной, и почему-либо нас заинтересовавшей, точке необходимо для любого направления, исходящего из этой точки, определить происшедшие в результате деформации изменения — расстояние между двумя близкими точками и угол между любыми двумя направлениями.

При изложении математических основ деформированного состояния будем рассматривать лишь однородные бесконечно малые деформации. Сначала рассмотрим случай одномерной деформации растяжимой струны, левый конец которой закреплен в точке O (рис. 4.6).

Возьмем точку Q вблизи P , так что $PQ = \Delta x$. После деформации P переходит в P' , а Q в Q' ; u — смещение. Отрезок

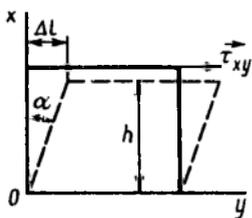


Рис. 4.5. Изменение формы и размеров тела под действием касательных напряжений τ_{xy} . Простой сдвиг

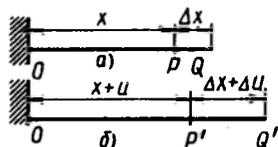


Рис. 4.6. Деформация струны: а — до, б — после растяжения

$P'Q'$ равен $\Delta x + \Delta u$. Определим деформацию отрезка PQ :

$$\frac{|P'Q'| - |PQ|}{|PQ|} = \frac{\Delta u}{\Delta x}.$$

Деформация в точке P

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx}. \quad (4.9)$$

Таким образом, деформация в любой точке есть производная смещения по координате, это безразмерная величина. Из выражения (4.9) после интегрирования следует, что при однородной деформации (в этом случае e — постоянная) смещение линейно зависит от координаты: $u = ex$.

Переходя к случаю объемной деформации твердого тела, выберем в качестве осей координат три ортогональные оси x , y , z с началом в точке O (рис. 4.7). Пусть точка O после деформации осталась на месте, а все остальные точки тела изменили свои положения.

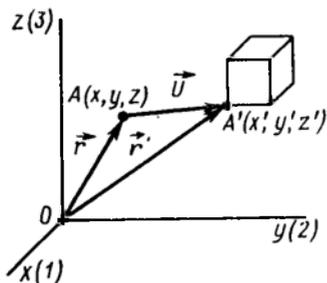


Рис. 4.7. Координатные оси для описания упруго деформированного состояния. Цифры в скобках указывают направление: $x \rightarrow 1$, $y \rightarrow 2$, $z \rightarrow 3$

Определим положение точки $A(x, y, z)$ до деформации радиус-вектором r . После деформации точка $A(x, y, z)$ переместится в положение $A'(x', y', z')$, определяемое радиусом-вектором r' . Вектор $\vec{AA}' = \vec{r}' - \vec{r} = \vec{U}(u, v, \omega)$ назовем вектором смещения, u , v , ω — компоненты вектора смещения по осям x , y , z . Очевидно, что $x' = x + u$, $y' = y + v$, $z' = z + \omega$.

Снова, как и в одномерном случае растяжимой струны (поскольку мы интересуемся не абсолютным смещением точек при деформации, а их смещением друг относительно

друга), определим деформацию отрезков Δx , Δy , Δz .

В направлении оси x она составит $\Delta u/\Delta x$ или $\partial u/\partial x$ в пределе при $\Delta x \rightarrow 0$, в направлении оси y имеем $\Delta v/\Delta y$ и $\partial v/\partial y$ в пределе при $\Delta y \rightarrow 0$, в направлении z получим $\Delta \omega/\Delta z$ и $\partial \omega/\partial z$ в пределе при $\Delta z \rightarrow 0$. Так как компоненты u , v , ω являются линейными функциями координат, то

$$\begin{aligned}\Delta u &= \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial u}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial \omega}{\partial z} \Delta z = e_{11} \Delta x + e_{12} \Delta y + e_{13} \Delta z; \\ \Delta v &= \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial v}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial \omega}{\partial z} \Delta z = e_{21} \Delta x + e_{22} \Delta y + e_{23} \Delta z; \\ \Delta \omega &= \frac{\partial \omega}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial \omega}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial \omega}{\partial z} \Delta z = e_{31} \Delta x + e_{32} \Delta y + e_{33} \Delta z.\end{aligned}\quad (4.10)$$

Девять величин e_{ij} образуют тензор второго ранга — тензор деформации.

Для выяснения физического смысла компонент e_{ij} рассмотрим частный случай. Пусть $\Delta y = \Delta z = 0$, тогда

$$\begin{aligned}\Delta u &= \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x = e_{11} \Delta x; & \Delta v &= \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x = e_{21} \Delta x; \\ \Delta \omega &= \frac{\partial \omega}{\partial x} \Delta x = e_{31} \Delta x.\end{aligned}\quad (4.11)$$

Нетрудно видеть, что $e_{11} = \Delta u/\Delta x = \partial u/\partial x$ представляет собой удлинение при растяжении отрезка Δx , спроецированного на ось x (1). Аналогичный смысл имеют и компоненты

$$e_{22} = \frac{\Delta v}{\Delta y} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad e_{33} = \frac{\Delta \omega}{\Delta z} = \frac{\partial \omega}{\partial z}.\quad (4.12)$$

Компоненты $e_{21} = \partial v/\partial x$ и $e_{31} = \partial \omega/\partial x$ определяют поворот линейного элемента, параллельного оси x : в первом случае — вокруг оси z в сторону y (по часовой стрелке), во втором — вокруг оси y в сторону оси z (против часовой стрелки).

В самом деле, из (4.11) следует, что $\Delta v = (\partial v/\partial x) \Delta x = e_{21} \Delta x$; с учетом того, что при деформации отрезок Δx удлиняется на Δu , получим $e_{21} = \Delta v/(\Delta x + \Delta u) = \operatorname{tg} \theta$, где θ — угол поворота линейного элемента.

Так как мы имеем дело с малыми смещениями, то u и v малы по сравнению с x , поэтому Δu и Δv малы по сравнению с Δx , а $\theta \approx \Delta v/\Delta x = e_{21}$. Компонент e_{12} определяет поворот линейного элемента, параллельного оси y , вокруг оси z в направлении x (по часовой стрелке); e_{13} — поворот линейного элемента вокруг оси y в направлении оси z (против часовой стрелки). Компоненты e_{23} и e_{32} определяют повороты оси x в первом случае в направлении оси y (по часовой стрелке), во

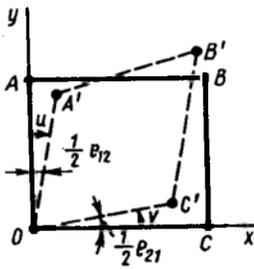


Рис. 4.8. Суммарная сдвиговая деформация под действием касательных напряжений τ_{xy}

втором — в направлении z (против часовой стрелки).

Определим суммарный, или полный сдвиг, происходящий, например, в плоскости xy (рис. 4.8). Пусть в недеформированном теле мы имеем квадрат $OABC$. Под действием касательных напряжений квадрат $OABC$ превращается в ромб $OA'B'C'$, при этом сторона OA поворачивается по часовой стрелке на угол, равный $1/2 e_{12}$, а сторона OC — против часовой стрелки на угол $1/2 e_{21}$. Такой сдвиг называют чистым в отличие от простого сдвига. Сравнение рис. 4.5 и 4.8

ясно показывает разницу между чистым и простым сдвигом. Обозначим u смещение точки, расположенной на стороне OA (смещение происходит в направлении оси x), а через v — смещение точки, расположенной на стороне OC (смещение происходит в направлении оси y). Так как смещение v зависит от координаты x и пропорционально ей, то $\frac{1}{2} e_{21} = \partial v / \partial x$; также

$\frac{1}{2} e_{12} = \partial u / \partial y$. Отсюда следует, что в плоскости xy суммарный сдвиг равен:

$$\frac{1}{2} (e_{12} + e_{21}) = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (4.13)$$

Аналогичным способом можно показать, что

$$\frac{1}{2} (e_{23} + e_{32}) = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial y}; \quad \frac{1}{2} (e_{13} + e_{31}) = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial x}. \quad (4.14)$$

Выяснив смысл компонент деформации, мы можем теперь составить тензор деформации, который определяет деформированное состояние в данной точке тела. При этом для того, чтобы отделить собственную деформацию тела от его вращения как целого, обычно тензор делят на симметричную и антисимметричную части. Антисимметричная часть $1/2(e_{12} - e_{21})$ описывает вращение тела как целого. Симметричная часть $1/2(e_{12} + e_{21})$ описывает собственно деформацию тела. Таким образом, тензор деформации является симметричным тензором второго ранга, содержит девять компонент, шесть из которых являются независимыми, поскольку компоненты, симметричные относительно главной диагонали, равны между собой ($e_{ij} = e_{ji}$):

$$T_{\text{деф}} = \begin{vmatrix} e_{11} & 1/2(e_{12} + e_{21}) & 1/2(e_{13} + e_{31}) \\ 1/2(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & 1/2(e_{23} + e_{32}) \\ 1/2(e_{31} + e_{13}) & 1/2(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{vmatrix}. \quad (4.15)$$

Диагональные компоненты ϵ_{ii} описывают удлинения или сжатия, остальные компоненты ϵ_{ij} являются компонентами деформации сдвига. Угол сдвига, или полный сдвиг в какой-то плоскости, равен соответствующему недиагональному компоненту тензора деформации ϵ_{ij} .

4.2. УПРУГОСТЬ. ЗАКОН ГУКА ДЛЯ ИЗОТРОПНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Механические свойства твердых тел наиболее полно описываются диаграммами деформации. Диаграммы деформации представляют собой зависимости между механическими напряжениями σ , которые возникают в твердом теле при приложении к нему внешней силы, и деформациями ϵ . Из диаграмм деформации получают систему характеристик прочности (пределы прочности, текучести, упругости, относительные удлинения, сужения и др.). Заметим, что диаграммы деформации не зависят от геометрических размеров образца, поскольку σ и ϵ являются удельными величинами.

На рис. 4.9 приведена типичная диаграмма деформации для одноосного растяжения цилиндрического образца. Естественно, что изучение механических, в том числе и упругих, свойств твердых тел легче всего начать с анализа диаграммы деформации. Как видно из рис. 4.9, кривая $\sigma=f(\epsilon)$ обнаруживает несколько характерных особенностей. Так, при малых напряжениях наблюдается линейная зависимость деформации от напряжения (участок ОА). Другой особенностью участка ОА является то, что после снятия нагрузки форма и размеры образца восстанавливаются, т. е. деформация оказывается обратимой. Обратимость деформации на участке ОА наблюдается только в том случае, если нагрузка прилагается и снимается сравнительно быстро. Если нагрузка приложена в течение большого промежутка времени, то мы сталкиваемся с явлением «крипа» (ползучести), а следовательно, и с необратимостью деформации. Прямолинейный участок ОА называют областью упругой деформации (для твердых тел $\epsilon \ll 1\%$).

За пределами упругой области при переходе через точку А (напряжение, соответствующее этой точке, называют *пределом упругости* σ_y) кривая переходит в так называемую пластическую область. Величина σ_T соответствует пределу текучести — минимальному напряжению, при котором деформация

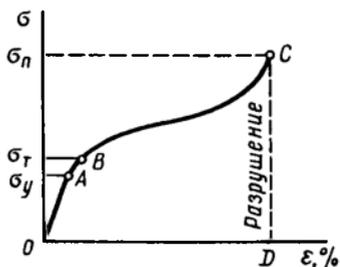


Рис. 4.9. Диаграмма деформации

продолжает возрастать без увеличения нагрузки. Точка C кривой $\sigma=f(\epsilon)$ соответствует *пределу прочности* σ_p . При достижении предела прочности образец разрушается. Под прочностью понимают отношение минимальной нагрузки, при которой образец разрушается, к площади сечения образца.

Основные закономерности поведения твердых тел в упругой области экспериментально впервые были изучены Р. Гуком (1678). Им установлено, что при нагружении *изотропного тела* (для изотропного тела любые произвольно выбранные направления эквивалентны), когда деформации и напряжения достаточно малы, деформация пропорциональна приложенному напряжению (закон Гука):

$$\epsilon = S \sigma. \quad (4.16)$$

Здесь $\epsilon = \Delta l / l$ — продольная деформация при растяжении; l — первоначальная длина испытуемого образца; Δl — приращение длины в результате деформации; S — константа *упругой податливости, или просто податливости*.

Закон Гука можно записать и в такой форме:

$$\sigma = C \epsilon, \quad (4.17)$$

где $C = 1/S$ — *константа упругой жесткости, или просто жесткость*. Видно, что, чем меньше податливость, тем более жестким является кристалл. В литературе, особенно технической, C часто называют модулем Юнга и обозначают E , тогда

$$\sigma = E \epsilon. \quad (4.18)$$

Закон Гука для сдвиговой деформации при действии касательных (скальвающих) напряжений τ имеет такой же простой вид, как и для случая растяжения:

$$\tau = F/S = G \Delta l/h = G \operatorname{tg} \alpha, \quad (4.19)$$

где G — модуль сдвига (или модуль упругости при сдвиге); $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла сдвига (см. рис. 4.5); S — площадь сечения образца в плоскости сдвига; F — сила сдвига.

В случае всестороннего сжатия (или растяжения), например, при гидростатическом сжатии, закон Гука имеет вид

$$P = \kappa \frac{\Delta V}{V} = \kappa \Omega, \quad (4.20)$$

где P — гидростатическое давление; κ — коэффициент всестороннего сжатия или модуль объемной деформации; Ω — объемная деформация.

Закон Гука, записанный в виде формул (4.16)—(4.19), определяет зависимость между напряжением и деформацией в одном и том же направлении, т. е. в направлении приложения внешней силы. Такая запись носит название элементарного

закона Гука. Однако деформация может возникать и в направлениях, отличных от направления приложения силы. В этих случаях закон Гука в элементарной форме уже недостаточен и необходимо воспользоваться обобщенным законом Гука. В самом деле, при одноосном растяжении цилиндрического образца происходит не только его удлинение в направлении приложенной силы, но и сжатие образца в поперечных направлениях, т. е. имеет место трехосная деформация. Поперечная деформация при упругом растяжении или сжатии характеризуется *коэффициентом Пуассона* ν , равным отношению изменения размеров в поперечном направлении к их изменению в продольном направлении. Для большинства твердых тел значения ν лежат между 0,25 и 0,35. Из рис. 4.10 следует, что

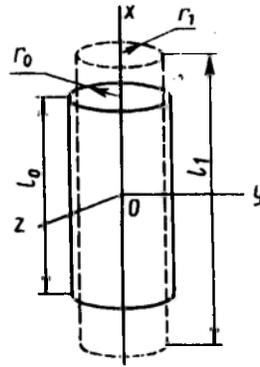


Рис. 4.10. Изменение размеров при одноосном растяжении цилиндрического образца

$$\nu = -\frac{(r_1 - r_0)/r_0}{(l_1 - l_0)/l_0} = -\frac{dr/r_0}{dl/l_0}; \quad \epsilon_y = \epsilon_z = -\nu \epsilon_x.$$

Обобщенный закон Гука устанавливает линейную зависимость не только между одним напряжением и соответствующей деформацией, но между компонентами тензора напряжений ($\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}, \sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{31}$) и каждым компонентом тензора деформации ($\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{33}, \epsilon_{12}, \epsilon_{23}, \epsilon_{31}$).

Обобщенный закон Гука для изотропного тела записывают в следующем виде:

для удлинений:

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} = \epsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})] = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]; \\ \epsilon_{22} = \epsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_{22} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{33})] = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]; \\ \epsilon_{33} = \epsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_{33} - \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22})] = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)]; \end{aligned} \quad (4.21)$$

для сдвигов

$$\epsilon_{12} = \epsilon_{xy} = \frac{\sigma_{12}}{G} = \frac{\tau_{xy}}{G}; \quad \epsilon_{23} = \epsilon_{yz} = \frac{\sigma_{23}}{G} = \frac{\tau_{yz}}{G}; \quad (4.22)$$

$$\epsilon_{31} = \epsilon_{zx} = \frac{\sigma_{31}}{G} = \frac{\tau_{zx}}{G}.$$

Можно показать, что константы упругости E , G и ν связаны между собой выражением

$$G = E / [2(1 + \nu)]. \quad (4.23)$$

Таким образом, зная две константы, можно всегда определить третью.

4.3. ЗАКОН ГУКА ДЛЯ АНИЗОТРОПНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Монокристаллические твердые тела являются телами анизотропными. В общем случае для монокристаллов любые произвольно выбранные направления по свойствам неэквивалентны.

Выше мы видели, что однородное напряжение и однородная бесконечно малая деформация описываются тензорами второго ранга, каждый из которых определяется девятью компонентами деформации ϵ_{ij} и девятью компонентами напряжения σ_{ij} . Если деформация бесконечно мала и однородна, то каждая компонента тензора деформации линейно связана со всеми компонентами тензора напряжений и, наоборот, каждая компонента тензора напряжений линейно связана со всеми компонентами тензора деформаций. В этом заключается сущность закона Гука для анизотропных твердых тел. Математический закон Гука для монокристаллов запишется

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (4.24)$$

либо как

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}, \quad (4.25)$$

где S_{ijkl} и C_{ijkl} — константы податливости и жесткости кристалла соответственно. Легко сообразить, что всего будет 81 компонента S_{ijkl} и 81 компонента C_{ijkl} .

Из теории упругости известно, что, если два тензора второго ранга связаны соотношением вида (4.24), (4.25), то величины C_{ijkl} (S_{ijkl}) образуют тензор четвертого ранга. Тензор, составленный из коэффициентов C_{ijkl} , называют *тензором упругой жесткости или просто тензором упругости*. Тензор, составленный из коэффициентов S_{ijkl} , называют *тензором упругой податливости*.

Так как тензоры деформации и напряжения являются симметричными тензорами второго ранга ($\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$; $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$), то независимых компонент S_{ijkl} и C_{ijkl} будет уже не 81, а только 36, поскольку в этом случае

$$\begin{aligned} S_{ijkl} &= S_{jkl i}; & C_{ijkl} &= C_{jkl i}; \\ S_{ijkl} &= S_{ijlk}; & C_{ijkl} &= C_{ijlk}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Для кристаллов тензоры упругих модулей, каждый из которых составлен из 36 компонент, в свою очередь также являются

ся симметричными, т. е. компоненты S_{ijkl} и C_{ijkl} симметричны и относительно перестановки пар индексов:

$$S_{ijkl} = S_{klij}; \quad C_{ijkl} = C_{klij}. \quad (4.27)$$

Наличие таких равенств приводит к тому, что в общем случае число независимых компонент тензоров упругих модулей сокращается с 36 до 21 — столько констант имеет твердое тело, не обладающее никакой симметрией.

При решении многих конкретных задач для компонентов тензоров упругих модулей, деформации и напряжения полезна запись в матричных обозначениях, поскольку она уменьшает число индексов у компонентов.

При матричной записи двойное сочетание $ij=m$ ($ij=1, 2, 3$) и $kl=n$ ($kl=1, 2, 3$) заменяется одним индексом от 1 до 6 по следующей схеме: 11—1; 22—2; 33—3; 23, 32—4; 31, 13—5; 12, 21—6. В такой записи компоненты напряжения и деформации имеют вид

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{vmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 1/2 \varepsilon_6 & 1/2 \varepsilon_5 \\ 1/2 \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & 1/2 \varepsilon_4 \\ 1/2 \varepsilon_5 & 1/2 \varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}. \quad (4.29)$$

Компоненты жесткости C_{ijkl} преобразуются по выше написанной схеме, а компоненты податливости — следующим образом:

$$S_{ijkl} = 1/2 (1 + \delta_{ij}) 1/2 (1 + \delta_{kl}) S_{mn}, \quad (4.30)$$

где δ_{ij} , δ_{kl} — дельта-символ; $\delta_{i(\kappa)j(l)} = 1$, если $i(\kappa) = j(l) = 1$, $\delta_{i(\kappa)j(l)} = 0$, если $i(\kappa) \neq j(l)$, т. е. $S_{1111} = S_{11}$, но $S_{1123} = 1/2 S_{44}$, а $S_{2323} = 1/4 S_{44}$. В матричном обозначении закон Гука запишется так:

$$\varepsilon_i = S_{ij} \sigma_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6), \quad (4.31)$$

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6). \quad (4.32)$$

Здесь m заменено на i , а n на j .

Коэффициенты упругой жесткости C_{ij} и упругой податливости S_{ij} можно представить в виде таблиц:

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{vmatrix} \cdot S_{ij} = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{vmatrix} \quad (4.33)$$

В матричной записи выражение (4.27) имеет вид $C_{ij}=C_{ji}$. Полное число упругих констант сокращается в зависимости от симметрии кристалла. Так, если кристалл обладает триклинной симметрией, то полное число упругих констант равно 21, а для кристаллов кубической симметрии оно равно 3. Основное свойство кубического кристалла состоит в том, что направления $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ взаимно перпендикулярны и полностью эквивалентны. Это приводит к тому, что имеют место такие соотношения:

$$C_{11}=C_{22}=C_{33}; \quad C_{12}=C_{23}=C_{31}; \quad C_{44}=C_{55}=C_{66}.$$

Остальные компоненты C_{ij} равны нулю. Так что для кубического кристалла имеется всего лишь три независимых компоненты C_{11} , C_{12} и C_{44} и набор постоянных упругой жесткости сводится к матрице

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix}. \quad (4.34)$$

Между константами податливости и жесткости в зависимости от симметрии кристалла имеется определенная форма соотношения. Так, для всех классов кубической сингонии

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; \quad C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})};$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}}. \quad (4.35)$$

Если для кристаллов выполняются следующие условия:

1) все силы взаимодействия между частицами, составляющими кристалл, центральные (как мы видели, для ковалентных кристаллов это условие не выполняется);

2) частицы сферически симметричны и расположены в центрах симметрии структуры;

3) в исходном состоянии какие-либо напряжения в кристалле отсутствуют, то это дает шесть дополнительных соотношений между коэффициентами упругости (которые были впервые установлены Коши):

$$\begin{aligned} C_{23} &= C_{44}, & C_{56} &= C_{14}, & C_{64} &= C_{25}, \\ C_{31} &= C_{55}, & C_{12} &= C_{66}, & C_{45} &= C_{36}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

В случае кристаллов кубической симметрии соотношения Коши сводятся к равенству $C_{12}=C_{44}$.

Для металлов соотношения Коши выполняются плохо. По-видимому, в металлах силы взаимодействия не являются центральными, а атомы не обладают сферической симметрией. Для многих ионных кристаллов соотношения Коши выполняются хорошо — причем тем лучше, чем меньше доля ковалентной или металлической связи.

4.4. ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При обсуждении диаграммы растяжения (см. рис. 4.9) обращалось внимание на то, что при приложении нагрузки к кристаллу сначала наблюдается очень небольшая область упругих деформаций ($\epsilon \ll 1\%$), для которой справедлив закон Гука. Следует заметить, что область упругих деформаций уменьшается с повышением температуры и становится ничтожно малой вблизи температуры плавления. В упругой области каждый атом кристалла лишь слегка смещается в направлении приложения нагрузки из своего положения равновесия в решетке. Вообще говоря, теория не позволяет предсказать значение предела упругости. Однако линейная зависимость между силой и упругой деформацией может быть объяснена тем, что кривую потенциальной энергии взаимодействия атомов (рис. 4.11) при малых смещениях можно аппроксимировать параболой $U = \beta x^2$. Отсюда сила

$$F = - \frac{dU}{dx} = -2\beta x. \quad (4.37)$$

При значениях приложенного напряжения выше напряжения, соответствующего пределу упругости (точка А на рис. 4.9), кривая переходит в область ВС, для которой закон Гука не выполняется. Если теперь снять нагрузку, то исходная форма образца или его длина уже не восстанавливается. В результате возникает остаточная деформация, которая при низких температурах не зависит от времени приложения нагрузки. *Не зависящую от времени деформацию, которая сохраняется после снятия нагрузки, называют пластической.*

Таким образом, предел текучести — это напряжение, при котором начинает появляться остаточная деформация. Практически пределы текучести и упругости совпадают, хотя резкого перехода от упругого к пластическому поведению обычно не наблюдается.

Итак, при увеличении растягивающего напряжения, при некотором зна-

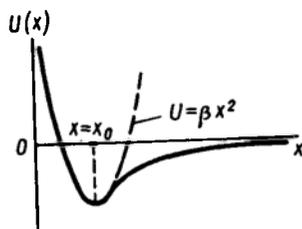


Рис. 4.11. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между взаимодействующими атомами

чении напряжения начинается пластическая деформация. Однако пластическая деформация имеет место не для всех кристаллов. Так, хрупкие вещества, например, кварц, сурьма, мышьяк, корунд, имеющие направленные связи в пространстве, и некоторые металлы при достаточно низких температурах разрываются после малой пластической деформации или без нее на две части вдоль атомной плоскости — плоскости скола, т. е. претерпевают так называемый *хрупкий разрыв*. Некоторые кристаллы, в особенности большинство чистых металлов, очень пластичны и их можно значительно деформировать без разрушения.

С момента начала пластической деформации реализуются два основных типа процесса деформации кристалла: *скольжение* и *двойникование*. Для того чтобы происходила пластическая деформация, независимо от ее типа необходимо наличие касательных (сдвиговых) напряжений.

Двойникование наблюдается в ряде кристаллов, особенно имеющих плотноупакованную гексагональную или объемноцентрированную кубическую решетку. При двойниковании происходит сдвиг определенных областей кристалла в положение, отвечающее зеркальному отображению несдвинутых областей. Такой симметричный сдвиг происходит относительно какой-то благоприятным образом ориентированной по отношению к приложенному напряжению τ кристаллографической плоскости, называемой *плоскостью двойникования* (рис. 4.12), которая до деформации не обязательно была плоскостью симметрии. Областью сдвига является вся сдвинутая часть кристалла. При двойниковании, как видно из рис. 4.12, в области сдвига перемещение большинства атомов происходит на расстояния, меньшие межатомных, при этом в каждом атомном слое атомы сдвигаются на одно и то же расстояние по отношению к атомам нижележащего слоя.

При пластической деформации путем скольжения (рис. 4.13) одна часть кристалла перемещается в определенном направлении (называемом направлением скольжения) относительно другой вдоль определенной кристаллографической плоскости (*плоскости скольжения*). Пара-плоскость и направление скольжения образуют систему скольжения. Для каждой кристаллической решетки может быть несколько систем скольжения.

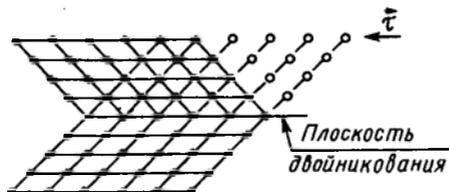


Рис. 4.12. Пластическая деформация двойникованием

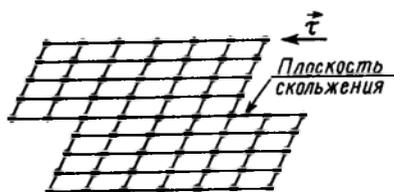


Рис. 4.13. Пластическая деформация скольжением

Скольжение одной атомной плоскости по отношению к другой происходит таким образом, что атомные слои не отделяются друг от друга (в противном случае кристалл просто бы разрушился), т. е. атомы в плоскости скольжения перемещаются на целое число трансляций, и в результате сохраняется непрерывность кристаллической решетки, т. е. сохраняется атомная структура.

Многочисленный экспериментальный материал указывает на то, что процесс скольжения является анизотропным, т. е. смещение атомных слоев в кристалле происходит не в направлении действующей силы, а по кристаллографическим плоскостям и направлениям, определяемым геометрией структуры. *Плоскости скольжения, как правило, имеют наиболее плотную упаковку атомов.* Такими плоскостями, как известно, являются плоскости с малыми кристаллографическими индексами Миллера (hkl). Факт скольжения по плотноупакованным плоскостям связан с тем обстоятельством, что для ряда решеток (особенно металлов) расстояние между двумя соседними плотноупакованными атомными плоскостями больше, чем между другими атомными плоскостями. Сила взаимодействия между атомами в двух смежных плоскостях уменьшается с увеличением расстояния между ними, а следовательно, требуется меньшее сдвиговое усилие для того, чтобы началось скольжение этих плоскостей друг относительно друга. Так, в гранцентрированной кубической решетке для плотноупакованных плоскостей $\{111\}$ минимальное межплоскостное расстояние $d_{111} = a\sqrt{3}/3$, где a — параметр решетки и $d_{110} = a\sqrt{2}/4$ для менее плотноупакованных плоскостей $\{110\}$, т. е. межплоскостное расстояние для плоскостей $\{111\}$ примерно в 1.6 раза больше, чем межплоскостное расстояние для плоскостей $\{110\}$.

Направлениями скольжения в кристалле являются направления также с наиболее плотной упаковкой атомов, т. е. они располагаются в плотноупакованной плоскости скольжения, поскольку в этих и перпендикулярных им направлениях элементарные смещения при скольжении являются наименьшими, а значит, и процесс скольжения происходит при меньших напряжениях.

На рис. 4.14 приведены типичные решетки металлических кристаллов и показаны основные плоскости (заштрихованные) и направления (стрелки) возможного скольжения.

Как видно из рис. 4.14, а, в гранцентрированной кубической решетке скольжение идет по плоскостям $\{111\}$ в направлениях $\langle 110 \rangle$. Поскольку в гранцентрированной решетке четыре плоскости типа $\{111\}$, а в каждой из них лежит по три направления скольжения, то всего имеется 12 основных систем скольжения. Большим числом систем возможного скольжения

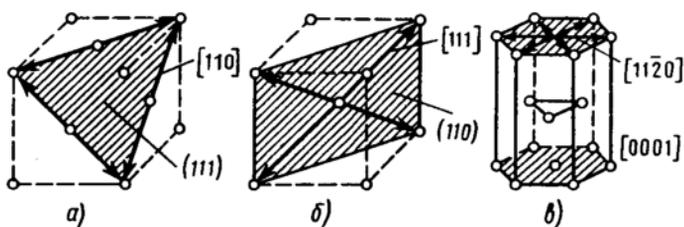


Рис. 4.14. Плоскости и направления скольжения в решетках металлов: а — ГЦК-решетка, б — ОЦК-решетка, в — ГПУ-решетка

с учетом ненаправленности сил связи объясняется значительная пластичность металлов с гранецентрированной кубической решеткой, таких, как Al, Cu, Ni, Ag и др.

В кристаллах с объемно-центрированной кубической решеткой (рис. 4.14, б) основными плоскостями возможного скольжения являются плоскости $\{110\}$, а направлениями — $\langle 111 \rangle$. Легко сообразить, что общее число основных систем скольжения также составит 12 — это шесть плоскостей (110) и в каждой плоскости — по два направления скольжения $[111]$.

В гексагональных кристаллах (рис. 4.14, в) плоскостями скольжения являются плоскости базиса $\{0001\}$, а направлениями легкого скольжения — направление $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, т. е. имеет место одна плоскость скольжения (0001) и три направления скольжения типа $[11\bar{2}0]$ — всего три основные системы скольжения.

Очевидно, что при нагружении монокристаллического образца, имеющего несколько систем возможного скольжения, пластическая деформация начнется в той системе, которая наиболее благоприятным образом ориентирована относительно направления действующих напряжений.

Если известна ориентация кристалла относительно направления действующих напряжений, то можно вычислить касательную (сдвигающую) составляющую напряжений, при которой начинается пластическая деформация для каждой из возможных для данного кристалла систем скольжения. Для вывода расчетной формулы рассмотрим монокристалл в виде цилиндра, с площадью поперечного сечения S , к которому вдоль оси приложено растягивающее усилие F

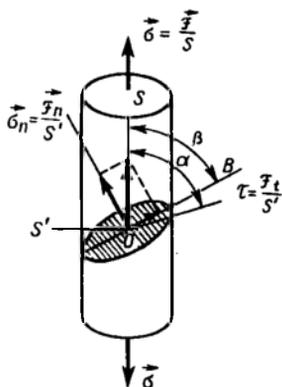


Рис. 4.15. К выводу формулы для τ

(рис. 4.15). Пусть скольжение при растяжении происходит в плоскости, которая на рис. 4.15 заштрихована, и в направлении ОВ. Площадь заштрихованного сечения $S' = S/\sin \alpha$, где α — угол между плоскостью скольжения и осью цилиндра. Разложим силу растяжения на нормальную (F_n) и касательную (F_t) составляющие и вычислим касательное напряжение $\tau = F_t/S'$.

Для простоты будем считать, что касательная составляющая совпадает с направлением возможного скольжения ОВ. Угол между осью цилиндра и направлением ОВ обозначим β . Очевидно, что приведенное к данному направлению скольжения скальвающее напряжение

$$\tau = (F/S) \sin \alpha \cos \beta = \sigma \sin \alpha \cos \beta, \quad (4.38)$$

где σ — растягивающее напряжение.

Из формулы (4.38) видно, что скальвающее напряжение максимально, когда плоскость и направление скольжения составляют с осью цилиндра углы в 45° , т. е. $\alpha = \beta = 45^\circ$. В этом случае $\tau_{\max} = 0,5\sigma$.

Установлено, что нормальные напряжения почти не оказывают влияния на пластическое течение кристаллов. Таким образом, пластическая деформация происходит под действием касательных напряжений. При этом, как показано экспериментально, напряжение, соответствующее пределу текучести, сильно меняется в зависимости от ориентации кристалла, однако, если согласно (4.38) это напряжение преобразовать в приведенное напряжение, то результирующее напряжение сдвига является константой данного материала (типичные значения этого напряжения обычно находятся в пределах $(10^{-5}—10^{-4})G$. Другими словами, пластическая деформация начинается в том случае, когда скальвающее напряжение τ превышает некоторое критическое значение, характерное для данного материала и данной системы скольжения. Этот закон постоянства критического скальвающего напряжения впервые на основании экспериментальных данных был сформулирован Е. Шмидом и В. Боасом. В соответствии с этим законом, если образец находится под действием постепенно возрастающей нагрузки, то скольжение мало до тех пор, пока скальвающие напряжения не превзойдут определенного предельного значения, которое, например, при комнатной температуре для Cu (плоскости скольжения $\{111\}$; направления скольжения $\langle 110 \rangle$) равно $0,49 \cdot 10^6$ Па, а для Al (системы скольжения $\{111\}$, $\langle 110 \rangle$) и Zn (системы скольжения $\{0001\}$, $\langle 1120 \rangle$) — соответственно $0,78 \cdot 10^6$ и $0,18 \cdot 10^6$ Па.

Так как в процессе деформации слои, по которым идет скольжение, меняют ориентацию, плоскость скольжения поворачивается из своего положения, отвечающего максимуму критического скальвающего напряжения, то при дальнейшей деформации постепенно вступают в действие другие, более благоприятные уже в этой ситуации системы скольжения.



Рис. 4.16. Кристалл кадмия, растянутый при 523 К

Заметим, что критические скальвающие напряжения, необходимые для начала пластической деформации путем скольжения, обычно меньше, чем критические напряжения

для деформации путем двойникования, поэтому пластическая деформация двойникованием встречается значительно реже. Например, для Zn критическое напряжение для начала скольжения равно $0,18 \cdot 10^6$ Па, а для двойникования — $29 \cdot 10^6$ Па. В некоторых материалах деформация может осуществляться обоими способами — скольжением и двойникованием. Это связано с тем, что двойникование создает новые ориентации, которые облегчают скольжение.

Пластическая деформация в отличие от упругой крайне неоднородна. Эта неоднородность проявляется в возникновении на поверхности кристалла параллельных линий скольжения, представляющих собой пересечение плоскостей скольжения с поверхностью кристалла (рис. 4.16). Части кристалла, которые лежат между линиями скольжения, почти не испытывают деформации.

Если пластическая деформация происходит путем скольжения одной плотноупакованной атомной плоскости относительно другой, то, даже если энергия, необходимая для перемещения атома из одного положения в другое, очень мала, наличие в плоскости скольжения около 10^{20} атомов/м² потребует значительного усиления для осуществления скольжения.

Теоретические расчеты скальвающего напряжения, необходимого для смещения двух частей идеального кристалла, относительно друг друга, в предположении, что между силой сдвига и смещением имеет место синусоидальное соотношение, были приведены в гл. 3. Оказалось, что

$$\tau_{\text{теор}} = \frac{b}{a} \frac{G}{2\pi}, \quad (4.39)$$

где b — период силы сдвига, a — расстояние между атомными рядами, G — модуль сдвига. Более точные расчеты привели к выражению

$$\tau_{\text{теор}} \approx G/30. \quad (4.40)$$

Экспериментально наблюдаемые значения критических скальвающих напряжений, как мы видели выше, на много порядков меньше теоретических и находятся в пределах $(10^{-5} - 10^{-4})G$. Так, для Cu экспериментально наблюдаемое значение критического скальвающего напряжения равно $0,49 \cdot 10^6$ Па, а теоретическое значение $G/30 = 75,2 \cdot 10^9/30 = 2,5 \cdot 10^9$ Па.

Факт значительного расхождения между теоретическими и

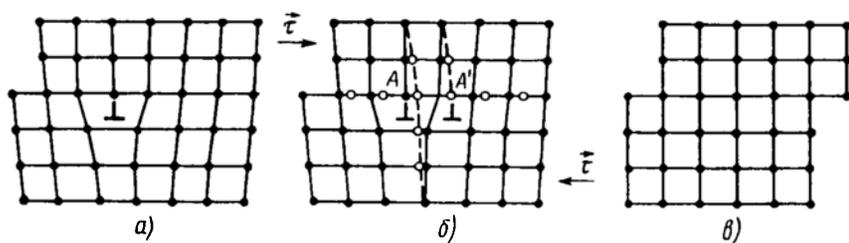


Рис. 4.17. Движение краевой дислокации, приводящее к образованию ступеньки единичного сдвига: *а* — исходное состояние кристалла, *б* — дислокация переместилась на одно межатомное расстояние, *в* — дислокация достигла поверхности кристалла и совершила единичный сдвиг

экспериментальными значениями критических скальвающих напряжений связан с тем обстоятельством, что в реальных кристаллах всегда присутствуют дислокации, которые легко перемещаются, и их движение обуславливает скольжение при очень низких значениях прикладываемых нагрузок. Наличие дислокаций приводит к тому, что сдвиг начинается не по всей плоскости одновременно, а только в каком-либо одном месте, а затем под действием касательных напряжений распространяется по всей плоскости скольжения, при этом в направлении скольжения, указываемом вектором Бюргерса b , перемещается и сама дислокация. На рис. 4.17 приведена схема развития единичного сдвига (на одно межатомное расстояние) верхней части кристалла по отношению к нижней при наличии в плоскости скольжения краевой дислокации.

Как видно из рис. 4.17, для передвижения дислокации необходимо затратить сравнительно небольшие усилия, поскольку для перемещения дислокации на одно межатомное расстояние из точки A в точку A' требуется лишь незначительное смещение атомов из положений, обозначенных темными кружками, в положения, обозначенные светлыми кружками. В отличие от деформации, приводящей к скольжению в идеальном кристалле, когда все смещения должны происходить одновременно, деформация в присутствии дислокации осуществляется большим числом последовательных перемещений атомов. Таким образом, малые значения критических скальвающих напряжений в начале пластической деформации даже при сравнительно небольшом количестве дислокации легко объясняются их движением при нагружении.

На примере единичного сдвига мы видели, что дислокация в результате перемещения по плоскости скольжения покидает кристалл. Опыт же показывает, что при больших напряжениях кристаллы претерпевают значительные деформации. Для объяснения этого факта необходимо предположить, что в кристалле имеются источники, которые генерируют дислокации при напря-

жениях, меньших чем $10^{-4} G$. Такими источниками, как мы видели в разделе о дислокациях, являются, например, источники Франка—Рида, которые начинают действовать при скальвающих напряжениях Gb/l , где l — длина источника, G — модуль сдвига, b — модуль вектора Бюргерса. В реальных кристаллах источники Франка—Рида — это только один из возможных механизмов размножения дислокаций. Рождение новых дислокаций в процессе пластической деформации и их перемещение приводят к макроскопическому сдвигу вдоль плоскости скольжения.

Как видно из рис. 4.9, для дальнейшей деформации кристалла в области пластичности необходимо непрерывно увеличивать напряжение, поскольку при необратимой деформации происходит его упрочнение (наклеп), которое продолжается вплоть до разрушения (кривая непрерывно идет вверх). Наблюдаемое упрочнение связано с понижением подвижности дислокаций.

На подвижность дислокаций может оказывать влияние ряд факторов. Одним из существенных факторов, влияющих на упрочнение, является упругое взаимодействие между дислокациями, на что указывает быстрый рост упрочнения с увеличением плотности дислокаций. Так, плотность дислокаций с ростом деформации изменяется от 10^{10} — 10^{12} м⁻² в недеформированных металлах, до 10^{15} — 10^{16} м⁻² — в сильно упрочненных деформацией металлах.

На понижение подвижности дислокаций оказывает влияние изгиб плоскостей скольжения при деформации вблизи скопления краевых дислокаций, взаимное пересечение непараллельных дислокаций, ведущее к образованию ступенек.

Другим фактором, затрудняющим перемещение дислокаций, является легирование твердых тел примесями. Известно, что малые добавки примесных атомов улучшают качество технических сплавов. Так, добавки ванадия, циркония, церия улучшают структуру и свойства стали, рений устраняет хрупкость вольфрама и молибдена. Это, как говорят, полезные примеси, но есть примеси и вредные, которые иногда даже в незначительных количествах делают, например, металлургические изделия совсем непригодными для эксплуатации. Так, очистка меди от висмута, а титана — от водорода привела к тому, что исчезла хрупкость этих металлов. Олово, цинк, тантал, вольфрам, молибден, цирконий, очищенные от примесей до 10^{-3} — 10^{-5} % их общего содержания, которые до очистки были хрупкими, стали вполне пластичными. Их можно ковать на глубоком холоде, раскатывать в тонкую фольгу при комнатной температуре.

Примеси, а также дефекты образуют в твердом теле скопления. Если их размеры больше нескольких межатомных расстояний, то они являются центрами стопорения дислокаций, которые затрудняют их перемещение до тех пор, пока к ним не приложены значительные напряжения.

При высоких температурах, когда существенны процессы диффузии, роль факторов, влияющих на подвижность дислокаций, становится мало эффективной. Так, отжиг и переползание дислокаций ведут к уменьшению плотности дислокаций, а следовательно, к разупрочнению материала. Поэтому при создании материалов, которые могли бы работать при высоких температурах, необходимо, например, путем введения в них специальных легирующих примесей значительно понизить скорости диффузионных процессов.

Итак, при больших нагрузках реакция твердых тел существенным образом зависит от их дефектности (от наличия или отсутствия дислокаций, от размеров кристаллитов, блоков мозаики и т. п.) — разрушение начинается в наиболее слабых местах.

Как видно из табл. 4.1, идеальные кристаллы во много раз прочнее реальных.

Различие между теоретической и практической прочностями обусловлено тем, что в гипотетическом кристалле атомы расположены в идеальном порядке. Разрушиться такой кристалл мог бы только в том случае, если бы все атомы, лежащие в одной плоскости, оторвались от своих соседей. Для этого, как мы видели, требуются усилия, равные, по крайней мере, $G/30$ Па. Но в природе нет таких кристаллов. В решетках реальных кристаллов всегда существуют нарушения порядка в расположении атомов. К таким нарушениям, в частности, относятся дислокации, которые могут передвигаться с плоскости на плоскость и тем самым ослабляют кристаллическую решетку. Дефекты полезны, когда их много. Если дислокаций много, они начинают мешать друг другу перемещаться. Образуется структура с определенным порядком из кусочков беспорядка.

Дислокации оказывают на сопротивление кристалла деформации двоякое влияние — при малых плотностях они ослабляют кристалл, при больших — упрочняют, поскольку в этом случае затрудняется их перемещение.

Заметим, что на упругие и пластические свойства твердых тел оказывает влияние характер сил связи. Ковалентные кристаллы (алмаз, кремний, германий) при комнатной температуре бывают жесткими и хрупкими, так как направленный харак-

Таблица 4.1. Механические характеристики идеальных и реальных кристаллов

Кристалл	Предел прочности, Па	Упругая деформация, %	Пластическая деформация, %
Идеальный кристалл	$(1,5-2) \cdot 10^{10}$	1—5	0
Реальные кристаллы (металлы)	$(0,1-1) \cdot 10^7$	10^{-2}	От десятков до сотен
Нитевидные кристаллы («усы»)	$(0,5-1,4) \cdot 10^{10}$	0,5—2	1—1,5

тер связей препятствует сдвиговому движению, а также мешает перемещению одного атома вслед за другим, как это имеет место при движении дислокаций в решетке. Разрушение начинается прежде, чем дислокации могут обеспечить достаточно большие сдвиги, поскольку их движение затруднено по сравнению с движением дислокаций в металлах. Ионные кристаллы гораздо более пластичны, если они совершенно чистые (обычные кристаллы могут быть и хрупкими из-за наличия внедренных в них дефектов). Электростатические силы — ненаправленные, и потому ионы могут перемещаться с места на место в той мере, в какой этому мешают их размеры. Металлы, как мы видели выше, наиболее пластичны: в них возможно свободное перемещение дислокаций.

Все существующие методы упрочнения (наклеп при прокатке, легирование, термообработка и др.) связаны с увеличением плотности дислокаций и позволяют повысить прочность до значений порядка $10^{-3} G$. Более заманчивым является получение бездефектных кристаллов, которые должны обладать прочностью, близкой к теоретической. Такие бездислокационные нитевидные кристаллы (или «усы») сейчас выращивают при больших пересыщениях искусственным путем из железа, германия, золота, олова, кадмия, никеля, меди и др. Диаметр «усов» порядка 100 нм. Преимущественный спиральный рост «усов» в одном направлении связан с тем, что они содержат одну единственную винтовую дислокацию. Наличие одной такой дислокации не снижает прочности, так как при растяжении кристалла напряжение сдвига на нее не действует. «Усы» обнаруживают колоссальную прочность. Медь выдерживает нагрузку $5,9 \cdot 10^9$ Па вместо привычных $1,8 \cdot 10^8$ Па, а железо — $1,4 \cdot 10^{10}$ Па вместо $2,5 \cdot 10^9$ Па. Упругая деформация может достигать нескольких процентов, в то время как у обычных кристаллов она не превышает сотых долей процента (см. табл. 4.1). Длина выращиваемых сейчас «усов» не превышает нескольких миллиметров. К сожалению, попытки увеличить длину «усов» приводят к катастрофическому снижению прочности. Однако даже такие небольшие «усы» вполне годятся для изготовления, например, подвесов чувствительных приборов, «усы» можно заливать связующим пластиком и получать материалы, прочность которых, хотя вдвое меньше, чем у чистых «усов», но все равно чрезвычайно велика.

4.5. ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ

До сих пор мы говорили о вязком разрушении твердых тел, которому предшествует значительная пластическая деформация, при этом разрушение происходит в том месте образца, где образуется «шейка» весьма малого сечения (см. рис. 4.2). Кроме вязкого разрушения твердые тела могут испытывать хрупкое

разрушение, наступающее после малой предварительной пластической деформации или вообще без нее. Хрупкое разрушение наблюдается часто у неметаллов и у многих металлов при очень низких температурах (исключение составляют металлы с ГЦК-решеткой).

В идеальном случае считают, что хрупкое разрушение должно происходить в результате мгновенного разрыва межатомных связей по плоскости, перпендикулярной действующему нормальному напряжению. Оценка теоретического напряжения (теоретической прочности), при котором должно происходить хрупкое разрушение, показывает, что эта величина одного порядка с модулем нормальной упругости E (так же, как теоретическое сопротивление сдвигу — одного порядка с модулем сдвига G), а именно

$$\sigma_{\text{теор}} \approx E/10. \quad (4.41)$$

Более точным является значение теоретической прочности

$$\sigma_{\text{теор}} = (\gamma_s E/a)^{1/2}, \quad (4.42)$$

где γ_s — удельная поверхностная энергия; a — межатомное расстояние.

Пользуясь формулой (4.41), оценим величину $\sigma_{\text{теор}}$ для стекла. Так как для стекла $E = 8 \cdot 10^{10}$ Па, то $\sigma_{\text{теор}} = 8 \cdot 10^9$ Па. Техническая же или реальная прочность стекла равна $8 \cdot 10^7$ Па, т. е. она на два порядка ниже теоретической. Такая ситуация имеет место для большинства твердых тел.

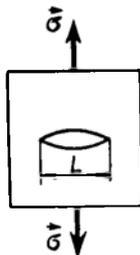
Первая попытка объяснить указанное расхождение была сделана А. Гриффитсом (1920). Для объяснения низкой прочности стекла он предположил, что в твердом теле существуют микротрещины, которые могут играть роль концентраторов напряжений. Гриффитс описал хрупкое разрушение твердого тела как процесс превращения упругой энергии, сосредоточенной в объеме твердого тела при приложении нагрузки, в поверхностную энергию его частей, образовавшихся при разрушении, ему же принадлежит и метод расчета технической прочности твердых тел. Рассмотрим схему этого расчета.

Допустим, что к пластине единичной толщины приложено растягивающее напряжение σ . Тогда в единичном объеме пластины без трещины запасенная упругая энергия

$$1/2 \sigma \epsilon = 1/2 \sigma^2/E. \quad (4.43)$$

При внезапном возникновении в теле поперечной трещины длиной L (рис. 4.18) высвобождается упругая энергия в зоне плоской эллипсоидальной трещины (полуоси эллипса L и $L/2$), т. е. в области объемом $\pi L^2/2$. Упругая энергия пластины уменьшается на

$$W = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E} \frac{\pi L^2}{2} = \frac{\pi \sigma^2 L^2}{4E}. \quad (4.44)$$



Возникновение трещины сопровождается образованием двух новых поверхностей с удельной поверхностной энергией γ_s , что требует затраты энергии

$$U = 2 \gamma_s L. \quad (4.45)$$

Полное изменение энергии пластины, связанное с образованием трещины:

$$T = U - W = 2 \gamma_s L - \frac{\pi \sigma^2 L^2}{4E}. \quad (4.46)$$

Рис. 4.18. Трещина по Гриффитсу

Если длина трещины такова, что $\partial T / \partial L = 0$, то трещина находится в состоянии неустойчивого равновесия. Трещина большего размера быстро распространяется, так как упругая энергия при увеличении L уменьшается быстрее, чем увеличивается поверхностная энергия. Трещина меньшего размера расти не будет и вовсе закроется, поскольку в этом случае, наоборот, поверхностная энергия уменьшается быстрее, чем возрастает упругая энергия.

Критический размер трещины находим, приравняв нулю производную $\partial T / \partial L$:

$$L_{кр} = 4 \gamma_s E / (\pi \sigma^2). \quad (4.47)$$

Из формулы (4.47) следует оценка напряжения, достаточного для того, чтобы тело, содержащее трещину с размером $L_{кр}$, разрушилось:

$$\sigma = 2 \left(\frac{\gamma_s E}{\pi L} \right)^{1/2}. \quad (4.48)$$

Условие нестабильного роста трещины было найдено Гриффитсом без рассмотрения напряженного состояния у кончика трещины, вблизи которого концентрируются напряжения. В настоящее время известно, что острая трещина с радиусом в вершине, равным межатомному расстоянию a , приводит к локальному повышению напряжения до значения

$$\sigma_{max} = \sigma (1 + 2 \sqrt{L/2a}). \quad (4.49)$$

Комбинируя (4.49) с (4.42) при $\sigma_{max} = \sigma_{теор}$, получим

$$\sigma = \left(\frac{\gamma_s E}{2L} \right)^{1/2}. \quad (4.50)$$

Это означает, что если в твердом теле имеется трещина длиной L с радиусом у вершины, равным a , то при достижении величины приложенного напряжения σ локальное напряжение у вершины трещины достигнет теоретического значения $\sigma_{теор}$ и трещина распространяется вплоть до разрушения пластины, если в силу каких-то причин трещина не притупится.

Заметим, что теория Гриффитса в ее первоначальной форме

неприменима к металлам, поскольку в них вряд ли можно создать такие условия, при которых пластическое течение было бы полностью исключено. Как показал Е. Орован, учет энергии пластической деформации может производиться в рамках соотношений, полученных Гриффитсом. Для этого в формулу (4.48) для расчета разрушающего напряжения вместо удельной поверхностной энергии γ_s необходимо ввести энергию пластической деформации γ_p :

$$\sigma = 2 \left[\frac{(\gamma_p + \gamma_s) E}{\pi L} \right]^{1/2} \quad (4.51)$$

В подавляющем большинстве случаев экспериментальная проверка этой формулы подтвердила ее правильность.

Важным вопросом является зарождение и рост трещин, являющихся причиной хрупкого разрушения. Трещины могут возникать в процессе получения твердого тела и особенно при его механической обработке. Существует несколько возможных механизмов зарождения трещин при приложении к твердому телу механического напряжения.

Опишем качественно дислокационный механизм, предложенный А. Стро и Н. Моттом. Представим себе, что к кристаллу приложено растягивающее напряжение, вызывающее в нем скольжением краевых дислокаций вдоль какой-то плоскости скольжения (рис. 4.19). Пусть на пути движущихся дислокаций встретится непреодолимый для них барьер (граница зерен, места пересечений плоскостей скольжения дислокаций и др.). Если температура, при которой происходит процесс, невысока, то головная дислокация у барьера остановится, движущаяся за ней дислокация начнет как бы «наваливаться» на нее и она будет испытывать при этом давление. Если у препятствия затормозится ряд следующих друг за другом n дислокаций, то головная дислокация будет испытывать напряжение, n — кратно превосходящее внешнее. Это напряжение может оказаться настолько большим, что превзойдет прочность кристалла и вблизи головной дислокации зародится клиновидная трещина, которая возникает вследствие объединения ближайших к препятствию дислокаций.

Итак, наличие микротрещин в объеме образца оказывает определяющее влияние на прочность твердых тел.

Состояние поверхности образца (наличие трещинок, царапин) и среда, в которой он находится, также оказывают большое влияние на прочность. Так, еще

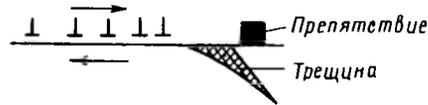


Рис. 4.19. Образование трещины под действием нормальных напряжений

А. Ф. Иоффе показал, что после погружения кристаллов поваренной соли в воду ее прочность на разрыв возрастает с $4,9 \cdot 10^6$ до $1,6 \cdot 10^9$ Па, т. е. прочность после операции погружения становится близкой к теоретической.

Присутствие в окружающей среде поверхностно-активных веществ, способных сильно адсорбироваться, снижает поверхностную энергию. Частицы, адсорбированные на поверхности, распирают зародышевые трещинки, проникают в глубь тела и разрушают его разрывную прочность. Для уменьшения влияния трещинок и царапин на прочность необходимо либо их «залечивать», либо каким-то способом от них избавляться. Самый простой способ — удаление поверхностного слоя в подходящем травителе. В настоящее время все большее применение находит способ, связанный с облучением приповерхностного слоя твердого тела ускоренными ионами либо инертных элементов, либо ионами металлов с соответствующим температурным отжигом, в результате чего происходит залечивание трещинок и царапин.

Итак, предел прочности твердых тел еще далек, и нужна огромная и кропотливая работа для его достижения. Эта работа, в частности, касается развития количественной теории дислокаций, требует окончательной разгадки механизма образования «усов», изучения влияния малых примесей на процессы деформации и разрушения. Злободневной проблемой является проблема получения материалов особой чистоты, поскольку большинство физических свойств твердых тел (не только механических) определяется присутствующими в них примесями.

ГЛАВА 5

КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В твердом теле атомы при любой температуре, включая 0 К, непрерывно совершают колебания около их среднего положения равновесия. При небольших амплитудах такие колебания можно считать гармоническими. С повышением температуры амплитуды и энергии этих колебаний увеличиваются. Так как атомы в твердом теле сильно связаны друг с другом, то возбуждение колебаний одного из атомов передается ближайшим атомам, которые, в свою очередь, передают это возбуждение своим соседям и т. д. Этот процесс подобен процессу распространения звуковых волн в твердом теле. Все возможные колебания сильно связанных между собой атомов можно представить как совокупность взаимодействующих упругих волн различной длины, распространяющихся по всему объему кристалла. Так как твердое тело ограничено по размерам, то

при данной температуре устанавливается стационарное состояние колебаний, представляющее собой суперпозицию стоячих волн (поверхность твердого тела для звуковых волн является узловой).

С колебаниями атомов кристаллической решетки связаны многие физические явления в твердых телах — теплоемкость, теплопроводность, термическое расширение, электропроводность и др. Теория колебаний атомов трехмерного кристалла крайне сложна. Поэтому мы сначала рассмотрим распространение упругих волн в однородной упругой струне и в кристаллах без учета их дискретной структуры. Затем рассмотрим колебание атомов в одномерной решетке. После этого полученные результаты обобщим для случая трехмерной кристаллической решетки.

5.1. ОДНОМЕРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ОДНОРОДНОЙ СТРУНЫ

Рассмотрим распространение продольных волн в однородной неограниченной струне с линейной плотностью ρ . В этом случае движение каждого из элементов струны происходит лишь в направлении ее длины. При распространении продольной волны на элемент толщиной Δx (рис. 5.1) действуют силы: слева $S\sigma(x)$ и справа $S\sigma(x+\Delta x)$, где S — площадь поперечного сечения струны, $\sigma(x)$ и $\sigma(x+\Delta x)$ — нормальные упругие напряжения.

На элемент Δx действует результирующая сила

$$F = S\sigma(x+\Delta x) - S\sigma(x). \quad (5.1)$$

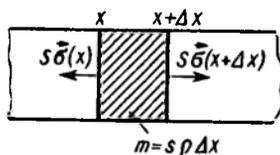
Под действием этой силы элемент Δx испытывает смещение. Обозначив $u(x, t)$ смещение центра масс элемента Δx , запишем в соответствии со вторым законом Ньютона уравнение его движения

$$\rho S \Delta x \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = S\sigma(x+\Delta x) - S\sigma(x). \quad (5.2)$$

Здесь $\rho S \Delta x = m$ — масса элемента толщиной Δx , а $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$ — ускорение. Уравнение (5.2) перепишем в виде

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\sigma(x+\Delta x) - \sigma(x)}{\Delta x}$$

Рис. 5.1. К выводу уравнения движения упругих волн в струне



При $\Delta x \rightarrow 0$ оно перейдет в уравнение

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}. \quad (5.3)$$

Согласно закону Гука для изотропных твердых тел,

$$\sigma = E \varepsilon,$$

где E — модуль упругости (модуль Юнга); $\varepsilon = \partial u / \partial x$ — деформация в точке. Отсюда

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = E \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = E \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Тогда уравнение движения для смещения $u(x, t)$ окончательно примет вид

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (5.4)$$

Это обычное волновое уравнение для упругих волн, распространяющихся вдоль струны. Решение этого уравнения будем искать в виде бегущей продольной монохроматической волны:

$$u = u_0 \exp[i(\kappa x - \omega t)] = u_0 \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) = u_0 \sin(\kappa x - \omega t), \quad (5.5)$$

где u_0 — амплитуда колебания; ν — частота колебаний; $\omega = 2\pi\nu$ — круговая частота; t — время; λ — длина волны; $\kappa = 2\pi/\lambda$ — волновое число. После подстановки решения (5.5) в уравнение (5.4) получим дисперсионное соотношение

$$\omega = \sqrt{E/\rho} \cdot \kappa = v_l \cdot \kappa. \quad (5.6)$$

Из (5.6) следует, что для упругой волны, распространяющейся в неограниченно протяженной струне, частота колебаний линейно зависит от волнового числа (рис. 5.2). При этом ско-

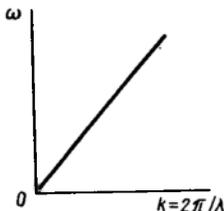


Рис. 5.2. Дисперсионная зависимость для непрерывной струны

рость распространения волны $v_l = \sqrt{E/\rho}$ для данного материала — величина постоянная, поскольку E и ρ являются характеристиками только материала. Так, для железной струны ($E = 2,1 \cdot 10^{11}$ Па, $\rho = 7,8 \cdot 10^3$ кг/м³) имеем $v_l = 5 \cdot 10^3$ м/с.

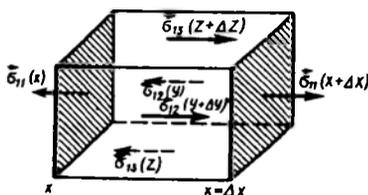
Как видно из рис. 5.2, модуль волнового числа может меняться от 0 до ∞ , а следовательно, частота колебаний меняется непрерывно от 0 до ∞ .

5.2. УПРУГИЕ ВОЛНЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

Процессы распространения упругих волн в кристаллах много сложнее процессов распространения электромагнитных волн. Электромагнитные волны всегда поперечны, упругие (звуковые) волны могут быть поперечными и продольными. Продольные волны — волны сжатий и растяжений, поперечные — волны деформаций сдвига. В каждом заданном направлении в кристалле распространяются в общем случае три поляризованные упругие волны с разными скоростями.

Рассмотрим распространение упругих волн в кристалле, плотность которого ρ . Внутри кристалла выберем элементарный параллелепипед с ребрами Δx , Δy , Δz , параллельными кристаллографическим осям координат x , y , z . Как и в случае упругой струны, при движении упругой волны по кристаллу каждая грань элементарного параллелепипеда под действием напряжения σ_{ij} совершает небольшие перемещения (в области упругости, когда справедлив закон Гука). Найдем уравнение движения для поступательного перемещения элементарного параллелепипеда при распространении упругой волны вдоль направления x (рис. 5.3).

Рис. 5.3. Силы, действующие на элементарный параллелепипед при движении упругой волны в направлении Ox .



На грань x действует напряжение $\sigma_{11}(x)$, а на параллельную ей грань $x+\Delta x$ — напряжение $\sigma_{11}(x+\Delta x) \approx \sigma_{11} + \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x$.

Результирующая сила, действующая в направлении x , равна

$\left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta x \right) \Delta y \Delta z$. Другие силы, действующие в направлении x , вызваны изменением внутри параллелепипеда напряжений σ_{12} и σ_{13} , так что в направлении x результирующая сила

$$F(x) = \left(\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z. \quad (5.7)$$

Обозначим u , v , w компоненты вектора смещения центра масс параллелепипеда. Сила, согласно второму закону Ньютона, равна массе параллелепипеда $\rho \Delta x \Delta y \Delta z$, умноженной на x -компоненту ускорения $\partial^2 u / \partial t^2$. Уравнение движения параллелепипеда

лелепипеда в направлении x под действием напряжений принимает вид

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z}. \quad (5.8)$$

Если смещение u , v , ω обозначить через x_i , где $i=1, 2, 3$ и x_1 соответствует u , $x_2=v$, $x_3=\omega$, то возможные уравнения движения можно записать в виде

$$\rho \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (j=1, 2, 3), \quad (5.9)$$

где σ_{ij} — компоненты тензора напряжений.

Для кубического кристалла с учетом ограничений, налагаемых кубической симметрией на упругие постоянные C_{ij} [см. матрицу (4.42)], и выражений для компонент деформации [формулы (4.19), (4.20)] имеем

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= C_{11} \frac{\partial u}{\partial x} + C_{12} \left(\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial \omega}{\partial z} \right); \\ \sigma_{12} &= C_{44} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right); \quad \sigma_{13} = C_{44} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial x} \right). \end{aligned}$$

Подставив эти выражения в (5.8), получим уравнение движения для смещения u кубического кристалла:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + \\ &+ (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial x \partial z} \right). \end{aligned} \quad (5.10)$$

Уравнения движения для смещений v и ω легко получаются из (5.10) путем циклической перестановки:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + \\ &+ (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial x \partial z} \right). \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 \omega}{\partial t^2} &= C_{11} \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right) + \\ &+ (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Найдем решение уравнений движения для плоских волн, распространяющихся в направлении [100]. Решение уравнения (5.10) будем искать в виде продольной волны

$$u = u_0 \exp[i(\kappa x - \omega t)]. \quad (5.13)$$

Здесь u_0 — амплитуда колебаний; $|\vec{\kappa}| = 2\pi/\lambda$ — волновой вектор.

Волновой вектор $\vec{\kappa}$ и смещение u направлены вдоль ребра куба и совпадают по направлению с осью x , т. е. вектор направлен по нормали к фронту волны.

После подстановки решения (5.13) в уравнение (5.10) получим

$$v_t = \omega/\kappa = \sqrt{C_{11}/\rho}, \quad (5.14)$$

где v_t — скорость распространения продольной упругой (звуковой) волны в направлении [100].

Другим решением будет поперечная волна или волна сдвига, с волновым вектором, направленным вдоль ребра куба, совпадающим по направлению с осью x , смещение же v происходит по направлению оси y :

$$v = v_0 \exp[i(\kappa x - \omega t)]. \quad (5.15)$$

После подстановки этого решения в уравнение (5.11) для смещения v получим

$$v_t = \omega/\kappa = \sqrt{C_{44}/\rho}, \quad (5.16)$$

где v_t — скорость распространения поперечной упругой волны в направлении [100].

Наконец, третье решение — это также волна сдвига с волновым вектором, направленным вдоль ребра куба, совпадающим по направлению с осью x , но смещение ω происходит по направлению z :

$$\omega = \omega_0 \exp[i(\kappa x - \omega t)]. \quad (5.17)$$

После подстановки этого решения в уравнение (5.12) для смещения ω получим

$$v_t = \sqrt{C_{44}/\rho}. \quad (5.18)$$

Таким образом, для одного и того же волнового вектора $\vec{\kappa}$, параллельного направлению [100], возникают три упругие волны — одна продольная и две поперечные. При этом две независимые волны сдвига имеют одинаковые скорости. В случае произвольного направления вектора $\vec{\kappa}$ имеют место три поляризованные волны, распространяющиеся с разными скоростями, которые не зависят от частоты колебаний. Как видно из выражений для скоростей (5.14), (5.16), (5.18), чем меньше плот-

ность и чем больше жесткость кристалла, тем выше скорости распространения упругих (звуковых) волн. Из этих же выражений следует, что круговая частота колебаний ω пропорциональна волновому числу k , т. е. *дисперсионное соотношение получилось таким же, как и для случая упругой струны.*

5.3. КОЛЕБАНИЯ ОДНОАТОМНОЙ ЛИНЕЙНОЙ ЦЕПОЧКИ

В качестве одномерной модели твердого тела рассмотрим цепочку из N одинаковых атомов с массой M и межатомным расстоянием a (рис. 5.4), которые могут перемещаться вдоль прямой линии. Каждый атом в такой системе обладает одной степенью свободы, а вся система N — степенями свободы. Модель с точки зрения атомной структуры хорошо описывается линейной примитивной ячейкой Бравэ, в которой положения атомов определяются вектором трансляции $T=na$, где n — целое число, указывающее положение равновесия атомов в цепочке.

Допустим, в момент времени $t=0$ мы сместили из положения равновесия атом с номером $n=0$ на расстояние u_0 . Так как атомы в цепочке связаны друг с другом силами связи, то такое возмущение распространится по цепочке в виде волны сжатия и все остальные атомы сместятся из своих положений равновесия.

Пусть $u_n(x, t)$ есть смещение в какой-то момент времени n -го атома относительно его положения равновесия в точке с координатой $x_n=na$. Если смещения атомов из положений равновесия малы по сравнению с расстоянием a , то силы межатомного взаимодействия можно считать квазиупругими; согласно закону Гука, они пропорциональны смещениям. Атомы в цепочке как бы связаны между собой упругими пружинками, каждая из которых характеризуется упругой постоянной C , а смещение u_n описывает колебания атома вблизи положения равновесия.

Найдем уравнение движения n -го атома. При отыскании результирующей силы, действующей на n -й атом, будем считать, что имеют место только короткодействующие силы, это означает, что рассматриваемый атом взаимодействует лишь с ближайшими соседними $(n-1)$ -м и $(n+1)$ -м атомами, воздействие на него других атомов пренебрежимо мало. Уравнение

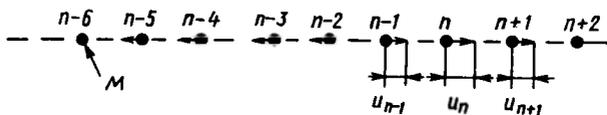


Рис. 5.4. Линейная цепочка из одинаковых атомов

движения в этом случае принимает особенно простой вид. С учетом того, что силы взаимодействия между атомами квазиупругие, на n -й атом действует результирующая сила

$$F_n = \beta(u_{n+1} - u_n) - \beta(u_n - u_{n-1}) = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n), \quad (5.19)$$

где β — силовая постоянная, которая связана с упругой постоянной выражением $C = \beta a$. Определив силу F_n , записываем уравнение движения

$$M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n). \quad (5.20)$$

Теперь найдем нормальные моды колебаний, т. е. такие типы движения, при которых все атомы колеблются во времени с одной и той же частотой ω по закону $\exp(-i\omega t)$. Будем искать решение уравнения (5.20) в виде бегущей волны:

$$u_n = u_0 \exp[i(\kappa n a - \omega t)] = u_0 \exp[i(\kappa x_n - \omega t)]. \quad (5.21)$$

Здесь u_0 — определяет смещение атома с $n=0$ в момент $t=0$; $\kappa = 2\pi/\lambda$ — волновое число; ω — круговая частота данной моды.

Как видно из (5.21), вид нормальной моды полностью определяется заданием смещения единственного атома с $n=0$.

После подстановки решения (5.21) в уравнение (5.20), получим

$$-M\omega^2 = \beta[\exp(i\kappa a) + \exp(-i\kappa a) - 2] = -4\beta \sin^2(\kappa a/2). \quad (5.22)$$

Отсюда видим, что каждому значению волнового числа соответствует определенное значение ω^2 , при этом $\omega^2(\kappa) = \omega^2(-\kappa)$, т. е. ω^2 является четной функцией аргумента κ . Из (5.22) следует дисперсионное соотношение для волн, распространяющихся в линейной цепочке из одинаковых атомов:

$$\omega = \pm (4\beta/M)^{1/2} \sin(\kappa a/2). \quad (5.23)$$

Поскольку ω не может быть отрицательной величиной, минус в (5.23) соответствует области отрицательных значений κ .

Как видно из (5.23), частота колебаний n -го атома не зависит от n , а это значит, что все атомы в цепочке колеблются с одной и той же частотой. Зависимость (5.23) изображена на рис. 5.5.

Из анализа выражения (5.23) следует, что при значении волнового числа $|\kappa| = 2\pi/\lambda = \pi/a$, т. е. при коротких длинах волн $\lambda = 2a$, циклическая частота колебаний достигает максимального значения:

$$\omega = \omega_{\max} = (4\beta/M)^{1/2}. \quad (5.24)$$

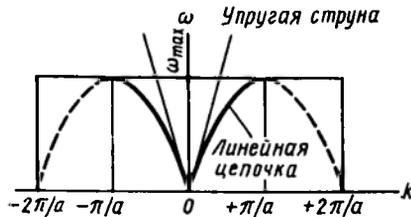


Рис. 5.5. Дисперсионная кривая линейной одноатомной цепочки

Оценим величину $\omega_{\max} \approx v_{\text{зв}} \kappa$, где $v_{\text{зв}} = \sqrt{C/\rho}$ — скорость распространения акустических волн. В § 5.1 мы получили $v_{\text{зв}} = 5 \cdot 10^3$ м/с. Если принять для твердых тел $a = 3 \cdot 10^{-10}$ м, то $\kappa = \pi/a \approx 10^{10}$ м⁻¹ и $\omega_{\max} = 5 \cdot 10^3 \cdot 10^{10} \approx 5 \cdot 10^{13}$ с⁻¹, что по порядку величины соответствует частотам тепловых колебаний атомов в твердых телах.

При малых значениях κ или, что то же, при длинах волн, значительно больших расстояний между атомами в цепочке, ω зависит от κ линейно, как и для случая непрерывной упругой струны с линейной плотностью $\rho = M/a$:

$$\omega = \left(\frac{4\beta}{M} \right)^{1/2} \sin \frac{\kappa a}{2} \approx \left(\frac{4\beta}{M} \right)^{1/2} \frac{\kappa a}{2} \left(\frac{C}{\rho} \right)^{1/2} \quad \kappa = v_{\text{зв}} \kappa. \quad (5.25)$$

Таким образом, отличие дискретной цепочки от непрерывной струны заключается в отсутствии пропорциональности между частотой ω и волновым числом κ . Это связано с дисперсией волн. Короткие волны, которым соответствует более высокая частота колебаний частиц, вследствие инерции масс частиц распространяются медленнее, чем длинные волны. Наличие дисперсии волн проявляется в отклонении кривой $\omega = \omega(\kappa)$ от линейной зависимости (см. рис. 5.5), справедливой для упругой струны. Цепочка из одинаковых атомов ведет себя в отношении распространения акустических волн как упругая струна только лишь при длинах волн $\lambda \gg 2a$.

Скорость распространения акустической волны вдоль дискретной цепочки в отличие от скорости распространения волны вдоль упругой струны [см. формулу (5.6)] зависит от длины волны:

$$v = \frac{\omega(\lambda)}{2\pi} = \lambda \left(\frac{\beta}{M} \right)^{1/2} \sin \frac{\pi a}{\lambda}. \quad (5.26)$$

Такая зависимость характерна для распространения упругих волн в среде с дискретной структурой. Решение (5.21) описывает волны, распространяющиеся вдоль цепочки с фазовой скоростью

$$v_{\text{ф}} = \frac{\omega}{\kappa} = v_{\text{зв}} \left| \frac{\sin(\kappa a/2)}{\kappa a/2} \right| \quad (5.27)$$

и групповой скоростью

$$v_{\text{гр}} = \frac{\partial \omega}{\partial \kappa} = v_{\text{зв}} \left| \cos \frac{\kappa a}{2} \right|. \quad (5.28)$$

При малых значениях волнового числа κ (рис. 5.6) фазовая и групповая скорости совпадают и равны скорости звука:

$$v_{\text{ф}} = v_{\text{гр}} = v_{\text{зв}}. \quad (5.29)$$

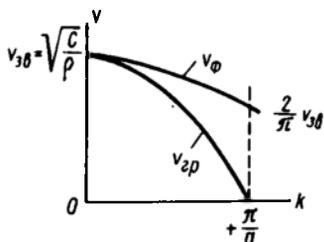


Рис. 5.6. Зависимость фазовой и групповой скорости от волнового числа

Как видно из (5.28) и рис. 5.6, групповая скорость с которой переносится энергия колебаний атомов в цепочке, для самых коротких длин волн, т. е. для $k = \pi/a$, обращается в нуль. Это говорит о том, что эти моды колебаний характеризуют в цепочке стоячие волны вида

$$u_n = u_0 \exp i(kn a - \omega t) = u_0 \exp(-i\omega t) \cos n\pi, \quad (5.30)$$

которые являются результатом сложения двух бегущих волн с равными амплитудами, частотами и длинами, но распространяющихся в противоположных направлениях.

При решении дифференциального уравнения (5.20) мы ничего не говорили о граничных условиях задачи. Задание граничных условий позволит установить интервал изменений волновых чисел k и число допустимых значений k в этом интервале. До сих пор мы имели дело с бесконечно длинной цепочкой. Ясно, что силы, действующие на атомы в середине цепочки, отличны от сил, действующих на ее концах. Это приводит к тому, что положения равновесия на концах цепочки нарушаются. Эту трудность можно обойти, если считать, что атомы образуют большое кольцо, так что последний атом ($n=N$) снова находится на расстоянии a от первого ($n=1$). Если N велико, то свойства такого кольца мало отличаются от свойств линейной цепочки. Тогда в качестве граничных условий удобно выбрать периодические граничные условия Борна — Кармана, в соответствии с которыми смещения должны удовлетворять условию цикличности:

$$u_{n+N} = u_n, \quad (5.31)$$

так как порядковые номера n и $n+N$ относятся к одному и тому же атому. Подставляя решение (5.21) в условие (5.31), получим

$$u_{n+N} = \exp i(\kappa N a) u_n, \text{ если } \exp(i\kappa N a) = 1. \quad (5.32)$$

Отсюда следует, что решение (5.21) удовлетворяет граничным условиям (5.31), если

$$\kappa N a = 2\pi n \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots), \quad (5.33)$$

т. е. $\kappa = 2\pi/a(n/N)$ квантуется.

Поскольку κ встречается только в выражениях типа

$\exp i(\kappa n a)$, то ничего не изменится, если добавить к нему величину, кратную $2\pi/a$. Поэтому изменения κ можно ограничить интервалом

$$-\pi/a \leq \kappa \leq +\pi/a. \quad (5.34)$$

Интервал (5.34) совпадает, как мы увидим позже (см. гл. 7), с зоной Бриллюэна для волнового вектора электронов. Очевидно, что число допустимых или собственных значений κ в интервале (5.34) при выполнении условия цикличности (5.31) с учетом (5.33) равно N , т. е. числу атомов или элементарных ячеек в цепочке. Каждому собственному значению κ соответствует своя собственная функция в форме решения (5.21), поэтому число таких функций или линейно независимых решений не может превышать N .

Теперь мы можем построить общее решение линейного уравнения движения. В случае гармонических колебаний движение атомов в цепочке, в силу линейности уравнения движения, можно представить в виде суперпозиции бегущих волн типа (5.21), каждая из которых характеризуется волновым числом κ , частотой ω_κ и амплитудой A_κ . Тогда смещение u_n мы можем записать в виде

$$u_n = \sum_{\kappa} A_{\kappa} \exp[i(\kappa n a - \omega_{\kappa} t)], \quad (5.35)$$

где суммирование ведется по всем значениям κ , удовлетворяющим условию (5.32).

Подходящим выбором координат движение любой системы частиц, совершающих малые колебания, может быть сведено к движению независимых осцилляторов. Для этого введем так называемые нормальные координаты q_κ , которые являются независимыми переменными, изменяющимися во времени по гармоническому закону:

$$q_\kappa = A_\kappa \sqrt{N} \exp[-i \omega_\kappa t]. \quad (5.36)$$

После подстановки (5.36) в (5.35), получим

$$u_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum q_\kappa \exp(i \kappa n a). \quad (5.37)$$

Легко показать путем дифференцирования выражения (5.36) по t , что уравнение движения для любого q_κ имеет вид

$$\ddot{q}_\kappa + \omega_\kappa^2 q_\kappa = 0 \quad (\kappa = 1, 2, 3, \dots, N). \quad (5.38)$$

Известно, что это есть уравнение движения линейного гармонического осциллятора. Полная энергия такого осциллятора

E_{κ} складывается из его кинетической и потенциальной энергий и определяется классическим выражением

$$E_{\kappa} = \frac{M}{2} \dot{q}_{\kappa}^2 + \frac{M}{2} \omega_{\kappa}^2 q_{\kappa}, \quad (5.39)$$

где M — масса осциллятора. Тогда полная энергия колебаний атомов цепочки

$$E = T + U = U_0 + \sum_{\kappa} E_{\kappa}, \quad (5.40)$$

где T — кинетическая энергия; U_0 — значение потенциальной энергии в состоянии равновесия; U — потенциальная энергия.

Как и во всех задачах, связанных с гармоническим движением, в нашем случае легко произвести квантово-механическое обобщение. В классической механике для одномерного гармонического осциллятора функция Гамильтона имеет вид

$$H = \frac{p_x^2}{2M} + \frac{M\omega_{\kappa}^2}{2} x^2. \quad (5.41)$$

Здесь p_x — импульс частицы, M — ее масса, x — отклонение от положения равновесия, ω_{κ} — круговая, собственная частота осциллятора. В квантовой механике под *одномерным осциллятором* понимают систему, описываемую оператором Гамильтона \hat{H} , равным в полной аналогии с (5.41):

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2M} + \frac{M\omega_{\kappa}^2}{2} x^2, \quad (5.42)$$

где $\hat{p}_x = i\hbar \frac{d}{dx}$ — оператор импульса; \hat{x} — оператор координаты.

Соответственно гамильтониану (5.42) уравнение Шредингера для стационарных состояний осциллятора записывается так:

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{M\omega_{\kappa}^2}{2} x^2 \psi = E_{\kappa} \psi. \quad (5.43)$$

Здесь \hbar — постоянная Планка; ψ — волновая функция; E_{κ} — полная энергия осциллятора.

Решением уравнения Шредингера (5.43) являются возможные (собственные) значения энергии

$$E_{\kappa} = \hbar \omega_{\kappa} (n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (5.44)$$

где n — главное квантовое число. Формула (5.44) показывает, что энергия осциллятора может иметь лишь дискретные значения.

С учетом проведенного обобщения запишем полную энергию колебаний атомов в цепочке [см. (5.40)].

$$E = U_0 + \sum_{\kappa} E_{\kappa} = U_0 + \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} (n + 1/2). \quad (5.45)$$

Член $1/2$ в скобках представляет «нулевую» энергию, наличие его обусловлено тем обстоятельством, что даже при 0 К , т. е. в состоянии самой низкой энергии, атомы не могут точно находиться в своих положениях равновесия (они совершают колебательные движения). Такая ситуация связана с тем, что точная локализация атомов в их положениях равновесия, в силу соотношения неопределенностей Гейзенберга ($\Delta p_x \Delta x \geq \hbar$) вызвала бы большую неопределенность в их скоростях.

Итак, полная тепловая энергия колебаний атомов в цепочке складывается из энергий нормальных колебаний, ведущих себя подобно линейным гармоническим осцилляторам с собственной частотой ω_k .

В заключение отметим, что, если при выводе уравнения движения учитывать не короткодействующие, а дальнедействующие силы, то окончательный результат, в общих чертах, остается без изменений. При этом, хотя зависимость $\omega = \omega_k$ будет иметь более сложный вид, но число нормальных колебаний типа (5.21) по-прежнему останется равным N , т. е. числу допустимых значений волновых чисел k в интервале (5.34). При малых k зависимость $\omega = \omega_k$ остается линейной, а при $k = \pm \pi/a$ групповая скорость обращается в нуль и решение в этом случае также описывается стоячими волнами типа (5.30).

5.4. КОЛЕБАНИЯ ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКИ С БАЗИСОМ

В предыдущем разделе были определены моды нормальных колебаний одномерной монокристаллической решетки Бравэ. Рассмотрим теперь продольные колебания атомов одномерной решетки с базисом, когда на линейную элементарную ячейку Бравэ с параметром $2a$ приходится два атома. Предположим, что вдоль прямой линии располагается N ячеек. Такая система обладает $2N$ степенями свободы. При решении задачи о колебаниях атомов в такой системе возможны две модели цепочки, использование каждой из которых, в конечном итоге, приводит к одним и тем же результатам. Первая модель — двухатомная линейная цепочка из одинаковых атомов, связанных пружинками с чередующейся жесткостью (рис. 5.7). Вторая модель — двухатомная линейная цепочка (рис. 5.8), вдоль которой поочередно располагаются атомы с различной массой M_1 и M_2 , а силы между парами соседних атомов одинаковы (атомы связаны между собой пружинками одинаковой жесткости). Пружинка моделирует наличие силы притяжения, когда она растянута, и силы отталкивания, когда она сжата. Мы воспользуемся второй моделью.

Обозначим $2na$ четные положения равновесия атомов с массой M_1 , а $(2n+1)a$ — нечетные для атомов с массой M_2 (n — целое число). Пусть u_{2n} есть смещения атома с массой M_1

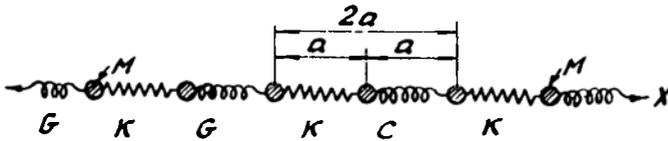


Рис. 5.7. Двухатомная линейная цепочка из одинаковых атомов. Атомы связаны пружинками с чередующейся жесткостью G и K . Выделены элементарные ячейки Бравэ с параметром $2a$. Пунктирные кружки — атомы в положениях равновесия

вдоль направления x в какой-то момент времени t относительно его положения равновесия, а u_{2n+1} — смещение атома с массой M_2 из его положения равновесия.

Снова будем считать, что смещения малы по сравнению с межатомным расстоянием a , а силы взаимодействия между атомами — квазиупругие. Смещение описывают продольные колебания атомов вблизи положений их равновесия.

Найдем уравнение движения атомов. Учитывая взаимодействие лишь ближайших (соседних) атомов, результирующие силы, действующие на выбранные нами атомы, запишем в виде

$$F_{2n} = \beta(u_{2n+1} - u_{2n}) - \beta(u_{2n} - u_{2n-1}) = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n});$$

$$F_{2n+1} = \beta(u_{2n+2} - u_{2n+1}) - \beta(u_{2n+1} - u_{2n}) = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}),$$

где β — силовая постоянная, связанная с упругой постоянной (жесткостью) соотношением $C = \beta a$. Предполагаем, что силовые постоянные для всех пар атомов совпадают (см. рис. 5.8).

Воспользовавшись законом Ньютона, запишем уравнения движения:

$$M_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}); \quad (5.46)$$

$$M_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}).$$

С учетом того, что колебания атомов разных масс могут происходить с различными амплитудами u_1 и u_2 , решение этих уравнений будем искать в виде бегущих волн типа

$$u_{2n} = u_1 \exp[i(2n\kappa a - \omega t)]; \quad u_{2n+1} = u_2 \exp[i(2n+1)\kappa a - \omega t]. \quad (5.47)$$

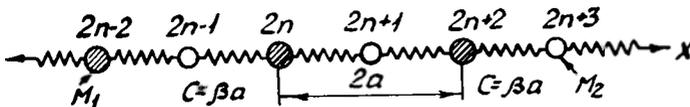


Рис. 5.8. Двухатомная линейная цепочка. В элементарной ячейке параметра $2a$ содержится два атома массы M_1 и M_2 . Жесткость пружинки C

Подставляя эти решения в уравнение (5.46) и сокращая общий множитель $\exp[i(2n\kappa a - \omega t)]$ в каждом из уравнений, приходим к системе уравнений относительно u_1 и u_2 :

$$\begin{aligned} (2\beta - M_1\omega^2)u_1 - 2\beta \cos \kappa a \cdot u_2 &= 0; \\ -2\beta \cos \kappa a \cdot u_1 + (2\beta - M_2\omega^2)u_2 &= 0. \end{aligned} \quad (5.48)$$

Эта система однородных уравнений имеет решение, если обращается в нуль детерминант:

$$\begin{vmatrix} (2\beta - M_1\omega^2) & (-2\beta \cos \kappa a) \\ (-2\beta \cos \kappa a) & (2\beta - M_2\omega^2) \end{vmatrix} = 0. \quad (5.49)$$

Отсюда получаем уравнение, связывающее частоту ω и волновое число κ :

$$\omega^4 - 2\beta \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \omega^2 + \frac{4\beta^2}{M_1 M_2} \sin^2 \kappa a = 0. \quad (5.50)$$

Корни этого биквадратного уравнения

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \kappa a}. \quad (5.51)$$

Отрицательные значения κ не имеют физического смысла, поэтому нас будут интересовать только положительные значения. Тогда из (5.51) следует, что *каждому волновому числу κ соответствуют два значения ω , а следовательно, и две моды колебаний типа (5.47)*. Воспользовавшись граничными условиями Борна—Кармана (условиями цикличности) $u_{2n+2N} = u_{2n}$ или $u_{(2n+1)+2N} = u_{2n+1}$, найдем допустимые значения волновых чисел κ . Условие цикличности $u_{2n+2N} = u_1 \exp[i(2n+2N)\kappa a - \omega t] = u_1 \exp[i(2n\kappa a - \omega t)] \exp[i2N\kappa a]$ выполняется, если $\exp(i2N\kappa a) = 1$, что возможно в случае $2N\kappa a = 2\pi m$ при целом m . Отсюда

$$\kappa = \frac{2\pi}{2a} \frac{m}{N}. \quad (5.52)$$

Ввиду того, что κ встречается только в выражениях типа $\exp(i2n\kappa a)$, то ничего не изменится, если κ волновому числу κ добавить величину, кратную $2\pi/(2a)$. Следовательно, изменения κ можно ограничить интервалом

$$-\frac{\pi}{2a} \leq \kappa \leq +\frac{\pi}{2a}. \quad (5.53)$$

Из (5.52) и (5.53) легко видеть, что число допустимых неэквивалентных значений κ в интервале (5.53) ограничено пределами $-N/2 \leq m \leq N/2$ и равно N — числу элементарных яче-

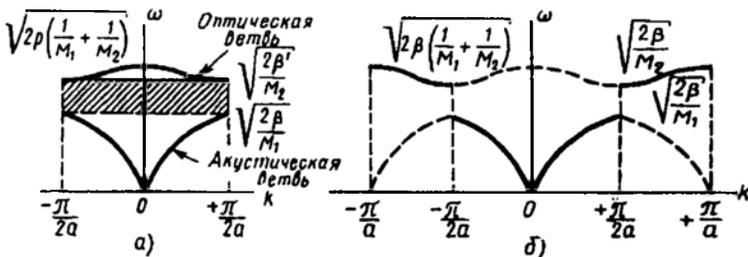


Рис. 5.9. Дисперсионные кривые для двухатомной линейной цепочки: а — приведенная, б — расширенная зона Бриллюэна

ек в цепочке. Так как каждому значению k соответствует две моды колебаний, то полное число нормальных мод в интервале (5.53) равно числу степеней свободы в системе, т. е. $2N$. Интервал (5.53) является приведенной зоной Бриллюэна для двухатомной цепочки.

Итак, решение задачи о колебаниях атомов двух сортов в цепочке приводит к двум кривым зависимости ω от k , которые получили название *двух ветвей закона дисперсии*. Ветви в приведенной зоне Бриллюэна изображены на рис. 5.9 для случая $M_1 > M_2$. На этом же рисунке приведена расширенная зона Бриллюэна, для которой интервал изменений волновых чисел ($-\pi/a \leq k \leq +\pi/a$) такой же, как для линейной цепочки из одинаковых атомов и, как мы увидим в дальнейшем, для описания электронных состояний. Представление зависимости ω от k в расширенной зоне эквивалентно ее представлению в приведенной зоне, поскольку, как мы говорили выше, добавление к волновому числу k из интервала (5.53) величины $(2\pi/2a)$ не изменяет вида решения.

Нижнюю кривую на рис. 5.9 называют *акустической ветвью*, верхнюю — *оптической*. Заметим, что во всем интервале изменений волновых чисел k частота оптических колебаний больше частоты акустических. Для выяснения происхождения названия ветвей рассмотрим поведение частоты колебаний при малых значениях k и при $k = \pm\pi/(2a)$. При малых $ka \ll 1$ в выражении (5.50) разложим $\sin^2 ka$ в ряд Маклорена ($\sin^2 ka \approx \approx k^2 a^2$) и ограничимся первым членом разложения. Воспользуемся свойствами корней квадратного уравнения $x^2 + px + q = 0$ ($x_1 + x_2 = -p$, $x_1 x_2 = q$), а также тем, что частота колебаний оптической ветви слабо изменяется вблизи $k=0$, найдем корни уравнения (5.50):

$$\omega_1 = \sqrt{2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (\text{оптическая ветвь}), \quad (5.54)$$

$$\omega_2 = \left(a \sqrt{\frac{2\beta}{M_1 + M_2}} \right) \cdot \kappa \quad (\text{акустическая ветвь}). \quad (5.55)$$

Сравнивая выражение (5.55) с (5.25), можно сделать заключение, что зависимость $\omega = \omega(\kappa)$ описывает здесь ветвь продольных акустических колебаний, которая, как и в случае монокристаллической цепочки, приближается к нулю пропорционально κ . Значение скорости звука для этой ветви в случае длинных волн дается выражением

$$v_{зв} = a \sqrt{2\beta / (M_1 + M_2)}. \quad (5.56)$$

При малых κ фазовая и групповая скорости совпадают: $v_{\phi} = v_{гр} = v_{зв}$. Если $M_1 = M_2$, то выражение (5.56) переходит в вы-

ражение для скорости звука $v_{зв} = a \sqrt{\beta / M} = \sqrt{C / \rho}$ монокристаллической цепочки с линейной плотностью $\rho = M/a$.

При $\kappa = \pm \pi / (2a)$, т. е. на границах зоны Бриллюэна, частота достигает значения $\omega_2 = \sqrt{2\beta / M_1}$, кривая становится полой и групповая скорость обращается в нуль, т. е. нижняя ветвь ведет себя аналогично кривой для одноатомной цепочки. Из сказанного ясно, почему нижняя ветвь получила название акустической.

Вторая ветвь начинается при $\kappa = 0$ от максимального значения частоты $\omega_1 = \sqrt{2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$, которая с ростом κ

опускается вниз, достигая при $\kappa = \pm \pi / (2a)$ значения $\sqrt{2\beta / M_2}$. Эту ветвь называют оптической, так как длинноволновые оптические моды в ионных кристаллах могут взаимодействовать с электромагнитным излучением. При $\kappa \rightarrow 0$ фазовая скорость оптических колебаний $v_{\phi} = \omega_1 / \kappa \rightarrow \infty$, а групповая $v_{гр} = d\omega / d\kappa = 0$.

Как видно из рис. 5.9, две ветви разделены полосой запрещенных частот (на рисунке она заштрихована), т. е. в области $\sqrt{2\beta / M_1} < \omega < \sqrt{2\beta / M_2}$ уравнения движения (5.46) не имеют решения. Однако если в цепочке заменить, например, один или несколько атомов массы M_2 на атомы массы M_1 , т. е. ввести в структуру дефекты, то в запрещенной области частот появятся решения, которые называют *локальными модами*. Если в уравнении (5.50) положить $M_1 = M_2 = M$, то решение примет вид

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{M} (1 \pm \cos \kappa a)$$

или

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \cdot \cos \frac{\kappa a}{2}; \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{4\beta}{M}} \cdot \sin \frac{\kappa a}{2}.$$

Решение с синусом совпадает с решением для монокристаллической цепочки, а решение с косинусом, как легко видеть (опять-таки в силу того, что добавление к волновому числу κ величины π/a ничего не изменяет), можно пренебречь, так как каждому ω_1 будет соответствовать мода, уже полученная для ω_2 и ширины запрещенной полосы $\Delta = (\sqrt{2\beta/M_2} - \sqrt{2\beta/M_1})$ при $M_1 = M_2$ обращается в нуль. Таким образом, при $M_1 = M_2$ полоса запрещенных частот исчезает.

Выясним физический смысл различия между акустическими и оптическими модами колебаний атомов в цепочке. Для этого сравним между собой отношение амплитуд колебаний u_1/u_2 и фазы колебаний соседних атомов в одной и другой ветвях. При малых значениях κ (т. е. при $\kappa a \ll 1$) с учетом (5.47) и после подстановки решения (5.55) при $\kappa = 0$ в уравнение (5.48) получим

$$\left(\frac{u_{2n}}{u_{2n+1}} \right)_{\text{ак}} = \left(\frac{u_1}{u_2} \right)_{\text{ак}} = 1. \quad (5.57)$$

Отсюда следует, что колебания соседних атомов в цепочке происходят в фазе (вместе с их центром масс) и имеют одинаковую амплитуду, т. е. *ячейки смещаются как одно целое*. Такой тип колебаний характерен для акустической волны (рис. 5.10). На рис. 5.10, 5.11 и на следующих для наглядности приведены как продольные, так и поперечные колебания атомов одномерной цепочки.

Если в уравнение (5.48) подставить решение (5.54) для оптической ветви колебаний при $\kappa = 0$, то

$$u_1/u_2 = -M_2/M_1, \quad (5.58)$$

т. е. атомы в ячейке колеблются в противоположных направлениях (в противофазе), а центр масс каждой ячейки, содержащий атомы двух сортов, остается на месте (рис. 5.11), поскольку, как это следует из (5.58), амплитуда смещения центра масс

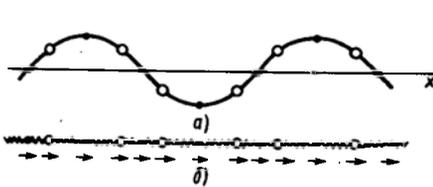


Рис. 5.10. Колебания атомов, соответствующие акустической моде при $\kappa = 0$: а — поперечные, б — продольные колебания.

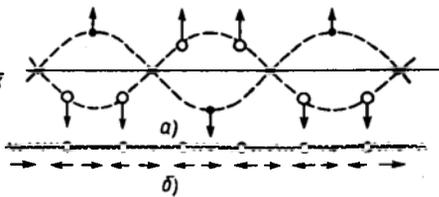


Рис. 5.11. Длинноволновые оптические моды колебаний; движение атомов с массой M_1 и M_2 сдвинуто по фазе на 180° : а — поперечные, б — продольные колебания

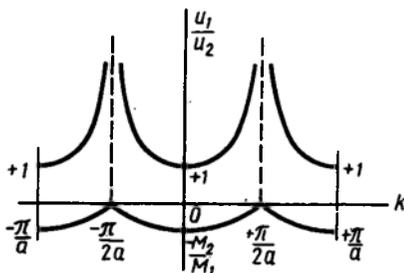


Рис. 5.12. Зависимость $\frac{u_1}{u_2}$ от волнового числа k : верхние кривые — акустическая, нижние — оптическая ветви

атомов в ячейке $u_1 M_1 + u_2 M_2 = 0$. При длинноволновых оптических колебаниях атомы массы M_1 образуют решетку, движущуюся как целое, и точно так же движется как целое подрешетка, образованная атомами массы M_2 .

Для того чтобы выяснить характер движения атомов вблизи границы зоны Бриллюэна при $k = \pi/(2a)$, построим зависимость отношения амплитуд u_1/u_2 от волнового числа k для акустической и оптической ветвей (рис. 5.12).

Как видно из рис. 5.12, при приближении к границе зоны отношение амплитуд для акустической ветви стремится к бесконечности, что означает уменьшение амплитуды колебаний легких атомов, при этом, как и при малых значениях k , соседние атомы колеблются в фазе (положительные значения отношения u_1/u_2). При $k = \pi/(2a)$ амплитуда колебаний легких атомов становится равной нулю, а тяжелые атомы массы M_1 колеблются со сдвигом по фазе 180° по отношению к соседним тяжелым же атомам (рис. 5.13, а).

Для оптической ветви отношение u_1/u_2 при приближении к значению $k = \pi/(2a)$ стремится к нулю, соседние атомы колеблются в противофазе (отрицательные значения отношения u_1/u_2), как и при малых значениях k . При $k = \pi/(2a)$ отношение $u_1/u_2 = 0$, в этом случае движутся только легкие атомы массы M_2 с амплитудой u_2 и сдвигом по фазе на 180° по отношению к соседним легким атомам (рис. 5.13, б).

Таким образом, во всем интервале волновых чисел от 0 до $\pi/(2a)$ в цепочке, состоящей из атомов двух сортов, происходит разделение колебаний на акустическую и оптическую ветви, при этом для акустических мод атомы обоих типов движутся в волне сжатия вместе (в фазе). Для оптических мод колебаний соседние атомы движутся в противофазе.

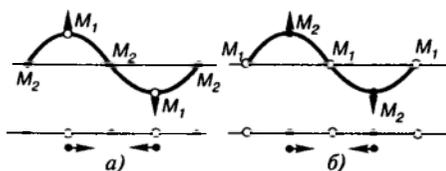


Рис. 5.13. Движение атомов в двухатомной цепочке для случая $k = \frac{2\pi}{a}$
а — акустическая, б — оптическая ветви

Если рассматривать оптические колебания при малых значениях κ (длинные волны) и считать заряды атомов поочередно различными, то их колебания в противофазе вызовут смещение ионов, которые приведут к изменению электрического дипольного момента ячейки. В результате вдоль цепочки будет распространяться волна электрической поляризации с волновым числом κ . Покажем, что оптические колебания возникают при инфракрасных частотах и их можно возбудить инфракрасным излучением.

Пусть кристалл NaCl, который состоит из ионов Na^+ и Cl^- , помещен в электрическое поле напряженности E , при этом направление поля совпадает с кристаллографическим направлением $[100]$ кубической элементарной ячейки. Под действием поля анионы Cl^- и катионы Na^+ будут смещаться в противоположных направлениях, что приведет к возникновению среднего дипольного электрического момента $P=N|Q|x=-E/(4\pi)$, отсюда

$$E=-4\pi N|Q|x,$$

где N — плотность ионов; Q — заряд; x — смещение ионов под действием поля.

Между противоположно заряженными ионами действует сила кулоновского притяжения:

$$F=|Q|E=-4\pi N Q^2 x,$$

которая стремится вернуть ионы в исходное положение. Вводя ускорение d^2x/dt^2 и подставляя выражение для силы во второй закон Ньютона, получим уравнение

$$\mu \frac{d^2 x}{dt^2} + 4\pi N Q^2 x = 0, \quad (5.59)$$

где μ — приведенная масса пары ионов ($1/\mu=1/M_1+1/M_2$).

Это есть уравнение простого гармонического движения. Следовательно, заряды испытывают около положения равновесия колебания с частотой

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi Q^2 N}{\mu} \right)^{1/2} \quad (5.60)$$

где ω_p — ионно-плазменная частота, соответствующая частоте

$\omega_1 = \sqrt{2\beta(1/M_1+1/M_2)}$ оптической ветви при $\kappa=0$, если положить $\beta=1/2\mu\omega_p^2$.

Оценка ω_p приводит к значению, равному $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, эта частота попадает в инфракрасную область электромагнитного излучения. В ионных кристаллах оптические моды действительно активны в инфракрасной области. Это проявляется в поглощении и испускании инфракрасного излучения.

5.5. КОЛЕБАНИЯ АТОМОВ ТРЕХМЕРНОЙ РЕШЕТКИ

В самом начале этой главы мы говорили о том, что количественный анализ колебаний атомов реального трехмерного твердого тела представляет исключительно сложную задачу. Для того, чтобы понять общие свойства нормальных мод в таком теле, мы предварительно рассмотрели задачу о колебаниях атомов линейной цепочки. Теперь используем результаты этого рассмотрения для качественного описания колебаний атомов трехмерной решетки.

Допустим, что трехмерная решетка состоит из одинаковых атомов массы M и на объем кристалла V приходится N элементарных примитивных ячеек Бравэ. Поскольку каждый атом имеет в решетке три степени свободы, то весь кристалл характеризуется $3N$ степенями свободы. При решении задачи в гармоническом приближении смещение каждого j -го атома подчиняется уравнению движения, аналогичному уравнению движения в цепочке из одинаковых атомов с заменой смещения на

вектор смещения \vec{u}_j . В результате для полного описания спектра колебаний трехмерной решетки с учетом степеней свободы получают систему $3N$ связанных уравнений движения. Решение такой системы снова ищут в виде бегущих волн:

$$\vec{u}_j = A_{\vec{k}} \vec{\epsilon}_v(\vec{k}) \exp [i(\vec{k} \cdot \vec{R}_j^0 - \omega t)], \quad (5.61)$$

где теперь \vec{k} — волновой вектор, определяющий направление распространения волны; $A_{\vec{k}}$ — амплитуда колебаний; $\vec{\epsilon}_v(\vec{k})$ — единичный вектор поляризации нормальной моды, описывающий направление, в котором движутся ионы; \vec{R}_j^0 — радиус-вектор j -го атома в равновесной конфигурации.

Подставляя решение (5.61) в систему $3N$ уравнений движения, получают систему однородных уравнений относительно амплитуд $A_{\vec{k}}$, которая имеет нетривиальные решения, если детерминант, составленный из коэффициентов, при неизвестных $A_{\vec{k}}$ равен нулю. Последний оказывается полиномом третьей степени относительно ω^2 и имеет в общем случае три корня, которые должны быть действительными и положительными. Отрицательные значения, если атомы находились в исходном состоянии в равновесии, не имеют смысла.

Таким образом, для каждого значения волнового вектора \vec{k} имеют место три моды колебаний, которые определяют три ветви (рис. 5.14) дисперсионных соотношений:

$$\omega = \omega_{\vec{k}v} \quad (v=1, 2, 3). \quad (5.62)$$

Одна из трех мод L соответствует продольной волне, а две другие T_1 и T_2 — поперечным волнам. В изотропной среде решения выбирают таким образом, чтобы вектор поляризации $\vec{\epsilon}_v(\vec{k})$ и смещения атомов были параллельны вектору \vec{k} для

продольной волны и перпендикулярны ему для поперечных волн.

Для нахождения интервала изменения и определения числа допустимых значений волновых векторов к снова воспользуемся условием цикличности Борна — Кармана, для чего для простоты предположим, что кристалл имеет форму прямоугольного па-

раллелепипеда с ребрами $N_1 \vec{a}_1$, $N_2 \vec{a}_2$, $N_3 \vec{a}_3$, где $\vec{a}_1 = a$, $\vec{a}_2 = b$, $\vec{a}_3 = c$ — векторы прямой решетки, а N_1 , N_2 , N_3 — большие целые числа. В соответствии с условием цикличности для каждого решения запишем

$$u_j(\vec{R}_j^0 + N_i \vec{a}_i) = u_j(\vec{R}_j^0) \quad (i=1, 2, 3). \quad (5.63)$$

Тогда разрешенные значения векторов должны удовлетворять условию

$$\exp[i(N_i \vec{k} \vec{a}_i)] = 1. \quad (5.64)$$

Отсюда

$$\vec{k} \vec{a}_i = 2\pi n_i / N_i \quad (n_i — \text{целое число}) \quad (5.65)$$

или

$$\vec{k} = 2\pi \left(\frac{n_1}{N_1} \vec{a}^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{c}^* \right), \quad (5.66)$$

где \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* — векторы обратной решетки.

Можно показать, что изменения \vec{k} можно ограничить пределами одной зоны Бриллюэна (ячейки Вигнера — Зейтца):

$$-\frac{\pi}{a} \leq \vec{k} \leq +\frac{\pi}{a}. \quad (5.67)$$

Очевидно, что число допустимых значений в интервале (5.67), удовлетворяющих условию (5.64), равно числу элементарных ячеек N в кристалле, при этом разрешенные значения \vec{k} равномерно распределены в \vec{k} -пространстве с плотностью $V/(2\pi)^3$.

В случае колебаний атомов трехмерной решетки с базисом, когда на элементарную ячейку приходится r атомов (система с $3rN$ степенями свободы), решение системы $3rN$ уравнений приводит к существованию $3r$ ветвей колебаний и дисперсионные соотношения этих ветвей можно записать в виде

$$\omega = \omega_{\vec{k}, \nu}^s \quad (\nu=1, 2, 3; s=1, 2, 3, \dots, r). \quad (5.68)$$

Три нижние ветви (рис. 5.15), которые при малых \vec{k} стремятся линейно к нулю, называют акустическими, остальные ($3r-3$) являются оптическими, среди них также различают ветви продольных и поперечных колебаний. Скорость распрост-

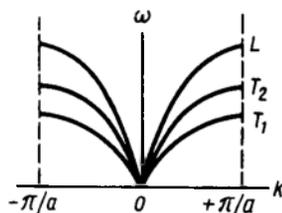


Рис. 5.14. Дисперсионные кривые для примитивной трехмерной решетки Бравэ

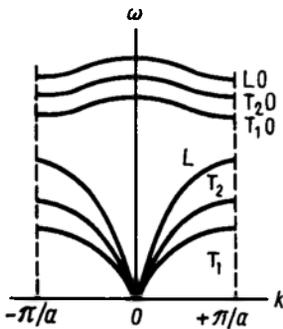


Рис. 5.15. Дисперсионные кривые для трехмерной решетки с базисом: T_1 и T_2 — кривые, соответствующие акустическим, L — продольным модам

ранения продольных волн больше скорости распространения поперечных волн, так как частоты колебаний продольных волн больше частот колебаний поперечных волн ($\omega_L > \omega_{T2} > \omega_{T1}$).

Таким образом, в наиболее общем случае решетки с базисом движение атомов может быть представлено как суперпозиция $3rN$ нормальных колебаний, или мод. Каждое нормальное колебание с механической точки зрения представляет собой гармонический осциллятор, для которого нормальные координаты $q_{\vec{k},s}$ удовлетворяют уравнению

$$\ddot{q}_{\vec{k},s} + \omega^2(\vec{k}, s) q_{\vec{k},s} = 0. \quad (5.69)$$

Полная энергия колебаний кристалла равна сумме энергий колебаний $3rN$ не взаимодействующих между собой гармонических осцилляторов. Снова, как и в одномерном случае легко провести квантово-механическое обобщение, тогда каждому осциллятору, колеблющемуся с частотой $\omega(\vec{k}, s)$, нужно приписать энергию

$$E_{\vec{k},s} = \hbar \omega(\vec{k}, s) [n(\vec{k}, s) + 1/2] \quad (n(\vec{k}, s) = 0, 1, 2, 3, s = 1, 2, 3, \dots r). \quad (5.70)$$

Полная энергия, являющаяся суммой кинетической и потенциальной энергий, примет вид

$$E = \sum_{\vec{k}} \sum_s E_{\vec{k},s} = \sum_{\vec{k}} \sum_s [n(\vec{k}, s) + 1/2] \hbar \omega(\vec{k}, s) + U_0, \quad (5.71)$$

где U_0 — потенциальная энергия в состоянии равновесия.

Итак, колебания сильно связанных между собой атомов кристаллической решетки мы свели к совокупности слабо связанных волн с волновым вектором \vec{k} и частотой $\omega(\vec{k}, s)$, распространяющихся во всем объеме кристалла. Каждой волне мы поставили осциллятор, колеблющийся с частотой $\omega(\vec{k}, s)$.

Процессы, происходящие в твердых телах, связанные с колебаниями атомов кристаллической решетки, выглядят особенно просто, если обратиться к одному из самых фундаментальных обобщений квантовой механики. В основе этого обобщения лежит идея французского физика Луи де Бройля о том, что каждую волну с частотой ω и волновым вектором \vec{k} можно сопоставить с частицей с энергией $E = \hbar \omega$ и импульсом $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.

Так, световые (электромагнитные) волны можно рассматривать как квантовые осцилляторы излучения или считать, что они состоят из частиц — квантов, называемых *фотонами*. Каждый фотон имеет энергию $\hbar\omega$. Аналогично, если обратиться к формуле (5.70) для энергии квантового осциллятора, то звуковую

волну с волновым вектором \vec{k} и поляризацией s можно рассматривать как совокупность $n(\vec{k}, s)$ квантов с энергией $\hbar\omega(\vec{k}, s)$ каждый и плюс основного состояния $1/2 \hbar\omega(\vec{k}, s)$. Эти кванты (или частицы звука) звуковой волны называют *фононами*.

Величина $\hbar\omega(\vec{k}, s)$, очевидно, представляет собой наименьшую порцию энергии возбуждения над основным уровнем $1/2 \hbar\omega(\vec{k}, s)$. Так как фонон несет наименьшую энергию, его рассматривают как элементарное возбуждение. «Сложное» возбуждение есть просто возбуждение, содержащее много фононов. *Коллективные движения атомов в кристалле представляют собой звуковые волны, а соответствующие им возбуждения — кванты звука, или фононы.*

Из сказанного следует, что каждую моду колебаний с классической частотой $\omega(\vec{k}, s)$ можно возбудить с помощью целого числа квантов $\hbar\omega(\vec{k}, s)$ энергии. При этом величина $n(\vec{k}, s)$ в формуле (5.70) имеет простой смысл — это число фононов данного сорта с импульсом \vec{p} и энергией $\hbar\omega(\vec{k}, s)$. Во многих задачах, связанных с тепловыми свойствами твердых тел, необходимо знать среднее число фононов $\langle n(\vec{k}, s) \rangle$ с энергией $\hbar\omega(\vec{k}, s)$, существующих в данной моде колебаний при температуре T . Для нахождения $n(\vec{k}, s)$ воспользуемся выражением для средней энергии квантового осциллятора, полученного Планком:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega(\vec{k}, s)}{\exp[\hbar\omega(\vec{k}, s)/(k_B T)] - 1} + \frac{\hbar\omega(\vec{k}, s)}{2}. \quad (5.72)$$

Член $\hbar\omega(\vec{k}, s)/2$ при подсчете среднего числа $n(\vec{k}, s)$ можно не учитывать, поскольку он не зависит от температуры. Из (5.72) видно, что

$$\langle n(\vec{k}, s) \rangle = \frac{\langle E \rangle}{\hbar\omega(\vec{k}, s)} = \frac{1}{\exp[\hbar\omega(\vec{k}, s)/(k_B T)] - 1}. \quad (5.73)$$

Это выражение определяет также *распределение фононов, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна.*

Таким образом, среднее число фононов в одной ячейке фа-

зового пространства объемом $(2\pi\hbar)^3$ с энергией $\hbar\omega(\vec{k}, s)$ определяется выражением (5.73).

В твердом теле возможны как акустические, так и оптические фононы. Поскольку частота колебаний оптических фононов всегда выше частоты колебаний акустических фононов, то энергия оптических фононов выше энергии акустических. Поэтому при очень низких температурах возбуждаются только акустические фононы.

Введение понятия фононов позволяет во многих случаях рассматривать любое твердое тело как ящик, в котором заключен газ фононов. Фононы, как частицы обычного газа, движутся от стенки к стенке такого ящика, сталкиваются друг с другом, в результате взаимодействия фононы могут рождаться и исчезать. Газ фононов — это не обычный газ. Число фононов в твердом теле не постоянно. Фононов тем больше, чем выше температура, а при приближении к нулю их число также стремится к нулю.

В заключение отметим, что в настоящее время наиболее мощным средством экспериментального наблюдения волн в решетке является неупругое рассеяние тепловых нейтронов на фононах. Энергии и импульсы тепловых нейтронов и фононов сравнимы между собой. При неупругом столкновении нейтрон теряет или приобретает значительную долю своей энергии, в результате чего можно определить как изменение длины волны (изменение энергии), так и изменение направления (изменение импульса). Если отдельный фонон возбуждается или исчезает в результате столкновения с нейтроном, то изменение длины волны нейтрона определяет энергию и частоту фонона, а изменение импульса нейтрона — волновое число фонона.

При изучении колебаний решетке с помощью рассеяния нейтронов необходимо учитывать закон сохранения энергии при неупругом рассеянии теплового нейтрона:

$$\frac{\hbar^2}{2m_n} (\vec{k}_i^2 - \vec{k}_j^2) = \hbar\omega_{\vec{k}}$$

где \vec{k}_i и \vec{k}_j — соответственно начальный и конечный волновые векторы нейтрона; m_n — масса нейтрона; $\omega_{\vec{k}}$ — частота фоно-

на в решетке с волновым вектором \vec{k} . Точно измерив \vec{k}_i и \vec{k}_j и энергетические потери нейтронного пучка, можно определить экспериментально связь между ω и k , т. е. дисперсионное соотношение для волн в решетке. Используя метод неупругого рассеяния фононов, можно изучать не только спектры фононов, но и спектры магнонов и других тепловых возбуждений, а также силовое взаимодействие атомов и получать числовые значения силовых констант. Области применения этого метода постоянно расширяются.

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

6.1. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ЗАКОН ДЮЛОНГА—ПТИ

Атомы в твердом теле при любой температуре T совершают тепловые колебания около своих средних положений равновесия. Если нагревать твердое тело, то поглощаемое им тепло расходуется на увеличение интенсивности теплового движения. Легко показать, что амплитуда колебаний атомов при умеренно высоких температурах растет пропорционально $T^{1/2}$.

Основные особенности теплового движения в твердых телах можно понять, рассматривая поведение теплоемкости с изменением температуры. По определению, теплоемкость вещества, отнесенная к одному молю, — это энергия, которую необходимо сообщить молю вещества, чтобы повысить его температуру на 1° . Отсюда формула теплоемкости C_V при постоянном объеме будет иметь вид:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (6.1)$$

Т. е. при изменении энергии системы на ∂E ее температура изменится на ∂T .

В 1819 году французские ученые Дюлонг и Пти экспериментально установили закон, согласно которому удельная теплоемкость всех твердых тел, при достаточно высоких температурах, есть величина постоянная, не зависящая от температуры, и составляет около 25 Дж/моль·К, т. е. при нагревании любого твердого тела на один градус каждый его атом поглощает одно и то же количество энергии.

Объяснение этому поразительному факту можно найти в рамках классической физики, исходя из известного закона равномерного распределения энергии по степеням свободы. Средняя энергия классической системы, в соответствии с этим законом, равна произведению числа степеней свободы на $k_B T/2$ — на каждую степень свободы приходится энергия, равная $k_B T/2$ ($k = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹ — постоянная Больцмана). Этот результат, справедливый для идеальных газов, легко распространить на системы частиц, взаимодействующих между собой, и когда силы взаимодействия гармонические, т. е. подчиняются закону Гука.

В этом случае в качестве модели можно выбрать твердое тело, атомы которого совершают малые колебания около положений равновесия в узлах кристаллической решетки. Каждый атом независимо от соседей колеблется в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. он имеет три независимые колебательные степени свободы. Как мы видели в предыдущей главе, такой атом можно уподобить совокупности трех линейных гармонических осцилляторов. При колебаниях осциллятора последовательно происходит преобразование кинетической

энергии в потенциальную и потенциальной в кинетическую. Поскольку средняя кинетическая энергия, составляющая $\kappa_B T/2$ на одну степень свободы, остается неизменной, а средняя потенциальная энергия точно равна средней кинетической, то средняя полная энергия осциллятора, равная сумме кинетической и потенциальной энергий, будет составлять $\kappa_B T$.

Если кристалл состоит из N_A атомов ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогардо), то при наличии для каждого атома трех колебательных степеней свободы кристалл будет представлять собой систему с $3N_A$ степенями свободы. Тогда полная средняя тепловая энергия такой системы:

$$E = 3 N_A \kappa_B T. \quad (6.2)$$

Отсюда теплоемкость, как приращение энергии, соответствующее повышению температуры на 1°, будет равна:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3 N_A \kappa_B = 3 R. \quad (6.3)$$

Здесь $R = 8,314$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ — молярная газовая постоянная. Таким образом, из (6.3) следует, что $C_V = 25$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹. Этот результат находится в хорошем согласии с наблюдаемыми экспериментальными данными для многих твердых тел. Отметим, что в классической физике металл представляется как совокупность колеблющихся атомов и свободных электронов. Атомы рассматриваются как гармонические осцилляторы, между которыми поступательно движутся свободные электроны, каждый электрон обладает тремя поступательными степенями свободы. Полная средняя тепловая энергия такой системы, с учетом энергии электронов, и в соответствии с законом равномерного распределения энергии по степеням свободы, будет иметь вид:

$$E = 3 N_A \kappa_B T + 3 N \kappa_B T/2, \quad (6.4)$$

где N — число свободных электронов.

Допустим, что мы имеем дело с одновалентным металлом, т. е. $N = N_A$, тогда:

$$E = 3 N_A \kappa_B T + 3 N_A \kappa_B T/2 = \frac{9}{2} N_A \kappa_B T = \frac{9}{2} R T. \quad (6.5)$$

Отсюда $C_V = \frac{9}{2} R = 37,6$ Дж·К⁻¹·моль.

Т. е. классическая теория дает теплоемкость в 1,5 раза большую по сравнению с опытными данными. Поэтому физиками при объяснении закона Дюлонга и Пти был сделан вывод о том, что свободные электроны не вносят вклада в теплоемкость металла.

6.2. ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЭЙНШТЕЙНА

Полученный выше результат хорошего совпадения опытных данных с теоретическими имеет место лишь при достаточно высоких температурах. Оказалось, что при низких температурах наблюдаются отклонения от закона Дюлонга и Пти, и температурная зависимость теплоемкости твердых тел в широком интервале, включая низкие температуры, имеет вид, показан-

ный на рис. 6.1. Как видно из рис. 6.1, теплоемкость при низких температурах не является постоянной величиной, а увеличивается с ростом температуры от нуля до значения, определяемого законом Дюлонга и Пти. Для объяснения такой зависимости теплоемкости от температуры оказывается уже недостаточно классических представлений, а необходимо привлекать представления квантовой статистики.

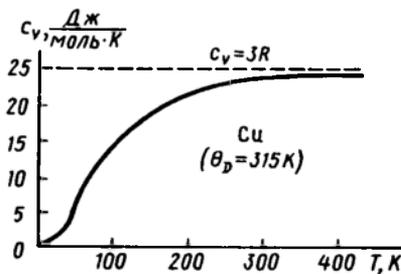


Рис. 6.1. Зависимость теплоемкости от температуры

В 1907 году Эйнштейн предложил модель, которая качественно позволила объяснить указанное поведение теплоемкости. При выборе модели он исходил из квантовой гипотезы Планка. Планк (1900 г.), математически решая задачу о спектральном распределении интенсивности излучения абсолютно черного тела, выдвинул гипотезу, коренным образом противоречащую всей системе представлений классической физики. Согласно этой гипотезе, энергия микроскопических систем (атомы, молекулы) может принимать только конечные дискретные квантовые значения $E = n \epsilon$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$ — положительное число), где $\epsilon = h \nu = \hbar \omega$ — элементарный квант энергии; ν — частота, ω — циклическая частота, $h = 2\pi \hbar$ — универсальная постоянная (постоянная Планка).

В твердом теле энергетические уровни атома, рассматриваемого как гармонический осциллятор, образуют некоторую энергетическую лестницу, состоящую из равноотстоящих ступеней высотой $\hbar \omega$. Эта дискретность энергетических уровней сразу же объясняет указанное выше отклонение теплоемкости при низких температурах от значения, определяемого законом Дюлонга и Пти.

Эйнштейн для объяснения хода теплоемкости, полученной на рис. 6.1, исходил из следующих двух предположений:

1) твердое тело представляет собой совокупность одинаковых гармонических осцилляторов (атомов), которые колеблются независимо друг от друга с одной и той же частотой ω в трех взаимно перпендикулярных направлениях;

2) энергия осцилляторов квантована по Планку.

Для нахождения выражения теплоемкости в зависимости от температуры необходимо иметь выражение для тепловой энергии твердого тела при температуре T . Задача, следовательно, сводится к тому, чтобы вычислить среднюю энергию колебаний атома по одному из трех взаимно перпендикулярных направлений. Помножив результат на число атомов и на 3 (соответст-

венно трем слагающим движения), мы получим полную тепловую энергию. Формула для определения среднего значения энергии линейного гармонического осциллятора была выведена еще Планком, который считал, что в тепловом равновесии состояния с тем или иным значением энергии встречаются с относительной вероятностью, определяемой фактором Больцмана

$e^{-\bar{h}\omega/(\kappa_B T)}$, и в расчет должны приниматься не все энергии, а лишь дискретные значения энергии вида $n\epsilon$ ($n=0, 1, 2, 3\dots$).

Считая, что число осцилляторов, колеблющихся с энергией $n\bar{h}\omega$, пропорционально $e^{-n\bar{h}\omega/(\kappa_B T)}$, средняя энергия одного осциллятора или моды колебаний (по определению среднего), будет описываться выражением

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \bar{h} \omega e^{-n\bar{h}\omega/(\kappa_B T)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\bar{h}\omega/(\kappa_B T)}} = \\ &= \frac{\bar{h} \omega (e^{-\bar{h}\omega/(\kappa_B T)} + 2e^{-2\bar{h}\omega/(\kappa_B T)} + \dots)}{1 + e^{-\bar{h}\omega/(\kappa_B T)} + e^{-2\bar{h}\omega/(\kappa_B T)} + \dots}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Введя новую переменную $x = -\bar{h}\omega/(\kappa_B T)$, после преобразования получим:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \bar{h} \omega \frac{d}{dx} \ln(1 + e^x + e^{2x^2} + \dots) = \\ &= \bar{h} \omega \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1 - e^x} = \frac{\bar{h} \omega}{e^x - 1} \end{aligned}$$

и окончательно:

$$\langle E \rangle = \frac{\bar{h} \omega}{e^{\bar{h}\omega/(\kappa_B T)} - 1}. \quad (6.7)$$

Этим выражением для средней энергии квантового осциллятора, без вывода, мы уже пользовались в гл. 5 для подсчета среднего числа фононов $\langle n(\vec{k}, s) \rangle$ с энергией $\bar{h}\omega(\vec{k}, s)$, соответствующих в данной моде колебаний температуре T .

Таким образом, если в твердом теле имеется N_A атомов, то

полная тепловая энергия, определяемая колебаниями решетки, равна:

$$E = 3 N_A \langle E \rangle = 3 N_A \frac{\bar{h} \omega}{e^{\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T}} - 1}. \quad (6.8)$$

Из (6.8) получим выражение для теплоемкости в общем виде:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3 N_A \kappa_B \left(\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T}} - 1 \right)^2} e^{-\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T}}. \quad (6.9)$$

Рассмотрим два предельных случая:

1. *Случай высоких температур* $\kappa_B T \gg \bar{h} \omega$.

В этом случае формулу (6.9) можно упростить, разложив в ряд знаменатель

$$\left(e^{\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T}} - 1 \right)^2 = \left(1 + \frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T} + \dots - 1 \right)^2 \approx \left(\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T} \right)^2.$$

Экспонента $e^{\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T}}$ в числителе стремится к единице. Тогда формула (6.9) принимает вид:

$$C_V \approx 3 N_A \kappa_B = 3 R \approx 25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Как мы видим, при высоких температурах формула (6.9) приводит к закону Дюлонга и Пти. Полная средняя энергия $E = 3 N_A \kappa_B T$ [см. формулу (6.8)] и близка к классической.

2. *Случай низких температур* $\kappa_B T \ll \bar{h} \omega$.

В этом случае экспонента $e^{\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T}} \gg 1$ и в знаменателе единицей можно пренебречь, тогда

$$C_V = 3 N_A \kappa_B \left(\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T} \right)^2 e^{-\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T}}. \quad (6.10)$$

Как следует из (6.10) при стремлении температуры твердого тела к 0, экспоненциальный множитель оказывается преобладающим, так что теплоемкость стремится к 0 по закону

$$e^{-\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T}}$$

Основной причиной убывания теплоемкости является то, что при низких температурах закон равномерного распределения энергии по степеням свободы становится несправедливым.

Средняя энергия осциллятора $\langle E \rangle = \bar{h} \omega e^{-\frac{\bar{h} \omega}{\kappa_B T}}$ при

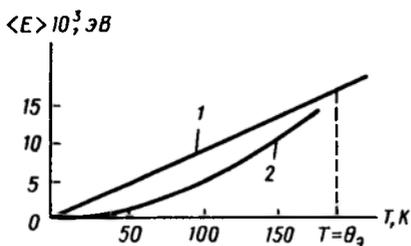


Рис. 6.2. Зависимость средней энергии осциллятора от температуры при $T < \theta_3$: 1 — классический, 2 — квантовый осциллятор (без учета нулевой энергии)

Температура, при которой начинается быстрый спад теплоемкости и получившая название *характеристической температуры Эйнштейна* (θ_3), очевидно, определяется близостью к $\hbar \omega_3$:

$$\hbar \omega_3 = \kappa_B \theta_3. \quad (6.11)$$

Если положить $\omega_3 = 2 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\kappa_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$, $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, то $\theta_3 = 150 \text{ К}$. Реальная температура Эйнштейна зависит от свойств веществ, для большинства твердых тел она порядка 10^2 К , но есть вещества (бериллий, алмаз), у которых θ_3 аномально высока (выше 1000 К). Этот факт связан с тем обстоятельством, что в формулу (6.11) для температуры Эйнштейна входит частота колебаний осциллятора, которую можно для простоты записать в виде [см. (5.24)]:

$$\omega = \omega_{\max} = (4 \beta / M)^{1/2}, \quad (6.12)$$

где β — силовая постоянная, характеризующая силы взаимодействия между атомами, M — масса атома.

Из формулы (6.12) видно, что чем жестче кристалл, т. е. чем крепче «привязаны» атомы к положению равновесия и чем меньше масса атомов, тем выше частота их колебаний, а следовательно, тем выше температура Эйнштейна.

Характеристическая температура θ_3 является одной из важнейших характеристик кристалла. При температурах ниже характеристической $T \ll \theta_3$ необходимо квантовое рассмотрение. При $T \gg \theta_3$ квантование энергии можно не учитывать и рассмотрение вести исходя из обычных классических представлений.

6.3. ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ДЕБАЯ

Формула (6.9), полученная Эйнштейном для теплоемкости, находится в хорошем согласии с экспериментом при $T = \theta_3$, но при более низких температурах хорошего согласия уже не на-

$\kappa_B T \ll \hbar \omega$ экспоненциально быстро падает до 0 при температуре, стремящейся к 0, в то время как в соответствии с законом равномерного распределения она падает до нуля линейно (рис. 6.2). Таким образом, модель Эйнштейна действительно хорошо описывает факт резкого уменьшения теплоемкости при низких температурах при надлежащем подборе частоты осциллятора ω .

блюдается. Рассчитанная по Эйнштейну теплоемкость падает с температурой быстрее, чем это имеет место в действительности (рис. 6.3). Эксперимент показал, что теплоемкость, по крайней мере, для диэлектриков, изменяется при низких температурах (при $T \rightarrow 0$) не экспоненциально, а как T^3 .

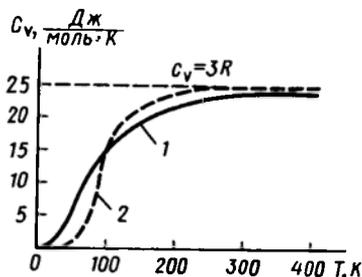


Рис. 6.3. Зависимость теплоемкости от температуры: 1 — экспериментальная кривая, 2 — кривая, рассчитанная по формуле Эйнштейна

Расхождение эксперимента с теорией связано с тем, что в модели твердого тела Эйнштейна предполагалось, что каждый отдельно взятый атом совершает гармонические колебания независимо от других атомов с частотой ω . На самом деле атомы в твердом теле не могут колебаться с одной и той же частотой, поскольку они сильно связаны между собой.

Следующий шаг в развитии квантовой теории теплоемкости был сделан Дебаем (1912 г.). Для того, чтобы понять сущность теории Дебая, обратимся к результатам, полученным в гл. 5 для колебаний атомов кристаллической решетки. Колебания сильно связанных между собой атомов мы свели к совокупности слабо связанных волн распространяющихся во всем объеме кристалла с волновым вектором \vec{k} и частотой $\omega(\vec{k}, s)$. Каждой такой волне или нормальной моде колебаний мы сопоставили гармонический осциллятор, колеблющийся с частотой $\omega(\vec{k}, s)$, в движении которого принимают участие все атомы твердого тела. Средняя энергия каждого такого осциллятора, в соответствии с формулой Планка, равна:

$$\langle E_{\vec{k}, s} \rangle = \hbar \omega(\vec{k}, s) [n(\vec{k}, s) + 1/2].$$

Поскольку каждый осциллятор в случае гармонического приближения колеблется независимо от других, то полная энергия колебаний кристалла (тепловая энергия) в общем случае при температуре T , равна сумме энергий $3rN$ не взаимодействующих между собой гармонических осцилляторов (отдельных мод колебаний, формула (5.71)):

$$E = \sum_{s=1}^{3r} \sum_{\vec{k}} \langle E_{\vec{k}} \rangle = \sum_{s=1}^{3r} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega(\vec{k}, s)}{e^{\hbar \omega(\vec{k}, s) / (k_B T)} - 1} +$$

$$+ \sum_{s=4}^{3r} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega(\vec{k}, s)}{e^{\hbar \omega(\vec{k}, s)/(\kappa_B T)} - 1} = \langle E_a \rangle + \langle E_o \rangle, \quad (6.13)$$

$\langle E_a \rangle$ и $\langle E_o \rangle$ — равновесное значение энергии акустических и оптических колебаний решетки:

$$\langle E_a \rangle = \sum_{s=1}^3 \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega(\vec{k}, s)}{e^{\hbar \omega(\vec{k}, s)/(\kappa_B T)} - 1} \quad (6.14)$$

$$\langle E_o \rangle = \sum_{s=4}^{3r} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar \omega(\vec{k}, s)}{e^{\hbar \omega(\vec{k}, s)/(\kappa_B T)} - 1}. \quad (6.15)$$

В формулах (6.14) и (6.15) суммирование производится по всем разрешенным значениям волнового вектора \vec{k} в зоне Бриллюэна в s -й ветви спектра. Непосредственное проведение такого суммирования представляет собой чрезвычайно сложную задачу, но приближенно ее решить можно. Впервые это сделано было Дебаем, который рассматривал твердое тело, состоящее из N одинаковых атомов как сплошную упругую среду, тепловое движение в котором сводится к акустическим колебаниям всевозможных частот распространяющихся упругих волн. Основную идею Эйнштейна Дебай сохранил, дополнив ее предположением о том, что гармонические осцилляторы колеблются с различными частотами, а их энергия также квантована по Планку. Тогда полная тепловая энергия кристалла из N одинаковых атомов будет выражаться формулой (6.14). В формуле

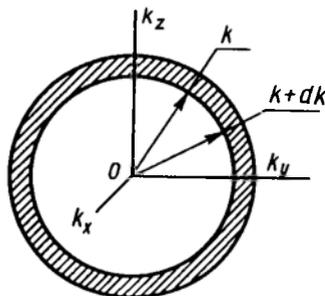
(6.14) заменим суммирование по \vec{k} интегрированием. Это можно сделать, поскольку число разрешенных значений волнового вектора \vec{k} в зоне Бриллюэна [см. выражение (5.67)] очень велико и равно N , т. е. он меняется квазинепрерывно, а значит и частота $\omega(\vec{k})$ меняется квазинепрерывно от 0 до ω_{\max} в акустической ветви (см. рис. 5.15). Тогда

$$E_a = \int \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega/(\kappa_B T)} - 1} dN, \quad (6.16)$$

где dN — число нормальных колебаний в интервале от \vec{k} до $\vec{k} + d\vec{k}$ и интегрирование производится по зоне Бриллюэна. Для определения dN в \vec{k} -пространстве выделим слой толщиной $d\vec{k}$, заключенный между сферами радиусов \vec{k} и $\vec{k} + d\vec{k}$ (рис. 6.4).

Объем сферического слоя $dV_{\text{сл}}$ будет равен:

Рис. 6.4. Сферический слой толщиной dk в пространстве волновых чисел.



$$dV_{\text{сл}} = \frac{4\pi}{3} (k+dk)^3 - \frac{4\pi}{3} k^3 \approx 4\pi k^2 dk.$$

Разобьем объем этого слоя на ячейки так, чтобы на объем каждой приходилось одно разрешенное значение k . Мы видели (гл. 5), что число допустимых значений волновых чисел k в интервале (5.67) равно числу элементарных ячеек N в кристалле (в нашем случае просто числу атомов N), при этом разрешенные значения k равномерно распределены в k -пространстве с плотностью $V/(2\pi)^3$ (где $V=N_1 \vec{a} \cdot N_2 \vec{b} \cdot N_3 \vec{c}$ — объем кристалла). Отсюда следует, что в k -пространстве на одно разрешенное значение k будет приходиться ячейка объемом

$$dV = dk_x \cdot dk_y \cdot dk_z = \frac{2\pi}{N_1 a} \cdot \frac{2\pi}{N_2 b} \cdot \frac{2\pi}{N_3 c} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (\text{см. (5.65)}).$$

В сферическом слое объемом $dV_{\text{сл}}$ таких ячеек в одной акустической ветви будет:

$$dN = \frac{dV_{\text{сл}}}{dV} = \frac{4\pi V k^2 dk}{8(\pi)^3} = \frac{V k^2 \cdot dk}{2\pi^2}. \quad (6.17)$$

В модели Дебая предполагается, что скорость звука одинакова для всех длин волн и не зависит от направления поляризации, т. е. для трех акустических ветвей справедлив линейный закон дисперсии

$$\omega(k, s) = v_s^{\text{зв}} k \quad (s=1, 2, 3), \quad (6.18)$$

где $v_s^{\text{зв}}$ — скорость звука, константа. Тогда

$$k^2 dk = \frac{1}{(v_s^{\text{зв}})^3} \omega^2 d\omega \quad (6.19)$$

и, следовательно, число нормальных колебаний в интервале между ω и $\omega+dk$ равно

$$dN = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{(v_s^{\text{зв}})^3} \omega^2 d\omega. \quad (6.20)$$

Отношение

$$\frac{dN}{V d\omega} = \rho(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 (v_s^{3B})^3} \quad (6.21)$$

представляет собой плотность мод колебаний решетки одной из поляризацій, т. е. число нормальных мод колебаний, соответствующих единичному интервалу частоты кристалла единичного объема. Функция $\rho(\omega)$ в литературе также называется *спектральной функцией распределения частот*.

Поскольку в твердом теле возможны три типа акустических колебаний — одно продольное со скоростью звука v_l и два поперечных со скоростью звука v_t (в изотропном случае скорости обеих поперечных мод одинаковы), то спектральная функция распределения в интервале $d\omega$ в силу того, что плотность всех мод равна сумме плотностей отдельных мод, определяется выражением

$$G(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_l^3} + \frac{2\omega^2}{2\pi^2 v_t^3} = \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v_s^3}, \quad (6.22)$$

где v_s , определяемая условием

$$\frac{1}{v_s^3} = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right], \quad (6.23)$$

есть скорость звука, усредненная по кристаллографическим направлениям и типам колебаний.

Используя (6.22), запишем формулу (6.16) для E_a в виде

$$\int_0^{\omega_D = v_s \kappa_D} V G(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / (\kappa_B T)} - 1} d\omega. \quad (6.24)$$

В (6.24) Дебай заменил интегрирование по первой зоне Бриллюэна интегрированием по сфере радиуса κ_D , выбираемой таким образом, чтобы эта сфера содержала ровно N разрешенных значений волновых векторов \vec{k} . Это означает, что ее радиус определяется выражением

$$\frac{4\pi}{3} \kappa_D^3 = N \frac{(2\pi)^3}{V}, \quad (6.25)$$

где $(2\pi)^3/V = dV$ — объем k -пространства, приходящийся на один разрешенный волновой вектор. Тогда

$$\kappa_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}. \quad (6.26)$$

Если $N/V = 10^{23} \text{ см}^{-3}$, то $\kappa_D = 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$, что по порядку величины совпадает с размерами зоны Бриллюэна, а минимальная длина волны $\lambda_D = 2\pi/\kappa_D = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ имеет порядок постоянной кристаллической решетки a . В решетке не могут распространяться волны с $\lambda < 2a$, и максимальная или *дебаевская частота колебаний*, по которой берется интеграл в (6.16), в этой модели

$$\omega_D = v_s \cdot \kappa_D \approx 7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}. \quad (6.27)$$

При сделанных Дебаем предположениях спектральная функция распределения для всех частот будет описываться выражением

$$G(\omega) = \begin{cases} \frac{3}{2\pi^2 v_s^3} \omega^2 = A \omega^2 & (\text{при } \omega \leq \omega_D), \\ 0 & (\text{при } \omega > \omega_D), \end{cases} \quad (6.28)$$

что в сумме дает

$$\int_0^{\omega_{\max}} G(\omega) d\omega = 3N.$$

В (6.28) $A = 3/(2\pi^2 v_s^3)$ не зависит от частоты и является постоянной.

На рис. 6.5 приведено сравнение спектральных функций в дебаевском и эйнштейновском приближениях.

Формула (6.24) для любых температур при известной функции распределения (6.28) будет иметь вид:

$$E_a = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/(\kappa_B T)} - 1}. \quad (6.29)$$

При вычислении интеграла в выражении (6.29) удобно ввести новые переменные:

$$x = \hbar\omega/(\kappa_B T); \quad \Theta_D = \hbar\omega_D/\kappa_B. \quad (6.30)$$

Тогда

$$E_a = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \left(\frac{\kappa_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (6.31)$$

Используя выражения (6.26), (6.27) и (6.30), запишем формулу (6.31) в виде:

$$E = \langle E_a \rangle = \frac{9N\kappa_B T}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3N\kappa_B T D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right). \quad (6.32)$$

Выражение (6.32) носит название *интерполяционной формулы Дебая*, а

$$D(\Theta_D/T) = \frac{3}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (6.33)$$

называют *функцией Дебая*. Формула (6.32) интересна тем, что энергия, а следовательно, и теплоемкость C_V при всех темпера-

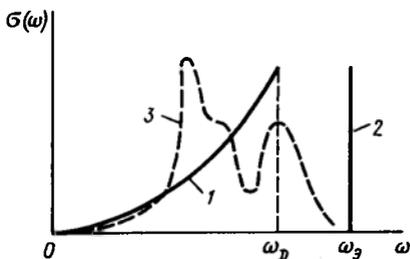


Рис. 6.5. Зависимость $G(\omega) = f(\omega)$: 1 — приближение Дебая, 2 — приближение Эйнштейна, 3 — истинный спектр колебаний решетки (качественно)

температура Эйнштейна, зависит от свойств вещества. Для большинства твердых тел она равна 100—400 К, хотя для таких веществ как бериллий ($\Theta_D = 1440$ К) и алмаз ($\Theta_D = 2230$ К) она аномально высока, что хорошо объясняется, как мы видели, повышенной «жесткостью» межатомных связей. Функцию Дебая $D(\Theta_D/T)$ явно вычислить нельзя, но аналитические выражения для энергии и теплоемкости можно получить в предельных случаях низких и высоких температур.

Высокие температуры $\hbar\omega \ll \kappa_B T$ или $x \ll 1$ [формула (6.32)]. В этом случае в подынтегральном выражении мы можем разложить в ряд знаменатель $e^x - 1 \approx 1 + x - 1 = x$, тогда (6.32) запишется так

$$E = \langle E_a \rangle = 9 N \kappa_B \Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx = 3 N \kappa_B T = 3 R T. \quad (6.34)$$

Следовательно, теплоемкость равна:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3 R,$$

т. е. она не зависит от температуры и соответствует закону Дюлонга и Пти.

Низкие температуры: $\hbar\omega \gg \kappa_B T$, или $x \gg 1$. В этом случае в формуле (6.32) пределы интегрирования от 0 до Θ_D/T можно заменить пределами от 0 до ∞ , поскольку такая замена не изменит существенным образом величины интеграла, который может быть вычислен:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (6.35)$$

турах выражаются через один параметр Θ_D , называемый *характеристической температурой твердого тела*, или *температурой Дебая*. Ее физический смысл в том, что величина $\kappa_B \Theta_D = \hbar \omega_D$ представляет максимальный квант энергии, способный возбудить колебания решетки. Оценка величины Θ_D по формуле (6.30) с учетом результата (6.27) для $\omega_D = 7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ показывает, что $\Theta_D = 100$ К. Температура Дебая, так же как и темпе-

Тогда энергия акустических колебаний будет:

$$E = \langle E_a \rangle = \frac{9 N \kappa_B \Theta_D \pi^4}{15} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 = \frac{3 \pi^4 N \kappa_B \Theta_D}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4. \quad (6.36)$$

Формула (6.36) является точной при низких температурах, где она правильно описывает зависимость энергии E от температуры законом T^4 . Теплоемкость при низких температурах, как это следует из (6.36), описывается кубическим законом (T^3):

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{12 \pi^4 N \kappa_B}{5 \Theta_D^3} T^3 = \gamma_D T^3. \quad (6.37)$$

Эта зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными в узком интервале температур вблизи 0 К. При более высоких температурах ($T < \Theta_D$) такого хорошего согласия уже не наблюдается. Это связано с тем, что при выводе формулы (6.32) для энергии были сделаны достаточно большие упрощения. В частности, задачи решались в гармоническом приближении, когда спектр колебаний можно разделить на независимые моды, что в реальных условиях, по крайней мере при высокой температуре, не может иметь места. Спектральная функция распределения $G(\omega)$ была выбрана такой, что она существенно отличается от истинной функции распределения (кривые 1 и 3 на рис. 6.5), ни чем не обоснован резкий обрыв функции на частоте ω_D . Использование истинного вида функции $G(\omega)$, обычно вычисляемого на ЭВМ, приводит к хорошему совпадению вычисленных и экспериментальных данных в широком интервале температур.

До сих пор все наши рассуждения касались лишь акустических колебаний решетки, элементарные ячейки которой примитивны. В случае решеток с базисом необходимо в формуле для тепловой энергии, кроме вклада акустических колебаний учесть вклад оптических колебаний [см. формулы (6.13) и (6.15)]. Мы видели (см. рис. 5.15), что частота оптических колебаний слабо зависит от волнового вектора, поэтому к оптическим колебаниям лучше всего применима модель Эйнштейна, в которой всем модам колебаний приписывается одна и та же частота ω_3 . В этом приближении каждая i -я оптическая ветвь вносит в тепловую энергию вклад:

$$E_i = \frac{(N/r) \hbar \omega_3}{e^{\frac{\hbar \omega_3}{\kappa_B T}} - 1}. \quad (6.38)$$

Множитель N/r равен полному числу состояний в каждой ветви спектра, N — число элементарных ячеек, r — число атомов, приходящихся на элементарную ячейку. В общем случае имеется $(3r-3)$ оптических ветвей, поэтому в удельной теплоемко-

сти, обусловленной акустическими колебаниями, появится дополнительный член [ср. с формулой (6.13)]

$$c_{\text{опт}}^{\text{опт}} = (3r-3) \frac{N}{r} \kappa_B \frac{[\hbar \omega_0 / (\kappa_B T)]^2 e^{\hbar \omega_0 / (\kappa_B T)}}{(e^{\hbar \omega_0 / (\kappa_B T)} - 1)^2}, \quad (6.39)$$

который при температуре много большей температуры Эйнштейна ($T \gg \theta_0$), когда возбуждены все моды оптических колебаний, дает постоянный, не зависящий от температуры вклад в теплоемкость. При температурах $T \ll \theta_0$ вклад оптических колебаний в теплоемкость экспоненциально исчезает и при очень низких температурах, близки к абсолютному нулю, оптические колебания можно вообще не учитывать, поскольку они не возбуждаются (см. гл. 5) и не дают вклада в тепловую энергию решетки.

6.4. ВЫВОД ФОРМУЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ, ОСНОВАННОЙ НА ПРЕДСТАВЛЕНИИ О ФОНОНАХ

Коллективные движения атомов в кристалле, как мы видели в гл. 5, представляют собой звуковые волны, а соответствующие им возбуждения — кванты звука или фононы, энергия которых равна $E = \hbar \omega$, а импульс p связан с волновым числом k обычным соотношением для свободных частиц $p = \hbar k$. Энергия и импульс фонона с учетом выражения типа (6.18) связаны соотношением

$$E = p v_s, \quad (6.40)$$

где v_s определяется условием (6.23).

Для определения плотности состояний $G(\omega)$ фононов, т. е. числа фононов, энергия которых заключена в интервале от E до $E + dE$, поступим следующим образом. В p -пространстве выделим слой, заключенный между сферами радиуса p и $p + dp$ (ср. рис. 6.4 для k -пространства). Объем сферического слоя

$$dV_{\text{сл}} = \frac{4\pi}{3} (p + dp)^3 - \frac{4\pi}{3} p^3 \approx 4\pi p^2 dp.$$

Разобъем p -пространство на фазовые ячейки объемом $(2\pi \hbar)^3/V$ (V — объем кристалла). Тогда в сферическом слое таких ячеек будет

$$dz = G(E) dE = \frac{3 \cdot 4\pi p^2 V dp}{(2\pi \hbar)^3}. \quad (6.41)$$

Множитель 3 в (6.41) учитывает три возможные поляризации

фононов (одна продольная и две поперечные). Заменяя в (6.41) ρ на энергию E , пользуясь выражением (6.40), получим

$$G(E) = \frac{12 \pi V}{(2\pi \hbar)^3} \cdot \frac{1}{(v_s)^3} E^{1/2}. \quad (6.42)$$

Поскольку полное число фононов в ограниченном твердом теле не может быть больше $3N$, то

$$\int_0^{\kappa_D \Theta_D} G(E) dE = 3N. \quad (6.43)$$

Отсюда, с учетом формулы (6.42),

$$G(E) = \frac{9N E^2}{(\kappa_B \Theta_D)^3}. \quad (6.44)$$

Фононы подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, поэтому среднее число фононов в одной ячейке фазового пространства объемом $(2\pi \hbar)^3/V$ с энергией E определяется выражением (5.73). Тогда полная энергия фононов в кристалле

$$\langle E \rangle = \int_0^{\kappa_D \Theta_D} E G(E) \langle n(\kappa, s) \rangle dE = \frac{9N \kappa_B T}{(\Theta_D/T)^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (6.45)$$

где

$$x = E/(\kappa_B T) = \hbar \omega / (\kappa_B T); \quad \Theta_D = \hbar \omega_D / \kappa_B.$$

Сравнение формул (6.45) и (6.32) указывает на их полную тождественность. Отсюда можно сделать вывод о том, что представление о фононах позволяет использовать понятия и математические приемы, справедливые для обычных реальных частиц.

6.5. ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕТАЛЛОВ. УЧЕТ ВКЛАДА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

По современным представлениям, металл рассматривается как совокупность системы положительно заряженных ионов, колеблющихся около их средних положений равновесия в кристаллической решетке, и системы относительно свободных коллективизированных валентных электронов, образующих в металле своеобразный газ.

При обсуждении закона Дюлонга и Пти отмечалось, что если исходить из классических представлений и считать электроны в металле свободными, так же как молекулы идеального



Рис. 6.6. Распределение Максвелла - Больцмана при различных температурах

не вносят вклада в теплоемкость металлов. Однако, как оказалось позднее, при достаточно низкой температуре, близкой к температуре абсолютного нуля, теплоемкость полностью определяется электронами. Объяснение этому факту удалось найти Зоммерфельду в рамках квантовой физики.

Свободные электроны в металле обладают резко выраженными квантовыми свойствами, главным из которых является то, что их энергия квантована и они подчиняются принципу запрета Паули (1925), согласно которому в состоянии с одной и той же энергией может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами, т. е. только два электрона могут иметь одинаковую энергию и направление движения.

Принцип Паули сразу позволяет объяснить распределение электронов в твердом теле по энергиям. При абсолютном нуле температуры они будут располагаться по ступеням энергетической лестницы по два электрона на уровень, начиная с самого нижнего до самого высокого, определяемого имеющимся в твер-

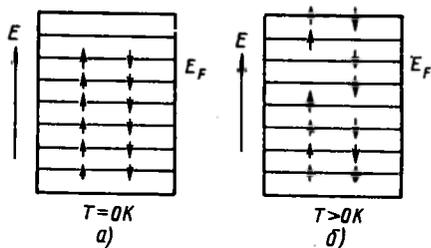


Рис. 6.7. Распределение электронов по энергетическим уровням (схематическое представление) при $T=0\text{K}$ и $T>0\text{K}$. Маленькими стрелками показаны направления спинов электронов

газа, подчиняющиеся статистике Максвелла — Больцмана (рис. 6.6), то такой газ электронов имеет большую теплоемкость (с учетом вклада электронов теплоемкость в 1,5 раза больше, чем это следует из закона Дюлонга и Пти, из-за того, что подводимая энергия для нагрева тела распределяется между всеми свободными электронами. Чтобы согласовать результаты теории с экспериментом, физикам пришлось допустить, что электроны

в твердом теле числом свободных электронов (см. рис. 6.7, а). Если имеется N свободных электронов, то число занятых уровней будет равно $N/2$. В этом случае, как говорят, электронный газ полностью «вырожден». *Уровень, который отделяет полностью заполненные уровни от полностью пустых, называется уровнем Ферми,*

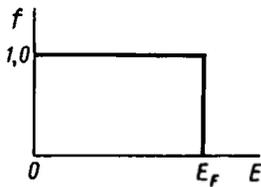


Рис. 6.8. Распределение электронов по энергиям при $T=0\text{K}$

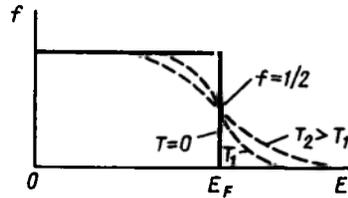


Рис. 6.9. Распределение электронов по энергиям при $T > 0\text{K}$

или энергией Ферми, и обозначается через E_F .

Эту ситуацию можно представить в виде графика (см. рис. 6.8). По оси ординат будем откладывать среднее и вероятное число электронов в данном энергетическом состоянии, обозначим его через $2f$, а по оси абсцисс — энергию E . Если $f=1$ и $2f=2$, то состояние полностью занято и в нем находится два электрона с противоположно направленными спинами.

Повышение температуры выше 0K оказывает влияние только на электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми, которые возбуждаются и переходят в соседние более высокие незанятые состояния (рис. 6.7, б). «Вырождение» постепенно снимается. Электроны, расположенные на более низких энергетических уровнях (значительно ниже уровня Ферми), в силу принципа Паули, не могут принимать участия в тепловом движении, поскольку для этого им необходимо, при повышении температуры, перейти на следующие более высокие энергетические уровни, а они заняты. Для более высокой температуры распределение будет иметь вид, показанный на рис. 6.9.

Как видно из рис. 6.9, при повышении температуры распределение в виде ступеньки, имеющее место при 0K , вблизи $E=E_F$ размывается и появляется вероятность заселения электронами состояний, находящихся выше E_F .

В 1926 году Ферми и независимо от него Дирак математически нашли вид функции f распределения электронов по энергиям, которая хорошо описывает поведение электронов как при низких (рис. 6.8), так и при высоких температурах (рис. 6.9). Эта функция, получившая название *функции распределения Ферми — Дирака*, имеет вид

$$f = 1 / \left[\exp \left(\frac{E - E_F}{\kappa_B T} \right) + 1 \right]. \quad (6.46)$$

Из (6.46) легко видеть, что при $T=0\text{K}$, для $E \ll E_F$, $f=1$, а для $E > E_F$, $f=0$. При очень высоких температурах, когда $\kappa_B T \gg E_F$, и больших энергиях $\exp(E - E_F) / (\kappa_B T) \gg 1$ распределение Ферми (6.46) переходит в классическое распределение Максвелла — Больцмана

$$f = e^{-E_F / (\kappa_B T)} e^{-E / (\kappa_B T)} = A e^{-E / (\kappa_B T)} \quad (6.47)$$

Электроны в этом случае будут вести себя как обычные классические частицы идеального газа. Таким образом, при условии $\exp[(E - E_F)/(\kappa_B T)] \gg 1$ «вырождение» электронного газа полностью снимается. Температура, при которой произойдет снятие «вырождения», $T_F = E_F/\kappa_B \approx 5 \cdot 10^4$ К. Отсюда становится понятным, почему поведение электронного газа в металлах в отношении многих свойств резко отличается от свойств обычного молекулярного газа, поскольку он остается «вырожденным» вплоть до температуры плавления и его распределение очень мало отличается от распределения Ферми — Дирака при 0 К.

Из всего вышесказанного следует, что тепловую энергию в металле, при его нагреве, воспринимают не все свободные электроны, как это имеет место для обычного идеального газа, а только те, энергия которых лежит в интервале $\kappa_B T$ вблизи энергии Ферми. Именно эти электроны и определяют теплоемкость электронного газа.

В модели свободных электронов волновая функция электрона должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(r) = E \psi(r). \quad (6.48)$$

Поскольку движение электрона ограничено объемом V металла, необходимо ввести граничные условия, которым должно удовлетворять решение этого уравнения, имеющее вид плоской волны

$$\psi(r) = C \exp(i \mathbf{k} r). \quad (6.49)$$

Так же как ранее для фононов, воспользуемся циклическими граничными условиями (Борна — Кармана). Предположим, что металл имеет форму куба со стороной $L = V^{1/3}$. Тогда условия Борна — Кармана имеют вид

$$\begin{aligned} \psi(x+L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) &= \psi(x, y, z). \end{aligned} \quad (6.50)$$

Волновая функция (6.49) удовлетворяет этим условиям, если

$$e^{i\kappa_x L} = e^{i\kappa_y L} = e^{i\kappa_z L} = 1, \quad (6.51)$$

т. е. если

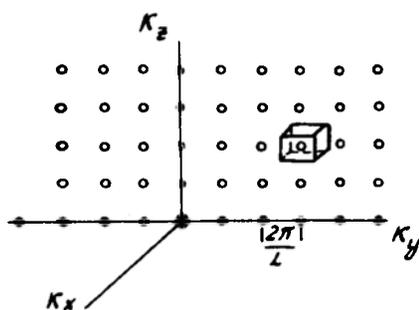
$$\kappa_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad \kappa_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad \kappa_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (6.52)$$

где n_x, n_y, n_z — целые числа.

Таким образом, допустимым волновым функциям соответствуют только определенные точки \mathbf{k} -пространства (рис. 6.10).

Компоненты разрешенных волновых векторов \mathbf{k} по всем трем

Рис. 6.10. Разрешение точки в κ -пространстве для циклических граничных условий. Все пространство будет заполнено, если каждая точка окружена кубической ячейкой объемом $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$



осям $(\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z)$ представляют собой целые кратные от $2\pi/L$. Все κ -пространство будет заполнено, если каждая из этих разрешенных точек окружена кубической ячейкой, имеющей объем $(2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V$. В p -пространстве такие фазовые ячейки имеют объем $(2\pi\hbar)^3/V$.

Для любого реального металлического кристалла, имеющего макроскопические размеры, эти кубические ячейки очень малы, а число их велико ($\sim 10^{22} \text{ м}^{-3}$). В силу связи между энергией свободного электрона и его волновым вектором, даваемой соотношением

$$E(\kappa) = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}, \quad (6.53)$$

каждому разрешенному значению κ соответствует разрешенное значение энергии E . В состоянии с этой энергией может находиться два электрона с противоположно направленными спинами. Таким образом, как отмечалось выше, в основном состоянии (при $T=0 \text{ К}$) системы из N свободных электронов занятыми окажутся $N/2$ энергетических уровней. Последний занятый уровень — это уровень Ферми E_F .

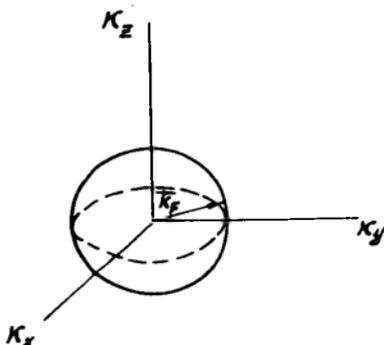
Если занятые состояния описывать точками в κ -пространстве, то для системы из N свободных электронов эти заполненные состояния образуют сферическую область с радиусом κ_F (рис. 6.11). Радиус κ_F этой сферы, называемой *сферой Ферми*, определяется из соотношения

$$E_F = \frac{\hbar^2 \kappa_F^2}{2m}, \quad (6.54)$$

κ_F называется волновым вектором Ферми. Энергия, соответствующая поверхности этой сферы, является энергией Ферми. Сама поверхность сферы Ферми, отделяющая в κ -пространстве заполненные состояния от незаполненных, называется *поверхностью Ферми*.

При радиусе κ_F сфера Ферми имеет объем $V_F = \frac{4\pi}{3} \kappa_F^3$. Для нахождения числа разрешенных значений κ внутри сферы этот

Рис. 6.11. Сфера Ферми в \vec{k} -пространстве отделяет заполненные состояния от незаполненных



объем надо разделить на объем фазовой ячейки

$$\frac{V_F}{(2\pi)^3/V} = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{2\pi^3} \kappa_F^3 = \frac{\kappa_F^3}{6\pi^2} V. \quad (6.55)$$

Каждое разрешенное состояние заполняется двумя электронами с противоположными спинами. Для системы, содержащей N электронов, должно выполняться условие

$$N = 2 \frac{\kappa_F^3}{6\pi^2} V = \frac{\kappa_F^3}{3\pi^2} V. \quad (6.56)$$

Отсюда находим связь между радиусом сферы Ферми κ_F и электронной плотностью ($n = N/V$)

$$n = \frac{\kappa_F^3}{3\pi^2}. \quad (6.57)$$

Поверхность Ферми — это одно из фундаментальных понятий современной теории металлов. Как мы увидим далее, в общем случае она не является сферической.

Формулу для теплоемкости электронного газа можно получить, если известна зависимость энергии Ферми и полной энергии электронов от температуры. Для нахождения этих зависимостей необходимо знание распределения электронных состояний по энергии, которое является наиболее важной характеристикой электронного энергетического спектра. Для описания этого распределения введем понятие плотности состояний. Снова, как это мы делаем для k -пространства (рис. 6.4), в пространстве импульсов построим сферы радиусами p и $p + dp$. Объем сферического слоя толщиной dp

$$dV_{\text{сл}} = \frac{4\pi}{3} (p + dp)^3 - \frac{4\pi}{3} p^3 \approx 4\pi p^2 dp. \quad (6.58)$$

Разобьем p -пространство на фазовые ячейки объемом $(2\pi\hbar)^3/V$,

где V — объем кристалла. В объеме $dV_{\text{сл}}$ таких ячеек будет

$$dz = \frac{dV_{\text{сл}}}{(2\pi\hbar)^3/V} = \frac{4\pi p^2 dp V}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (6.59)$$

Энергия свободного электрона равна

$$E = p^2/(2m), \quad (6.60)$$

где $p = mv$ — импульс электрона, v — скорость, m — масса электрона. Заменяя в (6.59) импульс p энергией E , получим

$$dz = \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE. \quad (6.61)$$

Тогда число квантовых состояний в единице объема металла, лежащих в интервале от E до $E+dE$, равно

$$\frac{dz}{V} = \frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE. \quad (6.62)$$

Величина

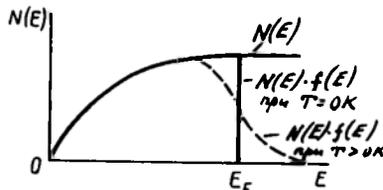
$$\frac{1}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = N(E) \quad (6.63)$$

есть плотность состояний, т. е. число состояний в единичном интервале энергий для единичного объема кристалла. Вид функции плотности состояний показан на рис. 6.12. Так как на каждое квантовое состояние, в соответствии с принципом Паули, приходится два электрона с противоположно направленными спинами, то число электронов, приходящееся на единичный интервал энергии для единичного объема кристалла вблизи E с учетом функции распределения Ферми—Дирака и формулы (6.62) будет даваться выражением:

$$dN = 2N(E)f(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-E_F)/(k_B T)} + 1} \quad (6.64)$$

Для того, чтобы найти энергию Ферми, нужно вычислить сум-

Рис. 6.12. Плотность состояний $N(E)$ для свободных электронов в металле и плотность заполненных состояний $N(E) \cdot f(E)$ в соответствии с законом Ферми—Дирака (для $T=0\text{K}$ и $T>0\text{K}$)



марное число электронов N на всех уровнях, это приведет к выражению

$$N = \int_0^{\infty} 2 V N(E) dE = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-E_F)/(\kappa_B T)} + 1} \quad (6.65)$$

При $T=0$ К, $f(E)=1$ интегрирование надо ввести от 0 до $E=E_F(0)$, тогда

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE. \quad (6.66)$$

Отсюда

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (6.67)$$

где $n=N/V$ — концентрация электронов или число электронов на единицу объема кристалла. Взяв $\hbar=1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $m=9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, $n=10^{29}$ м⁻³, получим

$$E_F(0) = 8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 5 \text{ эВ}.$$

При $T>0$ определение уровня Ферми сводится к вычислению интеграла

$$\int_0^{\infty} \frac{E^{1/2} dE}{e^{(E-E_F)/(\kappa_B T)} + 1}. \quad (6.68)$$

Поскольку этот интеграл вычислить трудно, то используют тот факт, что вблизи $E=E_F$ функция Ферми очень круто падает вниз, и, произведя разложение в ряд, получают:

$$E_F(T) = E_F(0) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left[\frac{\kappa_B T}{E_F(0)} \right]^2 + \dots \right\}. \quad (6.69)$$

Так как энергия Ферми $E_F(0)=5$ эВ, а $\kappa_B T$ при $T=300$ К составляет примерно 0,03 эВ, то в металлах уровень Ферми слабо зависит от температуры.

Полученное выражение (6.63) для плотности электронных состояний в металле позволяет вычислить энергию $U_e(T)$ электронов при конечной температуре T и электронную теплоемкость $C_V^{эл}(T)$.

Энергия U_e электронов в единице объема равна:

$$U_e(T) = \int_0^{\infty} E f(E, T) N(E) dE. \quad (6.70)$$

Интегрируя (6.58) по частям, находим

$$U_e(T) = v(E) f(E, T) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} v(E) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE, \quad (6.71)$$

где

$$v(E) = \int_0^E E N(E) dE.$$

Очевидно, что $v(E) = 0$ при $E = 0$, а $f(E, T) = 0$, при $E \rightarrow \infty$. Тогда первое слагаемое в правой части (6.71) исчезает и

$$U_e(T) = - \int_0^{\infty} v(E) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE.$$

Поскольку функция $\partial f(E, T)/\partial E$ при температурах $T \ll E_F/\kappa_B$ близка к δ -функции с центром при $E = E_F$, оставшееся интегрирование можно выполнить, разложив $v(E)$ в ряд по степеням $(E - E_F)$:

$$v(E) = v(E_F) + (E - E_F)v'(E_F) + \frac{1}{2} (E - E_F)^2 v''(E_F) + \dots$$

Подставив это разложение в (6.71), получим

$$\begin{aligned} u_e(T) = & - \int_0^{E_F} E N(E) dE \int_0^{\infty} \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE - \\ & - E_F N(E_F) \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE - \\ & - \frac{1}{2} \frac{d}{dE_F} [E_F N(E_F)] \int_0^{\infty} (E - E_F)^2 \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE. \quad (6.72) \end{aligned}$$

Для всех разумных температур $E_F/(\kappa_B T)$ велико и, поскольку подынтегральные выражения в (6.72) заметно отличаются от нуля лишь вблизи E_F , то нижние пределы у интегралов, в которые входят $\partial f(E, T)/\partial E$, практически без потери точности, можно заменить на $-\infty$.

Так как функция $\partial f(E, T)/\partial E$ четная относительно аргумента $(E - E_F)$, то $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE = 1$, а $\int_{-\infty}^{+\infty} (E - E_F) \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} dE = 0$. Если сделать замену переменных $(E - E_F)/(\kappa_B T) = x$, то $\int_{-\infty}^{+\infty} (E - E_F)^2 \left(\frac{\partial f(E, T)}{\partial E} \right) dE$ сводится к табличному интегралу

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x dx}{(e^x+1)^2} = \frac{\pi^2}{3}.$$

Таким образом, формула (6.72) запишется в виде

$$U_e(T) = \frac{2}{5} N(E_F) E_F^2 + \frac{\pi^2}{4} (\kappa_B T) N(E_F), \quad (6.73)$$

где энергия Ферми $E_F = E_F(T)$ (см. (6.69)).

С помощью (6.69) формулу (6.73) для энергии электронов преобразуем к виду

$$U_e(T) = U_e^0 + \frac{\pi^2}{6} (\kappa_B T)^2 N[E_F(0)], \quad (6.74)$$

где U_e^0 — энергия электронов при $T=0$ К.

Из (6.74) для теплоемкости электронного газа единицы объема металла получим:

$$\begin{aligned} C_{\text{эл}}^{\text{эл}} &= \left[\frac{\partial U_e(T)}{\partial T} \right]_V = \frac{\pi^2}{3} \kappa_B^2 N[E_F(0)] T = \\ &= \frac{\pi^2}{2} \kappa_B n \left[\frac{\kappa_B T}{E_F(0)} \right] = \gamma_0 T. \end{aligned} \quad (6.75)$$

Теперь сравним выражение (6.75) для теплоемкости электронного газа с классическим результатом для идеального газа $C_{\text{кл}}^{\text{эл}} = \frac{3}{2} n \kappa_B$. Для этого возьмем отношение

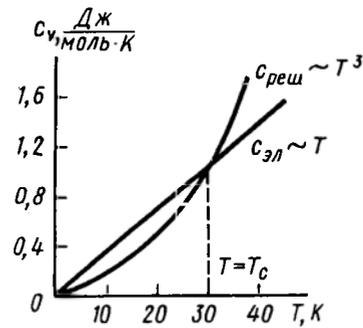
$$\frac{C_{\text{эл}}^{\text{эл}}}{C_{\text{кл}}^{\text{эл}}} = \frac{\pi^2}{2} \left[\frac{\kappa_B T}{E_F(0)} \right] \frac{n \kappa_B^2}{3 n \kappa_B} = \frac{\pi^2}{3} \left[\frac{\kappa_B T}{E_F(0)} \right]. \quad (6.76)$$

Это отношение пропорционально температуре, и даже при комнатной температуре (300 К) равно по порядку величины всего лишь 10^{-2} . Этим и объясняется тот факт, что свободные электроны при комнатной температуре не вносят вклада в теплоемкость металлов. При температурах значительно более низких, чем комнатная, теплоемкость, обусловленная колебаниями решетки, падает пропорционально T^3 , а теплоемкость, обусловленная электронным газом, изменяется линейно. Так что *при низких температурах общее выражение для удельной теплоемкости твердого тела будет иметь вид:*

$$C_V = \gamma_0 T + \gamma_D T^3. \quad (6.77)$$

Вблизи абсолютного нуля теплоемкость, связанная с колебаниями решетки, падает быстрее электронной теплоемкости (рис. 6.13). Приравняв теплоемкости $C_{\text{реш}} = C_{\text{эл}}$ [ср. формулы (6.37) и (6.75)], можно определить температуру, начиная с которой, при понижении температуры, становится существенным

Рис. 6.13. Вблизи ОК теплоемкость электронного газа выше теплоемкости решетки: T_c — температура, при которой $C_{реш} = C_{эл}$



вклад в теплоемкость электронов. Эта температура примерно равна

$$T_c \approx 1/10 \Theta_D. \quad (6.78)$$

6.6. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При рассмотрении колебаний атомов кристаллической решетки, а также теплоемкости твердых тел, связанной с этими колебаниями, предполагалось, что силы, действующие между атомами, упругие и атомы совершают гармонические колебания с малыми амплитудами около их средних положений равновесия. Это позволило разделить весь спектр колебаний на независимые моды, рассчитать в этом приближении тепловую энергию кристалла и получить формулу для теплоемкости, хорошо описывающую ее поведение при низких и высоких температурах. Однако для объяснения ряда явлений, таких, например, как тепловое расширение твердых тел и теплопроводность, сделанных предположений уже недостаточно и необходимо принимать во внимание тот факт, что силы взаимодействия между атомами в решетке не совсем упругие, т. е. они зависят от смещения атомов из положения равновесия не линейно, а содержат ангармонические члены второй и более высоких степеней, влияние которых возрастает с ростом температуры.

Прежде всего покажем, что, если бы силы, удерживающие атом в состоянии равновесия, линейно зависели от его смещения, то тепловое расширение отсутствовало бы вовсе, т. е. размеры твердого тела не зависели бы от температуры.

Рассмотрим простую модель двух атомов, расположенных по соседству. Допустим, что между этими атомами имеет место упругая сила взаимодействия. Тогда линейной зависимости силы от смещения x атома из положения равновесия при $x=x_0$ будет соответствовать параболический ход потенциальной энергии (рис. 6.14):

$$U(x) = C x^2 / 2 = \beta x^2, \quad (6.79)$$

где $C = 2\beta$ — коэффициент квазиупругой силы,

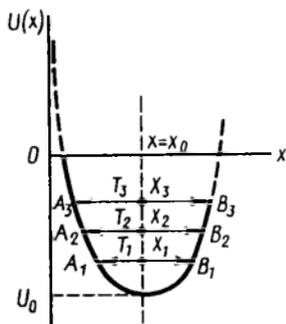


Рис. 6.14. Зависимость потенциальной энергии от смещения атома. Учен только гармонический член; $T_1 < T_2 < T_3$

$$F(x) = -\frac{\partial U}{\partial x} = -Cx. \quad (6.80)$$

Как видно из рис. 6.14, при температуре T_1 атомы колеблются так, что межатомное расстояние изменяется от A_1 до B_1 со средним значением $\langle x_1 \rangle = x_0$, при T_2 межатомное расстояние меняется от A_2 до B_2 со средним значением $\langle x_2 \rangle = x_0$ и т. д. Поскольку кривая потенциальной энергии симметрична относительно прямой $\langle x \rangle = x_0$, то среднее межатомное расстояние $\langle x \rangle$ не зависит от амплитуды колебаний атомов и остается равным x_0 при любой температуре.

Этот качественный результат элементарно можно получить и математически. В самом деле, вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину x , согласно Больцману, составляет

$$P(x) = A e^{-u(x)/(\kappa_B T)}. \quad (6.81)$$

Тогда, по определению среднего, среднее смещение

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x P(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)} dx} = 0, \quad (6.82)$$

поскольку при любом нечетном n

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)} dx = 0.$$

Таким образом, расстояние между атомами, совершающими гармонические колебания, при нагревании не изменяется, так как их среднее смещение $\langle x \rangle = 0$, а следовательно, и тепловое расширение должно отсутствовать, что противоречит реальной ситуации. Все твердые тела от нагревания расширяются. Относительная величина этого расширения на один градус для большинства твердых тел порядка 10^{-5} . В таблице 6.1 приведены значения коэффициентов линейного расширения для некоторых изотропных веществ. (*Данные взяты из справочника «Таблицы физических величин» под редакцией академика И. К. Киконна, Атомиздат, 1976.)

Тепловое расширение решетки или изменение равновесного

Таблица 6.1. Температурные коэффициенты линейного расширения (при комнатной температуре)

Вещество	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	Вещество	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	Вещество	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$
Li	56	Ge	5,8	Ag	19
B	2	Fe	12	Cd	32,5
Cu	16,6	Co	12	Au	14
Ga	18				

объема V_0 при изменении температуры, характеризуемого температурным коэффициентом объемного расширения $\beta' = dV/(V_0 dT)$, обусловлено асимметрией взаимодействия между атомами, вызванной тем, что сила отталкивания возрастает быстрее при сближении атомов, чем сила притяжения при их удалении друг от друга. Это приводит к непараболическому виду кривой потенциальной энергии взаимодействия (рис. 6.15). При T_1 атомы колеблются так, что межатомное расстояние изменяется от A_1 до B_1 со средним значением $\langle x_1 \rangle$ (рис. 6.15). При более высокой температуре T_2 межатомное расстояние меняется от A_2 до B_2 , со средним значением $\langle x_2 \rangle > \langle x_1 \rangle$ и т. д. Так как $\langle x_1 \rangle < \langle x_2 \rangle < \langle x_3 \rangle$, то твердое тело с повышением температуры расширяется.

В расчетах коэффициента теплового расширения факт асимметрии учитывается введением в формулу для потенциальной энергии взаимодействия ангармонических членов. Это делается так. Поскольку при колебаниях решетки ее атомы испытывают небольшие отклонения от положений равновесия, то энергию раскладывают в ряд, ограничиваясь членами до четвертого порядка включительно:

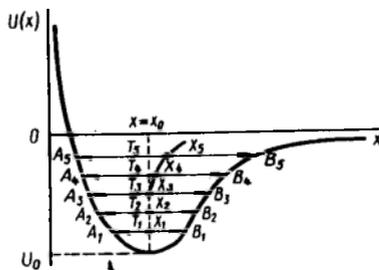
$$U(x) = -U_0 + \beta x^2 - g x^3 + \dots, \quad (6.83)$$

где

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dx^2} \right)_{x=x_0}, \quad g = -\frac{1}{6} \left(\frac{d^3 U}{dx^3} \right)_{x=x_0}$$

Для расчета $\langle x \rangle$ представим экспоненту в формуле (6.81) в виде

Рис. 6.15. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между двумя атомами с учетом ангармонических членов; $T_1 < T_2 < T_3$



$$e^{-U/(\kappa_B T)} = (e^{U_0/(\kappa_B T)}) (e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)}) \left[1 + \frac{g x^3}{\kappa_B T} \right]. \quad (6.84)$$

В формуле (6.84) экспонента, соответствующая ангармоническому члену, разложена в ряд

$$e^{g x^3/(\kappa_B T)} \approx \left(1 + \frac{g x^3}{\kappa_B T} \right).$$

Используя формулы (6.82) и (6.74), найдем $\langle x \rangle$:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx + [g/(\kappa_B T)] \int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx + [g/(\kappa_B T)] \int_{-\infty}^{+\infty} x^3 \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx}.$$

В (6.85) (6.85)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx = 0 \quad \text{и} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^3 \exp[-\beta x^2/(\kappa_B T)] dx = 0$$

ввиду нечетности подынтегральной функции, а

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)} dx = \left(\frac{\pi \kappa_B T}{\beta} \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\beta x^2/(\kappa_B T)} dx = \frac{3\pi^{1/2}}{[4\beta/(\kappa_B T)]^{5/2}}.$$

Окончательно для среднего расстояния между атомами получим выражение:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4\beta^2} \kappa_B T. \quad (6.86)$$

Таким образом, при учете ангармонических членов в формуле для потенциальной энергии при повышении температуры увеличивается не только амплитуда колебаний атомов, но также происходит увеличение средних расстояний между ними, что ведет к расширению твердого тела.

Воспользовавшись формулой (6.86), легко вычислить коэффициент линейного теплового расширения:

$$\alpha = \frac{1}{x_0} \frac{d\langle x \rangle}{dT} = \frac{3\kappa_B g}{4\beta^2 x_0}, \quad (6.87)$$

т. е. температурный коэффициент теплового расширения для данного вещества является постоянной величиной и пропорционален коэффициенту ангармоничности g .

6.7. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Все твердые тела в той или иной степени способны проводить тепло. Одни тела проводят тепло лучше, другие — хуже. В изотропном твердом теле распространение тепла подчиняется закону Фурье (1822 г.):

$$\vec{q} = -K \operatorname{grad} T = -K \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_n, \quad (6.88)$$

где \vec{q} — вектор, модуль которого равен потоку тепла через единичное сечение, перпендикулярное \vec{q} , T — температура, $\frac{\partial T}{\partial n}$ — градиент температуры вдоль нормали \vec{n} к изотермической поверхности, K — коэффициент теплопроводности. Знак «минус» в правой части выражения (6.88) связан с тем, что тепло течет в направлении противоположном градиенту температуры, т. е. от горячей области к холодной.

Для анизотропных твердых тел \vec{q} , в общем случае: не совпадает с направлением нормали к изотермической поверхности и уравнение (6.88) заменяется следующим:

$$q_i = -K_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (6.89)$$

где коэффициенты K_{ij} образуют симметричный тензор 2-го ранга:

$$K_{ij} = \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{vmatrix}, \quad K_{ij} = K_{ji}. \quad (6.90)$$

Если тензор (6.90) привести к главным осям (x, y, z), то он запишется в виде

$$\begin{vmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & 0 \\ 0 & 0 & K_3 \end{vmatrix}. \quad (6.91)$$

Тогда уравнения (6.89) принимают простую форму:

$$q_1 = -K_1 \frac{\partial T}{\partial x}; \quad q_2 = -K_2 \frac{\partial T}{\partial y}; \quad q_3 = -K_3 \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (6.92)$$

Анизотропные кристаллы обычно характеризуются коэффициентами теплопроводности в направлениях главных осей. В системе СИ коэффициент теплопроводности имеет размерность Вт/(м·К).

6.8. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ АТОМНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

В общем случае в твердых телах имеют место два основных механизма переноса тепла: перенос тепловой энергии свобод-

ными электронами и перенос тепловой энергии атомными колебаниями. В металлах действуют оба механизма одновременно.

Сначала рассмотрим механизм распространения тепла атомными колебаниями в кристаллах, в которых нет свободных электронов, т. е. в диэлектриках. Поскольку атомы в твердом теле связаны между собой, то при нагревании какого-либо участка тела амплитуда колебаний атомов этого участка увеличивается и атомы при своем движении толкают соседние атомы, которые, в свою очередь, передают это движение своим соседям и т. д. Кинетическая энергия колебаний атомов переносится, таким образом, от нагретого участка к более холодному. Макроскопически поток кинетической энергии атомов выглядит как поток тепла. Этот процесс одинаков с процессом распространения упругих звуковых волн в твердом теле.

При объяснении явления теплопроводности мы уже не можем считать, что атомы совершают строго гармонические колебания, распространяющиеся в кристаллической решетке в виде системы не взаимодействующих между собой упругих волн. Такие волны распространялись бы в кристалле свободно без затухания и, следовательно, имели бы неограниченный свободный пробег; поток тепла, даже при малых градиентах температуры, мог бы существовать неопределенно долго, прежде чем установилось бы тепловое равновесие, а теплопроводность была бы бесконечна.

В реальных твердых телах, как показывает эксперимент, теплопроводность оказывается конечной. Конечное значение теплопроводности связано с тем обстоятельством, что в реальном кристалле колебания атомов кристаллической решетки не являются чисто гармоническими из-за того, что силы взаимодействия между атомами нелинейно зависят от смещений атомов.

Ангармонический характер колебаний обычно учитывается в разложении потенциальной энергии [см. (6.83)] ангармоническим членом $g x^3$. Вводя в разложение потенциальной энергии ангармонические члены, мы тем самым учитываем наличие в реальной ситуации взаимодействия между модами колебаний, которое проще всего можно описать как рассеяние фононов друг на друге. Вероятность рассеяния фононов моды (\vec{k}_1, ω_1) , характеризуемых волновым вектором \vec{k}_1 и частотой ω_1 , при учете в потенциальной энергии ангармонического члена $g x^3$, зависит от процессов, которые включают взаимодействия трех мод. Например, энергия мод (\vec{k}_1, ω_1) и (\vec{k}_2, ω_2) может перейти за счет взаимодействия в моду (\vec{k}_3, ω_3) . Этот процесс может протекать и в обратном направлении — энергия моды (\vec{k}_3, ω_3)

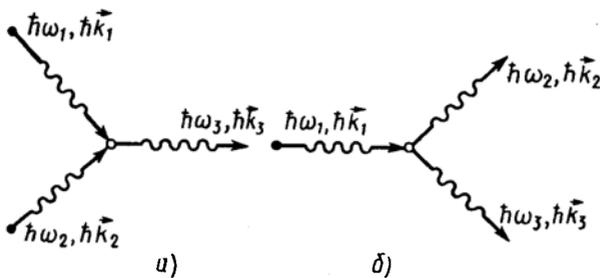


Рис. 6.16. Схематическое изображение возможных типов столкновений фононов: а — два фонона превращаются в один; б — один фонон распадается на два

может перейти в энергию мод (\vec{k}_1, ω_1) и (\vec{k}_2, ω_2) или энергия моды (\vec{k}_1, ω_1) — в энергию мод (\vec{k}_2, ω_2) и (\vec{k}_3, ω_3) . Таким образом, рассеяние фононов на фононах сопровождается рождением и исчезновением фононов — либо два фонона превращаются в один, либо фонон распадается на два (рис. 6.16).

Пайерлс (1929 г.) показал, что вероятность указанных переходов в случае трехфононных процессов будет отлична от нуля, если выполняются два условия:

$$\hbar \omega_1 + \hbar \omega_2 = \hbar \omega_3 \quad (6.93)$$

$$\hbar \vec{k}_1 + \hbar \vec{k}_2 = \hbar \vec{k}_3 + \vec{G}, \quad (6.94)$$

где $\vec{G} = 2\pi \vec{H}$, $\vec{H} = \hbar a^* + \kappa b^* + l c^*$ — вектор обратной решетки. Выражение (6.93) представляет собой закон сохранения энергии для трехфононного процесса.

Фонон с волновым вектором \vec{k} и частотой ω , вообще говоря, не обладает механическим импульсом как обычная материальная частица, однако величина $\hbar \vec{k}$, называемая квазиимпульсом, во многом сходна с импульсом.

Выражение (6.94) при $\vec{G} = 0$ соответствует закону сохранения импульса. Взаимодействие, при котором $\vec{G} = 0$, называется нормальным, или N -процессом.

Название нормальный процесс происходит от того, что он аналогичен процессу взаимодействия обычных частиц (например, электронов), в котором выполняются за-

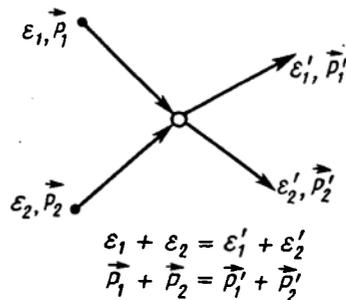


Рис. 6.17. Схема процесса взаимодействия обычных частиц, для которых выполняются законы сохранения энергии и импульса, а также числа взаимодействующих частиц

коны сохранения энергии и импульса (рис. 6.17).

В отличие от обычных частиц при взаимодействии фононов, как видно из выражений (6.93) и (6.94), а также из рис. 6.16, число фононов не сохраняется и, что самое существенное, при столкновениях фононов может не сохраняться импульс или, точнее, импульс сохраняется лишь с точностью до величины, равной вектору обратной решетки [см. (6.94)]. То есть в этом случае кристаллическая решетка, в которой движутся фононы, тоже принимает участие в столкновениях, забирая «часть» импульса, равную $\vec{G}=2\pi\vec{H}$.

Взаимодействие, при котором в выражении (6.94) $\vec{G}\neq 0$. Пайерлс назвал процессом переброса или U -процессом. Термин U -процесс происходит от немецкого слова Umklappprozesse — процесс переброса. В процессах переброса энергия должна сохраняться так же, как и в нормальных процессах.

Для того, чтобы понять разницу между N и U -процессами, рассмотрим поведение фононов в первой зоне Бриллюэна простой примитивной решетки с параметром a (рис. 6.18). Пусть в результате столкновения в точке O двух фононов с волновыми векторами \vec{k}_1 и \vec{k}_2 образуется фонон с волновым вектором $\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ (рис. 6.18, а). Если величины исходных векторов таковы, что суммарный вектор \vec{k}_3 не выходит за границы зоны Бриллюэна, то все три вектора имеют положительные, относительно k_x , направления и для них справедливы условия (6.93) и (6.94) при $\vec{G}=0$. Описанная картина соответствует N -процессу. Поскольку тепловая энергия переносится в направлении групповой скорости фонона, то в случае N -процесса направление потока энергии в моде с волновым вектором \vec{k}_3 , очевидно, совпадает с направлением, в котором эффективно переносится энер-

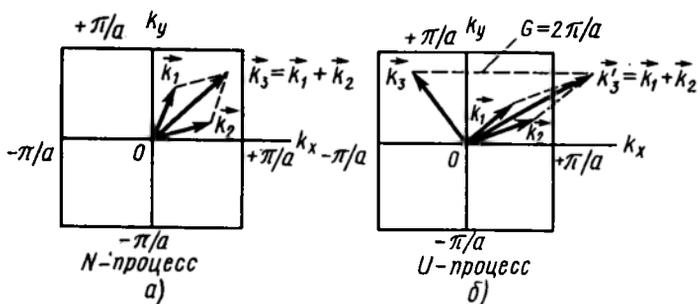


Рис. 6.18. Схематическое изображение трехфононных процес-

сов в первой зоне Бриллюэна: $-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a}$;
 $-\frac{\pi}{a} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a}$

гия модами \vec{k}_1 и \vec{k}_2 . В такой ситуации, как показал Пайерлс, N -процессы сами по себе не приводят к восстановлению равновесного распределения фононов, а это означает, что конечный перенос энергии может сохраняться и при отсутствии градиента температуры, т. е. теплопроводность будет бесконечно большой.

Для иллюстрации процессов переброса предположим, что исходные векторы \vec{k}_1 и \vec{k}_2 имеют положительные относительно κ_x направления, и их модули таковы, что вектор $\vec{k}_3' = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$ выходит за границы зоны Бриллюэна (рис. 6.18, б). Можно утверждать, что вектор \vec{k}_3' эквивалентен вектору \vec{k}_3 , расположенному в зоне Бриллюэна и имеющему отрицательное направление относительно κ_x . В самом деле, векторы \vec{k}_3' и \vec{k}_3 , как мы показали в гл. 5, физически неразличимы, характеризуют одно и то же колебание и отличаются друг от друга на наименьший, отличный от нуля вектор обратной решетки \vec{G} , параллельный оси κ_x и в нашем примере равный по модулю $2\pi/a$. Легко видеть, что после U -процесса тепловая энергия передается в направлении, которое не совпадает с направлением групповых скоростей в модах \vec{k}_1 и \vec{k}_2 . Такие существенные изменения k всегда ведут к восстановлению равновесного распределения фононов, а следовательно, и к конечной величине теплопроводности.

Проанализируем с точки зрения вышеописанных процессов зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. Для этого воспользуемся выражением для коэффициента теплопроводности, полученным в кинетической теории газов, предполагая, что вместо движения молекул имеет место движение фононов:

$$K_{\text{реш}} = \frac{1}{3} C_V \langle v_{\text{зв}} \rangle \langle \lambda_{\text{ф}} \rangle = \frac{1}{3} C_V \langle v_{\text{зв}} \rangle^2 \tau, \quad (6.95)$$

где C_V — теплоемкость единицы объема кристалла, связанная с колебаниями решетки, $\langle v_{\text{зв}} \rangle$ — средняя скорость фононов, приблизительно равная скорости звука в кристалле, которую можно считать слабо зависящей от температуры, $\langle \lambda_{\text{ф}} \rangle$ — средняя длина свободного пробега фононов, равная среднему расстоянию, которое они проходят между двумя последовательными актами рассеяния, $\tau = \langle \lambda_{\text{ср}} \rangle / \langle v_{\text{зв}} \rangle$ — эффективное время релаксации, обратная величина которого τ^{-1} соответствует частоте столкновений фононов. В (6.95) C_V и $\langle \lambda_{\text{ф}} \rangle$ являются величинами, которые, в основном, определяют зависимость теплопроводности от температуры. При высоких температурах ($T \gg \Theta_D$) удельная теплоемкость приближается к пре-

дельному значению, определяемому законом Дюлонга и Пти ($3N\kappa_B$), т. е. становится не зависящей от температуры, поэтому зависимость теплопроводности от температуры будет определяться преимущественно температурными изменениями длины свободного пробега фононов. Поскольку при этих температурах число фононов очень велико и изменяется с температурой линейно

$$\langle n(\vec{k}, s) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(\vec{k}, s)/(\kappa_B T)}{-1}}} \approx \frac{\kappa_B T}{\hbar\omega(\vec{k}, s)}, \quad (6.96)$$

то вероятность возникновения процессов переброса будет увеличиваться с ростом температуры и следует ожидать, что частота столкновений τ^{-1} будет расти пропорционально температуре T , а следовательно, длина свободного пробега фонона будет изменяться обратно пропорционально температуре:

$$\lambda_\Phi \sim 1/T. \quad (6.97)$$

Тогда при $T \gg \Theta_D$

$$K_{\text{реш}} \sim 1/T. \quad (6.98)$$

При понижении температуры ($T < \Theta_D$) среднее число фононов, способных принять участие в процессах переброса, как это следует из (6.92), спадает по экспоненте:

$$\langle n(\vec{k}, s) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega(\vec{k}, s)/(\kappa_B T)}{-1}}} \approx e^{-\Theta_D/T}. \quad (6.99)$$

Отсюда вероятность процесса переброса уменьшается тоже по экспоненте, а это означает, что и длина свободного пробега (как и время релаксации) фонона будет экспоненциально увеличиваться с понижением температуры:

$$\langle \lambda_\Phi \rangle \sim e^{\Theta_D/T}. \quad (6.100)$$

Удельная теплоемкость с понижением температуры будет уменьшаться в соответствии с законом Дебая как T^3 , но рост теплопроводности преимущественно будет происходить за счет резкого возрастающего экспоненциального члена для $\langle \lambda_\Phi \rangle$, тогда

$$K_{\text{реш}} \sim T^3 e^{\Theta_D/T}. \quad (6.101)$$

При приближении температуры к абсолютному нулю, когда вероятность процесса переброса становится малой, длина свободного пробега становится сравнимой с размерами образца и не зависит от температуры. При дальнейшем понижении температуры коэффициент теплопроводности вплоть до нуля будет резко спадать так же, как и теплоемкость, т. е. как T^3 .

Заметим, что дефекты кристаллической решетки также

вливают на величину длины свободного пробега $\langle \lambda_{\Phi} \rangle$, но это влияние уменьшается с понижением температуры, поскольку в этом случае наиболее важными являются длинноволновые фононы, длины волн которых при 1 К достигают значений порядка 100 межатомных расстояний. На такие волны не влияют дефекты порядка средних межатомных расстояний, но зато они рассеиваются на поверхности кристалла, поэтому-то $\langle \lambda_{\Phi} \rangle$, в основном, и определяются размерами образца.

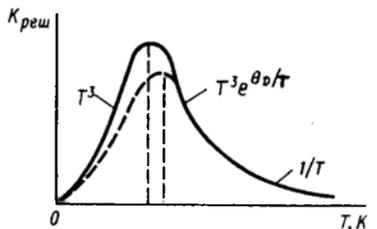


Рис. 6.19. Типичная зависимость теплопроводности от температуры для диэлектриков. Пунктирная кривая — теплопроводность образца меньших размеров, для которого максимум достигается при более высокой температуре

Описанное выше поведение теплопроводности с температурой хорошо подтверждается многочисленными экспериментальными данными. На рис. 6.19 приведена типичная зависимость теплопроводности от температуры.

6.9. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ. УЧЕТ ВКЛАДА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Металлы, в отличие от других твердых тел, как правило, являются хорошими проводниками тепла и электричества. В 1853 г. Видеман и Франц установили, что отношение теплопроводности к электропроводности для большинства металлов прямо пропорционально температуре:

$$\frac{K}{\sigma} = L T. \quad (6.102)$$

Эта зависимость получила название закона Видемана — Франца. Позднее, в 1881 г. Л. Лоренц (L. Lorenz) заметил, что отношение $K/\sigma T$ имеет одинаковую величину для многих металлов, т. е. является константой, получившей впоследствии название числа Лоренца. Первой теорией, объяснявшей механизм передачи тепла в металлах, а также давшей обоснование закону Видемана — Франца, была теория Друде (1900 г.). Друде предположил, что передача теплоты в металлах осуществляется свободными электронами, являющимися одновременно носителями электричества. По Друде металл представляется в виде ящика, заполненного свободными электронами, для которых справедливы законы кинетической теории газов. Для того, чтобы металл был электронейтральным, считалось, что ящик заполнен соответствующим количеством положительно заряжен-

ных и более тяжелых частиц (ионов), которые неподвижны. Дрude использовал еще одно упрощение, считая, что все электроны в период между столкновениями имеют одну и ту же тепловую скорость. От этого упрощения отказался Х. Лорентц (H. Lorentz — 1905 г.) (не путать с Л. Лоренцем), который предположил, что электроны распределены по скорости в соответствии с функцией распределения Максвелла — Больцмана:

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi \kappa_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2\kappa_B T)}. \quad (6.103)$$

где n — концентрация электронов, m — масса электрона, v — скорость. В соответствии с этим распределением электроны при температуре T обладают всеми возможными значениями скоростей от 0 до $+\infty$, причем при отсутствии внешних сил все направления скоростей равновероятны и постоянно изменяются вследствие столкновений с положительно заряженными частицами. В промежутках между столкновениями взаимодействие электрона с другими электронами и ионами не учитывалось.

Для вычисления коэффициента электропроводности, следуя Друде, будем предполагать, что за единицу времени электрон испытывает столкновения, т. е. изменяет направление скорости с вероятностью, равной $1/\tau$, где τ — время релаксации или время свободного пробега электрона. За время τ электрон проходит расстояние между столкновениями, равное средней длине свободного пробега $\langle \lambda_{\text{ол}} \rangle = v\tau$.

Если к двум противоположным концам металла приложить разность потенциалов, создающую в каждой точке металла электрическое поле напряженности E , то между двумя столкновениями электрон под действием силы $\vec{F} = e\vec{E}$ (e — заряд электрона) будет двигаться равномерно-ускоренно. К концу промежутка времени τ , слагающая скорости по направлению вектора \vec{E} изменится на величину, равную $(e\vec{E}/m)\tau$. Поскольку в теории Друде предполагается, что после столкновения скорость электрона может иметь любые направления, то вклад от v в среднюю скорость электронов будет равен нулю, а средняя скорость электронов в направлении поля \vec{E} будет равна среднему значению величины $(e\vec{E}/m)\tau$, т. е.

$$\langle \vec{v}_{\text{ср}} \rangle = (e\vec{E}/m)\tau. \quad (6.104)$$

Это среднее значение скорости в ускоренном движении получило название дрейфовой скорости (отношение $\langle \vec{v}_{\text{ср}} \rangle / \vec{E} = b$ называется подвижностью электронов, размерность $\text{м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$). Существование у всех электронов этой слагающей скорости с

постоянным направлением выражается в том, что в направлении, обратном вектору \vec{E} , в металле будет происходить перемещение отрицательного электричества. При этом плотность тока можно вычислить, пользуясь известным выражением

$$\vec{j} = n e \langle \vec{v}_{\text{ср}} \rangle = \frac{n e^2 \tau}{m} \vec{E}. \quad (6.105)$$

С другой стороны, плотность тока, согласно закону Ома, равна

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (6.106)$$

Сравнивая выражения (6.105) и (6.106), видим, что

$$\sigma = n e^2 \tau / m = n e^2 \langle \lambda_{\text{эл}} \rangle / (m v). \quad (6.107)$$

При расчете коэффициента теплопроводности предполагается, что при наличии градиента температуры электроны от столкновения до столкновения проходят то же самое расстояние, равное средней длине свободного пробега $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle$, прежде чем передадут свою избыточную тепловую энергию атомам. Применяя к электронному газу представление кинетической теории газов, получим для коэффициента теплопроводности выражение, аналогичное найденному для фононов:

$$K_{\text{эл}} = \frac{1}{3} C_V^{\text{эл}} \langle v \rangle \langle \lambda_{\text{эл}} \rangle = \frac{1}{3} C_V^{\text{эл}} \langle v \rangle^2 \tau, \quad (6.108)$$

где $C_V^{\text{эл}}$ — теплоемкость электронного газа, $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle$ — длина свободного пробега электронов, $\langle v \rangle$ — средняя скорость электронов. Зная выражения (6.107) и (6.108) для $K_{\text{эл}}$ и σ найдем их отношение

$$\frac{K_{\text{эл}}}{\sigma} = \frac{C_V^{\text{эл}} m v^2}{n e^2}. \quad (6.109)$$

Далее Друде, воспользовавшись результатами кинетической теории, положив $C_V^{\text{эл}} = \frac{3}{2} n \kappa_B$, а $\frac{m v^2}{2} = \frac{3}{2} \kappa_B T$, получим из (6.109) выражение

$$\frac{K_{\text{эл}}}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{\kappa_B}{e} \right)^2 T. \quad (6.110)$$

Это и есть закон Видемана и Франца, где постоянная $L = \frac{3}{2} (\kappa_B/e)^2 = 1,11 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К², независимо от сорта металла. Постоянная L носит название — число Лоренца. Если сравнить число Лоренца, полученное в теории Друде — Лоренца, с экспериментальным числом, усредненным по многим металлам, равным $2,44 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К², то, как видим, согласие получается очень плохим. Это обстоятельство явилось весьма

серьезным затруднением для электронной теории металлов. Как видно из сказанного выше, для объяснения электропроводности и теплопроводности необходимо считать число свободных электронов в единице объема очень большим, но в таком случае тепловая энергия электронного газа ($\frac{m v^2}{2} = \frac{3}{2} \kappa_B T$)

должна иметь значительную величину, а следовательно, теплоемкость $C_{V^{эл}}$ должна приближаться к значению $3/2 n \kappa_B$, чего в эксперименте никогда не наблюдается. Более того, при объяснении теплоемкости твердых тел в области температур $T > \Theta_D$ приходится допустить, что электроны вообще не вносят вклада в теплоемкость и, как мы видели, электронный вклад в теплоемкость при комнатных температурах примерно в 100 раз меньше классического значения $3/2 n \kappa_B$. Таким образом, классическая теория Друде — Лорентца приводит к противоречию, т. к. она требует большого числа электронов для объяснения электропроводности и малого числа электронов — для объяснения величины теплоемкости.

В 1927 г. Зоммерфельд для устранения указанного противоречия, сохранив основные исходные положения теории, перенес в нее приемы новой квантовой статистики Ферми — Дирака, указав, что для электронов, подчиняющихся принципу запрета Паули, распределение Максвелла — Больцмана должно быть заменено распределением Ферми — Дирака:

$$f = \frac{(m/\hbar)^3}{4 \pi^3} \frac{1}{e^{(mv^2/2 - E_F)/(\kappa_B T)} + 1}. \quad (6.111)$$

Заменив всюду распределение Максвелла — Больцмана на распределение Ферми — Дирака, Зоммерфельд получил для $K_{эл}$ и σ выражения

$$K_{эл} = \frac{2\pi^2}{9} \frac{\lambda_{эл} \kappa_B T}{\hbar} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad (6.112)$$

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{e^2 \lambda_{эл}}{\hbar} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (6.113)$$

Тогда из (6.112) и (6.113) найдем

$$\frac{K_{эл}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{\kappa_B}{e} \right)^2 T = LT, \quad (6.114)$$

где $L = \pi^2/3 (\kappa_B/e)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К², что находится в превосходном согласии с экспериментальными данными. Заметим, что в реальной ситуации $K_{эл}/\sigma$ оказывается постоянной величиной, не зависящей ни от сорта металла, ни от температуры, только при обычных (комнатных) и более высоких температурах. В промежуточной области температур (между низкими и

обычными) указанное отношение зависит от сорта металла и от температуры, поскольку теплопроводность в этой области меняется с температурой не так быстро, как это следует из закона Видемана — Франца, если определять теплопроводность металлов по их электропроводности. Это отклонение от закона Видемана — Франца связано с тем, что средние длины свободного пробега электронов, соответствующие тепло- и электропроводности, вообще говоря, различны, а не одинаковы, как это предполагается в теории. Они с достаточной большой точностью равны только при высоких температурах.

Для качественной оценки поведения теплопроводности металлов в зависимости от температуры снова воспользуемся формулой

$$K_{эл} = \frac{1}{3} C_V^{эл} v_F \langle \lambda_{эл} \rangle. \quad (6.115)$$

Только здесь мы должны подставить вместо средней классической скорости теплового движения скорость, соответствующую энергии Ферми:

$$v_F = (\hbar/m) (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (6.116)$$

а вместо классической удельной теплоемкости C_V взять теплоемкость электронного газа, полученную нами [см. формулу (6.75)], исходя из квантовых представлений:

$$C_V^{эл} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{\kappa_B T}{E_F} \right) n \kappa_B. \quad (6.117)$$

Тогда формула (6.115) для коэффициента теплопроводности переписется в виде

$$K_{эл} = \frac{\pi^2}{3} \frac{n \kappa_B}{m v_F} \langle \lambda_{эл} \rangle T. \quad (6.118)$$

В формуле (6.118) от температуры зависит только $\langle \lambda_{эл} \rangle$, которая определяется рассеянием электронов на фононах, при этом она будет тем меньше, чем плотнее фононный газ. Процесс рассеяния соответствует передаче импульса и энергии от электрона колебаниям решетки или наоборот, т. е. процесс рассеяния сводится к тому, что электрон испускает или поглощает фононы.

В случае высоких температур ($T \gg \hbar \omega_D$) наиболее вероятно испускание и поглощение фононов с большими энергиями порядка $\hbar \omega_D$. Но $\hbar \omega_D \ll T$, поэтому из формулы (6.96) получаем, что концентрация фононов $\langle n_{\text{ф}} \rangle \approx T/(\hbar \omega_D)$. Как показано в квантовой теории твердого тела (см., например, А. А. Абрикосов. Введение в теорию нормальных металлов. М.: Наука, 1972), взаимодействие фононов с электронами описывается матричным элементом гамильтониана взаимодействия, зависящим от импульса рассеяния, и полная вероятность W рассеяния

с испусканием или, аналогично, с поглощением фонона оказывается пропорциональной T/\hbar . Отсюда время релаксации (или все равно что $\langle \lambda_{эл} \rangle$) $\tau \sim 1/W \sim \hbar/T$. Следовательно, $K_{эл} = \text{const}$, т. е. не зависит от температуры.

При низких температурах ($T \ll \hbar \omega_D$) наибольшую роль в рассеянии электронов играют фононы с энергией $\hbar \omega \sim T$. Поэтому энергия электронов существенно изменяется в каждом столкновении. Так как при каждом столкновении энергия меняется на величину порядка T , то для теплопроводности каждое столкновение эффективно. Соответствующее τ находится как $1/W$. Расчеты показывают, что W при низких температурах пропорциональна $(T/\hbar) (T/\hbar \omega_D)^2$. Отсюда

$$\tau \sim \langle \lambda_{эл} \rangle \sim \frac{\hbar}{T} \left(\frac{\hbar \omega_D}{T} \right)^2 \sim \frac{1}{T^3}.$$

Поэтому для металлов с понижением температуры коэффициент теплопроводности (формула 6.118), начиная с постоянной величины, при более высоких температурах будет возрастать пропорционально $1/T^2$.

При самых низких температурах вблизи абсолютного нуля, когда концентрация фононов становится малой, предельная длина свободного пробега $\langle \lambda_{эл} \rangle$ определяется дефектами и примесями и не зависит от температуры, тогда теплопроводность будет пропорциональна теплоемкости электронного газа, т. е. T .

В отличие от диэлектриков, где длина свободного пробега фононов при низких температурах, в основном, определяется размерами образца, в металлах длина свободного пробега электронов при этих температурах будет определяться дефектами и примесями. Это связано с тем, что энергия электронов (вблизи энергии Ферми), переносящих тепло, слабо зависит от температуры (формула 6.69). Длина волны Де Бройля $\lambda = \hbar/(m v_F)$ таких электронов порядка средних межатомных расстояний.

Поэтому электроны сильно рассеиваются на дефектах атомных размеров и средняя длина свободного пробега $\langle \lambda_{эл} \rangle$ будет ограничена этими размерами.

Описанное поведение теплопроводности, связанной с переносом тепла свободными электронами, хорошо подтверждается экспериментальными данными. Типичная зависимость $K_{эл} = K_{эл}(T)$ в широком интервале температур имеет вид, показанный на рис. 6.20.

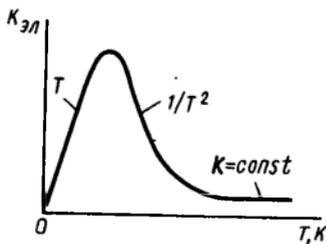


Рис. 6.20. Типичная зависимость теплопроводности от температуры для металлов.

В заключение отметим, что теплопроводность металлов, в общем случае, складывается из теплопроводности, обусловленной фононами, и теплопроводности, обусловленной свободными электронами:

$$K = K_{\text{реш}} + K_{\text{эл}}. \quad (6.119)$$

Однако приведенное ниже сравнение теплопроводности изоляторов и металлов говорит о том, что в металлах механизм теплопроводности, обусловленный фононами, «затушеван» гораздо более эффективным электронным механизмом переноса тепла. В изоляторе длина свободного пробега фонона при комнатной температуре $\lambda_{\text{ф}} = 3 \cdot 10^{-6}$ см, скорость звука $v_{\text{зв}} = 10^5$ см/с и теплоемкость $C_V = 3R$, тогда

$$K_{\text{реш}} = \frac{1}{3} C_V \langle v_{\text{зв}} \rangle \langle \lambda_{\text{ф}} \rangle = \frac{1}{3} \cdot 3R \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-6} = 0,3R.$$

В металле, если считать, что тепло переносится электронами, то для одновалентных металлов $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle = 10^{-5}$ см, $v_F = 10^8$ см/с, $C_V^{\text{эл}} = 0,1R$. Тогда

$$K_{\text{эл}} = \frac{1}{3} \cdot 0,1R \cdot 10^8 \cdot 10^{-5} = 0,3 \cdot 10^2 R.$$

Если принять, что фононный вклад в теплопроводность металла сравним с величиной теплопроводности в изоляторе, то

$$K_{\text{эл}}/K_{\text{реш}} = 10^2,$$

т. е. теплопроводность, обусловленная электронами, в 100 раз выше теплопроводности, обусловленной фононами. Заметим также, что для чистых веществ величины теплопроводности в максимуме зависимости $K = K(T)$ различаются не слишком сильно [от 1000 до 20000 Вт/(м·К)] для многих металлов и неметаллических кристаллов, но теплопроводность по обе стороны от максимума (ср. рис. 6.19 и 6.20) спадает с температурой для неметаллов более быстро, чем для металлов. Поэтому при достаточно низких и достаточно высоких температурах неметаллы проводят тепло хуже, чем металлы. Правда, имеются исключения из этого правила. Так, алмаз ($K_{\text{реш}} = 550$ Вт/(м·К)) при комнатной температуре проводит тепло лучше, чем самый хороший проводник тепла серебро ($K_{\text{эл}} = 407$ Вт/(м·К)). Эта аномалия, как показал анализ, связана с жесткостью межатомной связи и с массой частиц, составляющих кристалл. Чем жестче связь и чем меньше масса частиц, тем выше коэффициент теплопроводности.

6.10 ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Тепловые колебания атомов в твердых телах сводятся в основном к колебаниям с малой амплитудой, которые они совершают около средних положений равновесия. Однако кинетиче-

ская энергия атомов, благодаря взаимодействию с соседними атомами, не остается постоянной. Даже в том случае, когда средняя кинетическая энергия атомов мала, согласно максвелловскому закону распределения скоростей, в кристалле всегда найдется некоторое число атомов, кинетическая энергия которых достаточно велика. Такой атом может сорваться со своего равновесного положения и, преодолев потенциальный барьер, созданный окружающими его атомами, перейти в некоторое новое свободное положение равновесия. При этом атом теряет избыточную энергию, отдавая ее атомам кристаллической решетки. Через некоторое время атом снова может набрать достаточную энергию, чтобы вырваться из нового окружения и перейти в соседнее. Такие перемещения атомов, обусловленные тепловым движением, и составляют основу диффузионных процессов в твердых телах.

Диффузия, ограничиваемая перемещением атомов одного элемента в решетке другого, называется атомной диффузией. Этот вид диффузии наиболее просто поддается физической интерпретации и поэтому изучен наиболее полно. Особенно простым случаем атомной диффузии является самодиффузия — перемещение атомов элементов в своей же собственной кристаллической решетке.

В идеальной кристаллической решетке, в которой атомы совершают лишь колебательные движения около своих положений равновесия, вообще говоря, процессы диффузии маловероятны. Диффузионное перемещение примесных атомов или собственных атомов решетки всегда связано с наличием в ней дефектов — вакансий, междоузельных атомов, дивакансий — и других более сложных дефектов — дислокаций, границ раздела, вакансионных и примесных кластеров (скоплений).

Сейчас имеется обширная литература по диффузии в твердых телах, в которой подробно излагаются различные аспекты современной теории диффузии, основанной на фундаментальных представлениях физической кинетики и неравновесной термодинамики и связанной с учением о дефектах в кристаллах.

В настоящем разделе мы ограничимся лишь некоторыми вопросами, которые, по нашему мнению, должны дать самое общее представление об одном из важнейших процессов переноса в твердых телах, без знания которых невозможно было бы понять те изменения их свойств, которые имеют место при различных температурных воздействиях. Любой отжиг сопровождается диффузией. Диффузия находит широкое применение как метод легирования твердых тел.

Ниже излагаются соображения, вытекающие из разработанной Я. И. Френкелем кинетической теории реальных кристаллов и являющиеся основой впервые предложенной им теории диффузии. Тепловое движение атомов, по Френкелю, представляет совокупность следующих процессов:

1) колебания атомов около регулярных положений равновесия;

2) атом (или ион), обладающий достаточной энергией, может переноситься из своего регулярного положения в узле решетки в «иррегулярное» положение, т. е. междуузлие. Этот процесс Френкель назвал «диссоциацией» связанных атомов;

3) диссоциированный атом может продолжительное время совершать колебания около своего иррегулярного положения, прежде чем перескочить через потенциальный барьер в другое свободное (регулярное или иррегулярное) положение;

4) возможен перескок иона из иррегулярного положения в иррегулярное же, отстоящее на расстояние δ ;

5) диссоциированный атом может также перейти (с некоторой вероятностью) на вакантный узел решетки (дырку). Этот процесс Френкель назвал «ассоциацией» диссоциированных атомов;

6) возможно перемещение вакантных узлов (дырок) решетки, так как при тепловом равновесии некоторое количество атомов занимает междуузловое пространство и, следовательно, имеется и соответствующее количество пустых узлов (дырок) в кристаллической решетке.

Процесс перескока атомов из одного регулярного положения равновесия в другое Френкель назвал *диффузией дырок, или свободных мест в решетке*. Оба процесса — перемещение вакантных мест (дырок) и движение атомов в межатомном пространстве, т. е. движение диссоциированных атомов — осуществляют диффузию в твердом теле.

Таким образом, благодаря описанному выше тепловому движению при любой температуре происходит непрерывное «перемешивание» атомов, составляющих твердое тело. Скорость «перемешивания», при наличии в решетке вакантных узлов, выражаемая вероятностью P_m перехода атома из одного равновесного положения (в узле решетки) в другое (рис. 6.21), вследствие статистического характера процесса, изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$$P_m = \nu_0 \exp[-E_m / (\kappa_B T)], \quad (6.120)$$

где E_m — высота потенциального барьера (энергия миграции вакансий), который должен преодолеть атом, чтобы перейти из одного положения равновесия в другое, $\nu_0 \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$ — собственная частота колебаний атома. При данной температуре вероятность P_m определяется величиной E_m , которая зависит от прочности связи атомов в решетке. Таким

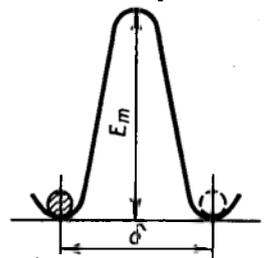


Рис. 6. 21. Потенциальный барьер высотой E_m , который должен преодолеть атом, чтобы перейти на свободное место справа

образом, чтобы произошла диффузия, атом должен преодолеть потенциальный барьер высотой E_m , созданный его соседями.

Рассмотрим, следуя Френкелю, диффузию атомов по вакансиям. Допустим, что в кристаллической решетке рядом оказалась атом и вакансия, как показано на рис. 6.21. При необходимой флуктуации энергии атом сможет перескочить в соседнюю вакансию, находящуюся справа. После такого перескока, являющегося элементарным актом самодиффузии, вакансия переместится влево на одно элементарное межатомное расстояние, равное по величине δ . Вероятность перехода атома из узла в вакансию определяется выражением (6.120). Очевидно, что она должна быть обратно пропорциональна времени «оседлой» жизни атома (вакансии) τ в узле, тогда

$$\tau = \frac{1}{P_m} = \tau_0 \exp[E_m / (\kappa_B T)], \quad (6.121)$$

где τ_0 — период собственных колебаний атома, соответствующий максимальной частоте в акустическом спектре, и по порядку величины равный 10^{-13} с. Как мы видим из (6.121), время «оседлой» жизни зависит от температуры. Чем выше температура тела, тем меньше время нахождения атома в узле. Так, для германия энергия миграции $E_m = 1$ эВ ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж), тогда при комнатной температуре ($T = 300$ К):

$$\tau = 10^{-13} \cdot e^{40} = 10^{-13} \cdot 2 \cdot 10^{17} = 2 \cdot 10^4 \text{ с,}$$

а при 900 К

$$\tau = 10^{-13} \cdot e^{12,7} = 10^{-13} \cdot 3 \cdot 10^5 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ с,}$$

т. е. в последнем случае за 1 с вакансия в кристаллической решетке совершает около 10^8 скачков ($1/\tau = 10^8$), проходя путь по ломаной и очень запутанной линии (в силу случайности направления перескока), равный произведению числа скачков (10^8) на величину элементарного скачка ($\delta \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см). Средняя скорость, с которой вакансия движется по кристаллу, очевидно, будет равна:

$$\langle v_v \rangle = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} \exp[-E_m / (\kappa_B T)]. \quad (6.122)$$

При $T = 900$ К для германия средняя скорость составит

$$\langle v_v \rangle = \frac{\delta}{\tau} = \frac{3 \cdot 10^{-8} \text{ см}}{3 \cdot 10^{-8} \text{ с}} = 1 \text{ см/с.}$$

В гл. 3, исходя из условия термодинамического равновесия, было показано, что концентрация вакансий зависит от температуры

$$V_i = n/N = \exp[-E_\Phi / (\kappa_B T)], \quad (6.123)$$

где E_Φ — энергия образования вакансии. Если, например, $E_\Phi = 1$ эВ и $T = 1000$ К, то $n/N \sim 10^{-5}$. Как показывают оценки, для

металлов с плотноупакованной структурой концентрация вакансий даже вблизи температуры плавления имеет порядок 10^{-3} — 10^{-4} . Все это говорит о том, что в твердых телах, даже при столь высоких температурах, концентрация термически равновесных вакансий оказывается очень низкой. Этот факт позволяет уподобить совокупность вакансий в кристалле идеальному газу, поскольку при указанных концентрациях вакансии находятся друг от друга на значительных расстояниях и поэтому практически не взаимодействуют между собой. Действительно, если в единице объема находится n вакансий, то среднее расстояние между ними $l=1/n^{1/3}$. Так как $n=V_1 N$, где $N=1/a^3$ (a — параметр примитивной кубической решетки), то $l=a/V_1^{1/3}=a/10^{-4/3}=20a=6\cdot 10^{-7}$ см. Примерно на таком же расстоянии друг от друга находятся молекулы воздуха при нормальных условиях. При нормальных условиях в 1 см^3 воздуха содержится около $2,7\cdot 10^{19}$ молекул. Следовательно, среднее расстояние между молекулами составляет $1/(2,7\cdot 10^{19})^{1/3}\approx 3\cdot 10^{-7}$ см.

Из-за аналогии характера перемещения вакансий в твердом теле и газе для определения коэффициента диффузии вакансий в кристаллах можно воспользоваться формулой кинетической теории газов:

$$D=1/3\langle v\rangle\langle\lambda\rangle=1/3\langle\lambda\rangle^2/\tau, \quad (6.124)$$

где $\langle\lambda\rangle$ — средняя длина свободного пробега частицы газа, τ — время между двумя столкновениями, $\langle v\rangle$ — средняя скорость частицы.

Отличие от газа будет в том, что элементарные перемещения в твердом теле будут иметь одну и ту же величину δ . Поэтому удобнее перейти от средних значений длины свободного пробега к среднеквадратичным. Обозначим через x фактическую (переменную) длину свободного пробега частиц в газе. Тогда вероятность того, что частица пролетит этот путь x , не испытав ни одного столкновения, будет пропорциональна $e^{-x/\lambda}$, а среднеквадратичное значение величины x

$$\langle x^2\rangle = \frac{\int_0^{\infty} x^2 e^{-x/\lambda} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x/\lambda} dx} = 2\langle\lambda\rangle^2. \quad (6.125)$$

Отсюда $\langle\lambda\rangle = \langle x^2\rangle/2$. Для кристалла положим $\langle x^2\rangle = \delta$, тогда для коэффициента диффузии вакансий получим:

$$D_{\text{в}} = \frac{\delta^2}{6\tau} = \frac{\delta^2}{6\tau_0} \exp[-E_m/(k_{\text{в}} T)]. \quad (6.126)$$

Аналогичные рассуждения относятся и к перемещению ато-

мов по междоузлиям. При этом во всех выше приведенных формулах под τ_0 надо подразумевать период колебаний атома в междоузлии, а под E_m — высоту барьера, который препятствует переходу атома из одного междоузлия в соседнее. Очевидно, что такое перемещение происходит с большей скоростью, поскольку барьеры между междоузлиями понижены по сравнению с барьерами между атомами, сидящими в узлах, и всегда рядом с диффундирующим атомом имеется готовое незанятое междоузлие.

До сих пор мы говорили, в основном, о движении вакансий по кристаллу, которое связано с движением атомов. В отличие от вакансии, которая всегда рядом имеет атомы, сидящие в узлах, атом по кристаллу движется с меньшей скоростью. Это обусловлено тем, что атом для того, чтобы сделать элементарный скачок, должен еще некоторое время «ждать», когда к нему подойдет вакансия. Вероятность P_v того, что рядом с атомом окажется вакансия, очевидно, равна отношению числа вакансий n к общему числу атомов в решетке N , а это отношение, как мы видели, равно концентрации вакансий

$$n/N = \exp[-E_\phi / (\kappa_B T)].$$

Поэтому полная вероятность P того, что одновременно рядом с атомом окажется вакансия и атом совершит перескок в эту вакансию, будет равна произведению вероятностей:

$$\begin{aligned} P &= P_m \cdot P_v = \frac{1}{\tau_0} \exp[-E_m / (\kappa_B T)] \exp[-E_\phi / (\kappa_B T)] = \\ &= \frac{1}{\tau_0} \exp[-Q / (\kappa_B T)], \end{aligned} \quad (6.127)$$

где $Q = E_m + E_\phi$ — энергия активации процесса самодиффузии. Очевидно, что частота перескоков прямо пропорциональна вероятности перескока

$$1/\theta = P, \quad (6.128)$$

где $\theta = \tau_0 \exp[Q / (\kappa_B T)]$ — эффективное время «оседлой» жизни атома. Средняя скорость, с которой атом будет передвигаться по кристаллу, в случае вакансионного механизма будет равна:

$$\langle v_a \rangle = \frac{\delta}{\theta} = \frac{\delta}{\tau_0} \exp[-Q / (\kappa_B T)]. \quad (6.129)$$

Оценка $\langle v_a \rangle$ для Ge, для которого $Q = E_m + E_\phi = 3$ эВ, приводит при 900 К к величине 10^{-11} см/с.

Используя (6.126) и (6.128), найдем выражение для коэффициента диффузии атома по вакансиям:

$$D = V D_v = \frac{\delta^2}{6 \tau_0} \exp[-Q / (\kappa_B T)] = D_0 \exp[-Q / (\kappa_B T)], \quad (6.130)$$

где предэкспоненциальный множитель $D_0 = \delta^2 / (6 \tau_0)$.

Формула (6.130) полностью совпадает с законом Аррениуса для наблюдающейся на опыте температурной зависимости коэффициента диффузии в твердых телах.

Теория Френкеля правильно обосновала температурную зависимость коэффициента диффузии в твердых телах, однако в ней не удалось полностью раскрыть физический смысл параметров диффузии D_0 и Q . Предэкспоненциальный множитель D_0 вообще лишен какого-либо смысла, а энергия активации Q , по-видимому, по смыслу должна быть связана с межатомными силами связи в кристалле. Для того, чтобы связать величину Q с другими свойствами кристалла и определить возможность ее вычисления, необходимо найти более определенное соотношение между другими возможными типами перемещения атомов в решетке (перемещение по междоузлиям, обмен мест и др.). Такие попытки делались многими авторами, однако полученные ими формулы справедливы лишь для какого-то определенного механизма диффузии. В реальной ситуации процессы диффузии протекают много сложнее и одновременно могут действовать не один, а сразу несколько механизмов. Поэтому полученные авторами формулы, как правило, пригодны лишь для грубых оценок при выполнении диффузионных экспериментов. При выводе формулы (6.130) мы использовали формулу для концентрации вакансий $n/N = e^{-E_\Phi / (\kappa_B T)}$, которая не учитывает изменений частот колебаний атомов вблизи вакансии при ее образовании. Учет этого фактора приводит к следующему выражению для концентрации вакансий:

$$n/N = \exp[S_\Phi / (\kappa_B T)] \exp[-E_\Phi / (\kappa_B T)], \quad (6.131)$$

где S_Φ — энтропия образования дефекта. С учетом этого обстоятельства выражение для скорости скачков (частота прыжка) обычно записывается в виде

$$v = v_0 \exp[S_m / (\kappa_B T)] \exp[-E_m / (\kappa_B T)], \quad (6.132)$$

где $v_0 = \kappa_B \theta_D / \hbar$; θ_D — температура Дебая; \hbar — постоянная Планка; S_m — энтропия активации при миграции.

Если атом диффундирует за счет перемещения вакансий, то вероятность того, что он переместится на одно межатомное расстояние, равна вероятности нахождения по соседству с ним вакансии, умноженной на вероятность того, что атом займет эту вакансию. Тогда скорость перемещения атома

$$\begin{aligned} I &= v \frac{n}{N} = v_0 \exp[S_m / (\kappa_B T)] \exp[-E_m / (\kappa_B T)] \exp[S_\Phi / (\kappa_B T)] \times \\ &\times \exp[-E_\Phi / (\kappa_B T)] = v_0 \exp\left(\frac{S_m + S_\Phi}{\kappa_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_m + E_\Phi}{\kappa_B T}\right) = \\ &= I_0 \exp[-Q / (\kappa_B T)]. \end{aligned} \quad (6.133)$$

Можно показать, что коэффициент диффузии D связан с T выражением

$$D = \alpha \delta^2 I, \quad (6.134)$$

где α — геометрический фактор, зависящий от типа структуры. Таким образом,

$$D = D_0 \exp[-Q/(\kappa_B T)], \quad D_0 = \alpha \delta^2 \exp[S/(\kappa_B T)], \quad (6.135)$$

где $S = S_m + S_\Phi$ — энтропия активации. Отметим, что выше приведенные формулы справедливы не только для вакансионного механизма, но и для любого механизма, связанного с дефектами термического происхождения.

Для того чтобы построить температурную зависимость коэффициентов диффузии (формула 6.130), исходя из экспериментальных данных и тем самым определить параметры диффузии D_0 и Q , необходимо уметь определять коэффициент диффузии D при заданной температуре. При экспериментальном определении коэффициентов диффузии обычно в качестве модели для расчета используются решения уравнений диффузии. Коэффициенту диффузии приписывают такую величину, при которой экспериментальные результаты находятся в согласии с этими решениями.

Применение теории случайных блужданий к диффузии атомов в твердых телах приводит к уравнениям, аналогичным первому и второму законам Фика. Фик для качественного метода расчета диффузии приспособил уравнения теплопроводности, выведенные Фурье. При этом он исходил из гипотезы, что в изотропной среде количество диффундирующего вещества J , проходящее за единицу времени через единицу площади поперечного сечения, пропорционально градиенту концентрации C , измеряемому по нормали к этому сечению:

$$J = -D \operatorname{grad} C = -D \nabla C. \quad (6.136)$$

Здесь J — плотность потока диффундирующих атомов, C — их концентрация, ∇ — оператор градиента. В общем случае диффузия анизотропна и коэффициент диффузии D — тензор второго ранга, определяемый как

$$D = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{vmatrix}. \quad (6.137)$$

Уравнение (6.136) называется первым законом Фика для стационарного потока. Для одномерной диффузии и изотропной среды уравнение Фика будет иметь вид:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (6.138)$$

Так как C характеризует количество вещества в единице объ-

ема, то из (6.138) следует, что коэффициент диффузии D имеет размерность $L^2 T^{-1}$, где L — длина, а T — время. Обычно D выражают в $\text{см}^2/\text{с}$ или $\text{м}^2/\text{с}$.

Для нестационарного потока из (6.138) легко получить второй закон Фика, исходя из следующих простых соображений. Скорость накопления диффундирующего вещества в данном элементе объема является разностью между входящими и выходящими потоками за единицу времени. Рассмотрим две параллельные плоскости, площадь каждой из которых равна единице, расстояние между ними dx . Поток через первую плоскость, в соответствии с (6.138), равен $J = -D(\partial C/\partial x)$, а поток через вторую плоскость

$$J + \frac{\partial J}{\partial x} = -D \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right).$$

Тогда разность потоков будет равна

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (6.139)$$

Но $\partial J/\partial x$ равно взятой с обратным знаком скорости изменения концентрации, т. е. $-\partial C/\partial t$. Таким образом, получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (6.140)$$

При условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, т. е. является постоянной величиной, получим второй закон Фика для одномерной диффузии в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6.141)$$

где $C = C(x, t)$ — зависит от времени t и глубины диффузии x . Для диффузии в трех измерениях в изотропной среде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (6.142)$$

Основным источником информации о параметрах диффузии в твердых телах является эксперимент.

Обычно в практике экспериментального исследования процессов диффузии примесей в твердых телах используют решения второго уравнения Фика для одномерного случая при определенных для конкретной физической задачи начальных и граничных условиях. Рассмотрим два из наиболее распространенных типа граничных условий и соответствующие им решения.

Диффузия из постоянного источника. Диффундирующее ве-

щество поступает в полубесконечное тело через плоскость $x=0$, так что поверхностная концентрация C_0 поддерживается постоянной. Граничные условия задачи (t — время):

$$\begin{aligned} C(x, t) &= C_0 && \text{при } x=0 && \text{для всех } t, \\ C(x, t) &= 0 && \text{при } x>0 && \text{и } t=0, \\ C(x, t) &= C && \text{при } x>0 && \text{и } t>0. \end{aligned}$$

Решением уравнения (6.137) при этих условиях будет:

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-z^2) dz \right]. \quad (6.143)$$

где z — постоянная интегрирования. Интеграл в (6.143) называют *функцией ошибок* (гауссовский интеграл), обозначают $\operatorname{erf}[x/(2\sqrt{Dt})]$ и уравнение (6.143) записывают в виде

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (6.144)$$

где erfc — сокращенная форма записи дополнительной функции ошибок. Распределение концентрации $C(x, t)$, как видно из (6.144), определяется тремя величинами: C_0 , D и временем диффузии t . Решение (6.144) хорошо описывает распределение примеси по глубине при диффузии из газовой или паровой среды. На рис. 6.22 приведены распределения примесей для трех различных значений времени диффузии t .

Из эксперимента (например, с применением метода меченых атомов) определяется вид концентрационной зависимости $C/C_0=f(x)$, из которой для определенного x находится C/C_0 , а затем по формуле (6.144) определяется $\operatorname{erfc}[x/(2\sqrt{Dt})]$, а следовательно, $\operatorname{erf}[x/(2\sqrt{Dt})]=\operatorname{erf} y$. Зная $\operatorname{erf} y$, по таблицам (см. таблицы вероятностных функций, т. 1, Вычислительный центр АН СССР, М., 1970) находят $y=x/(2\sqrt{Dt})$, откуда

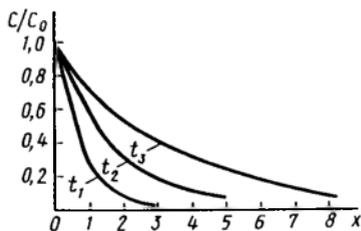


Рис. 6.22. Зависимость относительных концентраций диффундирующей примеси от глубины диффузии ($t_3 > t_2 > t_1$)

при известных x и t определяется коэффициент диффузии D для данной температуры.

Диффузия из непостоянного источника. Источник толщиной h расположен на поверхности $x=0$ полубесконечного тела. Существенное отличие от первого случая состоит в том, что источник диффундирующего вещества состоит из конечного количества примеси, а не из бесконечного, как это имеет место в первом случае, т. е. начальное распределение примеси задано в виде

$$C(x, 0) = \begin{cases} C_0 & \text{для } 0 \leq x \leq h \\ 0 & \text{для } h \leq x < \infty \end{cases}.$$

Если h устремить к нулю и учесть, что $C_0 h = Q_0$ — начальное количество вещества в слое, отнесенное к единице площади слоя, то решение второго уравнения Фика (6.141) таково:

$$C(x, t) = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right). \quad (6.145)$$

На рис. 6.23 представлен ряд зависимостей (6.145) для различных значений времени диффузии. При сравнении кривых рис. 6.22 и рис. 6.23 легко заметить, что в первом случае распределение концентрации вблизи поверхности не зависит от времени диффузии, тогда как во втором распределение характеризуется непрерывно убывающей поверхностной концентрацией.

Если построить, исходя из экспериментальных данных, график зависимости $\ln C(x, t)$ от x^2 , то, согласно (6.145), получается прямая (рис. 6.24):

$$\ln C(x, t) = \ln \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D t}} - \frac{x^2}{4 D t}; \quad \operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{4 D t}.$$

Зная $\operatorname{tg} \alpha$ и время диффузии t , находим коэффициент диффузии D . Определив коэффициенты диффузии при нескольких температурах, строим температурную зависимость коэффициента диффузии D [формула (6.130)] и (рис. 6.25):

$$\ln D = \ln D_0 - Q/(RT). \quad (6.146)$$

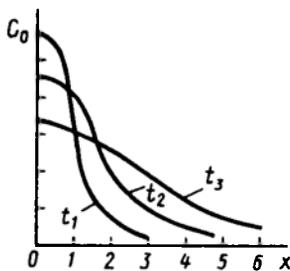


Рис. 6.23. Зависимость концентрации диффундирующей примеси от глубины ($t_3 > t_2 > t_1$)

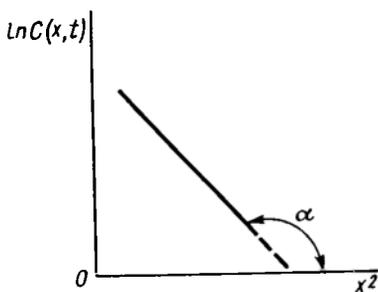


Рис. 6.24. График зависимости $\ln C(x, t) = f(x^2)$, соответствующей формуле (6.145)

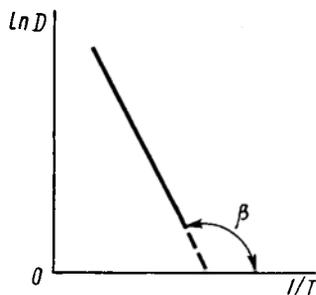


Рис. 6.25. Зависимость коэффициента диффузии от температуры

По тангенсу угла наклона $\operatorname{tg} \beta = -Q/R$ находим энергию активации процесса диффузии, а затем из (6.146) D_0 .

Коэффициенты диффузии в твердых телах очень малы, много меньше, чем в газах. Так, коэффициент самодиффузии золота при комнатной температуре около 10^{-34} м²/с, а для кислорода в атмосфере он равен примерно 10^{-5} м²/с.

Величина энергии активации самодиффузии различных элементов изменяется в широких пределах. Статистический анализ данных для большого числа элементов показывает, что для энергии активации самодиффузии справедливо простое соотношение:

$$Q = 18 R T_{\text{пл}}, \quad (6.147)$$

где $R = 8,314$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹, $T_{\text{пл}}$ — температура плавления в градусах Кельвина. Так, для золота вычисленная по формуле (6.147) энергия активации $Q = 2 \cdot 10^5$ Дж/моль⁻¹ ($T_{\text{пл}} = 1336$ К), что достаточно хорошо совпадает со значением $Q = 1,9 \cdot 10^5$ Дж/моль⁻¹, полученным из экспериментов с применением метода меченых атомов.

Предэкспоненциальный множитель D_0 в большинстве случаев изменяется в сравнительно узком интервале от 10^{-6} до 10^{-4} м²/с.

Параметры диффузии, определяемые обычно при высокотемпературных измерениях, имеют важное значение для понимания разнообразных процессов, протекающих в твердых телах, поскольку они позволяют судить о подвижности атомов и дефектов кристаллической решетки.

Для успешного решения все возрастающего числа нерешенных вопросов, связанных с подвижностью атомов, необходимо более широкое изучение процессов диффузии не только в обычных условиях, но также и в условиях, связанных с различными внешними воздействиями — облучение потоками заряженных

частиц, наличие внешних электрических и магнитных полей и др. Полученная в процессе такого изучения новая информация окажет неоценимую помощь при разработке многих проблем физики твердого тела.

ГЛАВА 7

ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПО ВЕЛИЧИНЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В главе 2 мы отмечали, что в основу классификации твердых тел могут быть положены различные признаки. По величине удельной электропроводности все твердые тела можно разделить на три большие группы: *металлы*, *диэлектрики* и *полупроводники*. Металлы являются прекрасными проводниками электрического тока. Их удельная электропроводность при комнатной температуре колеблется от 10^4 до $10^6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Диэлектрики, наоборот, практически не проводят ток и используются как изоляторы. Электропроводность (σ) этой группы веществ меньше, чем $10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Твердые тела, имеющие промежуточные значения σ , т. е. $10^4 \div 10^{-10} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, относятся к классу полупроводников. Из рис. 7.1 видно, что электропроводность различных веществ колеблется в очень широких пределах. Более того, одно и то же твердое тело в зависимости от содержания примесей или дефектов в нем может иметь различную проводимость. Так, например, электропроводность кристаллического кремния изменяется от 10^3 до $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а σ полупроводника CdS заключена в интервале $10^3 \div 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Последний пример, в частности, показывает, что при переходе от одной группы веществ к другой значения электропроводности могут перекрываться, поэтому классификация твердых тел по величине электропроводности не является совершенно однозначной. Различия между металлами, с одной стороны, и диэлектриками и полупроводниками — с другой — проявляется достаточно

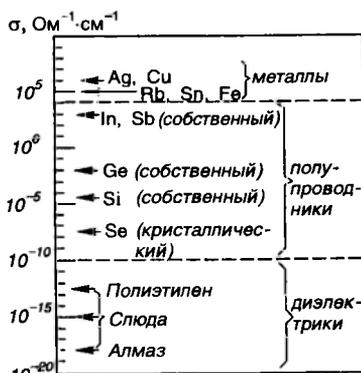


Рис. 7.1. Интервал изменения удельной электропроводности при комнатной температуре для различных твердых тел

четко в ходе температурных зависимостей электропроводности. Для полупроводников и диэлектриков эта зависимость (в некотором интервале температур) описывается выражением вида

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{\Delta E}{k_B T} \right), \quad (7.1)$$

т. е. возрастает с температурой по экспоненциальному закону. В то же время в металлах электропроводность уменьшается с ростом температуры:

$$\sigma = \sigma_{01} \frac{T_0}{T}. \quad (7.2)$$

В выражениях (7.1) и (7.2) σ_0 , σ_{01} , T_0 — некоторые константы. При термодинамических температурах, близких к абсолютному нулю, электропроводность многих металлов перестает изменяться и имеет некоторое конечное значение. У некоторых металлов возникает сверхпроводящее состояние. Диэлектрики и полупроводники характеризуются тем, что их электропроводность при $T \rightarrow 0$ К обращается в нуль.

Рассмотренная нами в предыдущей главе модель свободных электронов, предложенная Друде и усовершенствованная Лорентцем, и, в особенности, модель Зоммерфельда, учитывающая квантовый характер электронного газа, достаточно хорошо объясняют ряд свойств металлов. Однако ни та, ни другая не дают ответа на вопрос: почему проводимость различных твердых тел изменяется в столь широких пределах? Почему одни вещества являются хорошими проводниками электрического тока, а другие — диэлектриками? Почему в некоторых твердых телах при низких термодинамических температурах возникает сверхпроводимость?

Отсутствие ответа на поставленные вопросы связано, очевидно, с теми чрезмерными упрощениями, которые положены в основу модели свободных электронов. Основными из них являются:

1) приближение свободных электронов, состоящее в том, что не учитывается влияние положительно заряженных ионов на движение электронов в промежутках между столкновениями;

2) приближение независимых электронов, предполагающее, что отсутствует взаимодействие электронов между собой.

Основной источник трудностей, с которыми сталкиваются теории Друде — Лорентца и Зоммерфельда, связан с приближением свободных электронов. Учет взаимодействия электронов с кристаллической решеткой и между собой делается в зонной теории твердых тел, основы которой будут рассмотрены ниже.

7.2. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Любое твердое тело состоит из атомов, т. е. представляет собой совокупность ядер и электронов. В кристаллических твердых телах ядра атомов располагаются в узлах кристаллической решетки, обладающей пространственной периодичностью. В аморфных телах расположение ядер более или менее случайно.

Стационарное состояние всех частиц описывается уравнением Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (7.3)$$

где \hat{H} — гамильтониан всей совокупности частиц, т. е. гамильтониан твердого тела, Ψ — собственная волновая функция, E — энергия твердого тела. Обозначим через $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$ — радиусы-векторы электронов, а через $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots$ — радиусы-векторы ядер. Пусть M_κ — масса ядра атома вида κ , m — масса электрона.

Гамильтониан системы частиц

$$\hat{H} = \hat{K} + U, \quad (7.4)$$

где \hat{K} — оператор кинетической энергии этой системы, U — ее потенциальная энергия.

Оператор кинетической энергии для рассматриваемого твердого тела

$$\hat{K} = - \left(\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_\kappa \frac{\hbar^2}{2M_\kappa} \Delta_\kappa \right). \quad (7.5)$$

Здесь $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$ — оператор Лапласа для i -й частицы. Первый член в (7.5) представляет собой оператор кинетической энергии электронов, второй — ядер.

Потенциальная энергия совокупности частиц, составляющих твердое тело, складывается из энергий попарного взаимодействия электронов с электронами и ядер с ядрами и электронов с ядрами:

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_\kappa \sum_{l \neq \kappa} \frac{Z_\kappa Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\kappa - \vec{R}_l|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_\kappa \frac{Z_\kappa e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\kappa|}. \quad (7.6)$$

Первые два члена в (7.6) представляют энергию кулоновского отталкивания электронов и ядер, соответственно, а третий член — энергию притяжения электронов к ядрам.

Таким образом, уравнение Шредингера запишется в виде

$$\left[- \left(\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{\kappa} \frac{\hbar^2}{2M_{\kappa}} \Delta_{\kappa} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \sum_{l \neq \kappa} \frac{Z_{\kappa} Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_{\kappa} - \vec{R}_l|} - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\kappa} \frac{Z_{\kappa} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\kappa}|} \right] \Psi = E \Psi. \quad (7.7)$$

Волновая функция, входящая в уравнение (7.7), зависит от координат всех частиц, т. е.

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N). \quad (7.8)$$

Если на эту волновую функцию наложить ограничения, вытекающие из ее физического смысла (конечность, однозначность, непрерывность), то уравнение Шредингера (7.7) будет иметь решение не при любых значениях энергии E , а только при некоторых. Эти значения E , являющиеся решением уравнения (7.7), определяют уровни энергии (энергетический спектр) твердого тела.

Однако из-за огромного числа независимых переменных уравнение (7.7) в настоящее время не может быть решено в общем виде. Для отыскания приближенного решения прибегают к ряду упрощающих предположений.

Во-первых, обратим внимание на то, что из-за большого различия масс ядер и электронов ($M_{\kappa} \gg m$) характер движения этих частиц существенно отличен. Ядра в кристаллах совершают колебания относительно некоторых положений равновесия. Электроны же участвуют в поступательно-вращательном движении. При этом их скорость много больше скорости ядер. Каждое изменение положения ядер приводит к практически мгновенному установлению нового пространственного распределения электронов. При медленном движении ядра электроны увлекаются за ядром, в результате чего сохраняется целостность атома. В то же время, в силу инверсионности, ядро не следует за движением каждого электрона. Оно движется в усредненном поле всех электронов.

Приближение, учитывающее различный характер движения ядер и электронов, получило название *адиабатического приближения* или *приближения Борна — Оппенгеймера*. Самое грубое допущение должно состоять в том, что ядра покоятся. В этом случае радиусы-векторы ядер $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ уже не являются переменными, а представляют собой фиксированные ко-

ординаты узлов решетки: $\vec{R}_{01}, \vec{R}_{02}, \dots, \vec{R}_{0N}$. С учетом этого предположения уравнение Шредингера существенно упрощается. Действительно, если ядра атомов покоятся, то кинетическая энергия ядер обращается в нуль. Потенциальная энергия взаимодействия ядер становится некоторой константой, т. е.

$$\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \sum_{l \neq \kappa} \frac{Z_{\kappa} Z_l e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 |\vec{R}_{\kappa} - \vec{R}_l|} = \text{const.} \quad (7.9)$$

Выбором начала отсчета энергии ее можно обратить в нуль. С учетом этого уравнение Шредингера принимает вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\kappa} \frac{Z_{\kappa} e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{0\kappa}|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (7.10)$$

Оно описывает движение электронов в поле покоящихся ядер. Здесь энергия электронов E_e и их волновая функция Ψ_e зависят от координат покоящихся ядер $R_{0\kappa}$ лишь параметрически. Координаты $R_{0\kappa}$ уже входят в уравнение (7.10) не в качестве переменных, а в виде параметров, выбор которых влияет на значение энергии твердого тела E_e и на волновую функцию Ψ_e :

$$\Psi_e = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_{01}, \vec{R}_{02}, \dots, \vec{R}_{0N}). \quad (7.11)$$

Несмотря на значительные упрощения, уравнение Шредингера (7.10) решить невозможно. Поэтому используются дополнительные приближения. Одним из них является так называемая *валентная аппроксимация*. Считается, что все электроны внутренних оболочек атома образуют вместе с ядром покоящийся атомный остаток (т. е. ион) и уравнение (7.10) записывается лишь для валентных электронов, которые движутся в некотором результирующем поле неподвижных ионов. Но и в этом случае требуется решить задачу многих частиц, что не удается сделать.

7.3. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

В рамках адиабатического приближения и валентной аппроксимации волновая функция системы остается зависящей от координат всех валентных электронов. Поскольку последние взаимодействуют между собой, переменные в уравнении Шредингера (7.10) не разделяются. Поэтому для решения задачи требуются дальнейшие приближения.

Многоэлектронная задача может быть сведена к одноэлектронной. Обычно для этого используется *метод Хартри—Фока*, основная идея которого заключается в замене потенциальной энергии взаимодействия электронов

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

в уравнении (7.10) потенциальной энергией вида $\sum_i \vec{U}_i(\vec{r}_i)$, представляющей собой энергию взаимодействия i -го электрона с некоторым эффективным полем, в котором каждый электрон движется независимо. Это эффективное поле характеризует действие всех остальных электронов на i -й электрон.

Косвенно оно зависит и от движения i -го электрона, т. к. этот электрон оказывает воздействие на движение всех остальных электронов.

Предполагая, что такое поле найдено, перепишем уравнение (7.10) в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i + \sum_i \vec{U}_i(\vec{r}_i) + \sum_i U_i(\vec{r}_i) \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (7.12)$$

или

$$\left\{ \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \vec{U}_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \right] \right\} \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (7.13)$$

Здесь через $U_i(\vec{r}_i)$ обозначена потенциальная энергия i -го электрона в поле всех ядер $-\frac{1}{2} \sum_{\kappa} \frac{Z_{\kappa} e^2}{4 \pi \varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{0\kappa}|}$. Под зна-

ком суммы в (7.13) стоит гамильтониан i -го электрона:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \vec{U}_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i). \quad (7.14)$$

Таким образом, уравнение Шредингера можно записать

$$\hat{H} \Psi_e = \left(\sum_i \hat{H}_i \right) \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (7.15)$$

Поскольку теперь гамильтониан не содержит энергии взаимодействия электронов и представляет собой сумму гамильтонианов отдельных электронов, решением уравнения (7.15) является произведение одноэлектронных функций

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i). \quad (7.16)$$

Каждая функция $\psi_i(\vec{r}_i)$ удовлетворяет одноэлектронному уравнению Шредингера

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i, \quad (7.17)$$

в котором взаимодействие i -го электрона с остальными описывается потенциалом $U_i(\vec{r}_i)$.

Таким образом, введение эффективного поля позволяет свести многоэлектронное уравнение к системе одноэлектронных. При этом энергия системы

$$E_e = \sum_i E_i. \quad (7.18)$$

Хотя волновая функция (7.16) и является решением уравнения Шредингера для кристалла, она не удовлетворяет принципу Паули.

Согласно принципу Паули, в одном квантовом состоянии, характеризуемом волновой функцией ψ_i , не может находиться более двух электронов с разной ориентацией спинов. Удовлетворяющая этому условию полная волновая функция системы должна быть антисимметричной, т. е. при перемене местами двух электронов (перестановке их координат и проекции спина)

она должна менять знак. Функция $\prod \psi_i(\vec{r}_i)$ этому условию не удовлетворяет. Антисимметричную волновую функцию записывают в виде *определителя Слэтера*:

$$\Psi_e(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{q}_1) & \psi_1(\vec{q}_2) & \dots & \psi_1(\vec{q}_N) \\ \psi_2(\vec{q}_1) & \psi_2(\vec{q}_2) & \dots & \psi_2(\vec{q}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\vec{q}_1) & \psi_N(\vec{q}_2) & \dots & \psi_N(\vec{q}_N) \end{vmatrix} \quad (7.19)$$

где N — число электронов, а через \vec{q}_i обозначен набор трех пространственных координат и проекции спина. Множитель

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ обеспечивает нормировку функции Ψ_e . Антисимметричные свойства функции (7.19) вытекают из свойств определителя.

Вернемся теперь к вопросу о выборе эффективного поля $U_i(\vec{r}_i)$. Это поле должно выбираться так, чтобы наилучшим образом описывать усредненное действие на каждый электрон всех остальных электронов. Чтобы определить $U_i(\vec{r}_i)$, надо знать все волновые функции $\psi_i(\vec{r}_i)$, найти которые можно, только зная $U_i(\vec{r}_i)$. Таким образом, расчет должен быть *самосогла-*

сованным. Поэтому эффективное поле $\vec{\sigma}_i(\vec{r}_i)$ часто называют *самосогласованным полем*. Для его нахождения используют вариационные методы. Однако решение получающейся при этом системы интегродифференциальных уравнений Хартри—Фока чрезвычайно сложно.

Обозначим потенциальную энергию электрона в кристалле через функцию $V(\vec{r})$:

$$V(\vec{r}) = \vec{\sigma}(\vec{r}) + U(\vec{r}). \quad (7.20)$$

С учетом этого запишем уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (7.21)$$

Поскольку в кристалле атомы расположены в пространстве строго периодически, полный потенциал кристалла $V(\vec{r})$ будет обладать трехмерной периодичностью. Точный вид периодического потенциала $V(\vec{r})$ неизвестен, хотя для некоторых диэлектриков и металлов $V(\vec{r})$ может быть вычислен достаточно надежно. К счастью, оказалось, что для получения фундаментальных результатов теории можно и не знать точного вида потенциала $V(\vec{r})$. Важно лишь знать, что $V(\vec{r})$ является периодической функцией и ее период совпадает с периодом кристаллической решетки.

7.4. ФУНКЦИИ БЛОХА

Ф. Блохом было доказано, что волновые функции, являющиеся решениями одноэлектронного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом, имеющим период решетки, представляют собой плоские волны, модулированные некоторой функцией с периодичностью решетки, т. е.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}. \quad (7.22)$$

Здесь $U_{\vec{k}}(\vec{r})$ некоторая периодическая функция с периодом решетки, зависящая от величины *волнового вектора* \vec{k} .

Запишем условия периодичности потенциальной энергии электрона в кристалле:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{n}), \quad (7.23)$$

где вектор \vec{n} :

$$\vec{n} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}. \quad (7.24)$$

В (7.24) \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} — векторы единичных трансляций; n_1 , n_2 , n_3 — произвольные числа. При смещении кристалла на вектор \vec{n} он совмещается сам с собой. Из условия трансляционной симметрии следует, что волновая функция электрона $\psi(\vec{r})$ отличается от волновой функции $\psi(\vec{r}+\vec{n})$ некоторым постоянным множителем, т. е.

$$\psi(\vec{r}+\vec{n}) = C \psi(\vec{r}). \quad (7.25)$$

Из условия нормировки следует, что

$$|C|^2 = 1 \quad (7.26)$$

Условию (7.26) можно удовлетворить, если положить

$$C = e^{i \vec{\kappa} \cdot \vec{n}}. \quad (7.27)$$

Действительно,

$$|C|^2 = |e^{i \vec{\kappa} \cdot \vec{n}}|^2 = |\cos \kappa n + i \sin \kappa n|^2 = \cos^2 \kappa n + \sin^2 \kappa n = 1.$$

В выражении (7.27) $\vec{\kappa}$ представляет собой волновой вектор, характеризующий квантовое состояние электрона в кристалле. Естественно, что показатель степени экспоненты должен быть безразмерной величиной. Поскольку \vec{n} имеет размерность длины, $\vec{\kappa}$ должен иметь размерность, обратную длине, т. е. см^{-1} .

Модуль вектора $\vec{\kappa}$ называется волновым числом. Его физический смысл — число длин волн, укладывающихся на отрезке 2π :

$$|\vec{\kappa}| = \kappa = 2\pi/\lambda. \quad (7.28)$$

С учетом (7.27) перепишем (7.25) в виде

$$\psi(\vec{r}+\vec{n}) = e^{i \vec{\kappa} \cdot \vec{n}} \psi(\vec{r}) \quad (7.29)$$

или

$$\psi(\vec{r}) = e^{-i \vec{\kappa} \cdot \vec{n}} \psi(\vec{r}+\vec{n}) = U_{\vec{\kappa}}(\vec{r}) e^{i \vec{\kappa} \cdot \vec{r}}. \quad (7.30)$$

Здесь через $U_{\vec{\kappa}}(\vec{r})$ обозначена функция

$$U_{\vec{\kappa}}(\vec{r}) = e^{-i \vec{\kappa} \cdot (\vec{r}+\vec{n})} \psi(\vec{r}+\vec{n}), \quad (7.31)$$

являющаяся периодической с периодом решетки. В силу (7.29) и (7.31) имеем

$$\begin{aligned} U_{\vec{\kappa}}(\vec{r}+\vec{n}') &= e^{-i \vec{\kappa} \cdot (\vec{r}+\vec{n}+\vec{n}')} \psi(\vec{r}+\vec{n}+\vec{n}') = \\ &= e^{-i \vec{\kappa} \cdot (\vec{r}+\vec{n}+\vec{n}')} e^{i \vec{\kappa} \cdot \vec{n}'} \psi(\vec{r}+\vec{n}) = e^{-i \vec{\kappa} \cdot (\vec{r}+\vec{n})} \psi(\vec{r}+\vec{n}) = U_{\vec{\kappa}}(\vec{r}). \end{aligned}$$

Таким образом, действительно, волновая функция электрона в кристалле представляет собой бегущую волну $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, модулированную периодической функцией $U_{\vec{k}}(\vec{r})$, имеющей период решетки и зависящей от волнового вектора \vec{k} . Функция $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, определяемая выражением (7.22), получила название *функции Блоха*. От волнового вектора \vec{k} зависит также и энергия электрона. Конкретный вид этой зависимости может быть найден при решении уравнения Шредингера:

$$\hat{H} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (7.32)$$

Нахождение зависимости $E(\vec{k})$ является одной из важнейших задач физики твердого тела.

7.5. СВОЙСТВА ВОЛНОВОГО ВЕКТОРА ЭЛЕКТРОНА В КРИСТАЛЛЕ. ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Введенный при обсуждении функций Блоха волновой вектор играет в задаче о движении электрона в периодическом поле кристалла такую же роль, какую играет волновой вектор в задаче о движении свободного электрона. Состояние свободно движущегося электрона характеризуется энергией E и импульсом \vec{p} . При этом

$$E = \frac{p^2}{2m}. \quad (7.33)$$

Этому электрону соответствует волна де Бройля с длиной

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (7.34)$$

где v — скорость электрона. Учитывая, что $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, перепишем (7.34) в виде

$$\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}, \quad (7.35)$$

где $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Видим, что волновой вектор пропорционален импульсу электрона.

Энергия свободного электрона связана с \vec{k} соотношением

$$E = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m}. \quad (7.36)$$

Если на электрон никакие силы не действуют, то его энергия остается постоянной ($E(\vec{k}) = \text{const}$). Это означает, что не меняется \vec{k} и остается постоянным импульс \vec{p} . По существу, это есть законы сохранения энергии и импульса.

На электрон, движущийся в кристалле, всегда действует периодическое поле решетки. Энергия этого взаимодействия является периодической функцией координат. Следовательно, энергия и импульс электрона в кристалле изменяются со временем под действием этого поля, т. е. не сохраняются.

Однако, пользуясь понятием волнового вектора \vec{k} , введенного для электрона в кристалле, т. е. входящего в функцию Блоха (7.22), можно ввести характеристику, аналогичную импульсу, но сохраняющуюся во времени:

$$\vec{P} = \hbar \vec{k}. \quad (7.37)$$

Чтобы подчеркнуть сходство и одновременно отметить отличие фигурирующей в (7.37) величины $\hbar \vec{k}$ от истинного импульса, эту величину называют квазиимпульсом электрона.

Если какая-либо физическая величина сохраняется, то оператор этой величины коммутирует с оператором Гамильтона. Таким образом, квазиимпульсу \vec{P} должен соответствовать некоторый оператор \hat{P} , коммутирующий с гамильтонианом кристаллической решетки:

$$\hat{P} \hat{H} - \hat{H} \hat{P} = 0. \quad (7.38)$$

Следовательно, можно утверждать, что при движении электрона в периодическом поле решетки собственные функции опера-

торов \hat{P} и \hat{H} должны быть одинаковы, а между их собственными значениями должна быть определенная функциональная связь:

$$E = E(\vec{P}). \quad (7.39)$$

Это означает, что энергия электрона должна быть функцией квазиимпульса.

Ясно, что оператор \hat{P} не может иметь вид обычного оператора импульса $\hat{p} = -i \hbar \nabla$, поскольку он не коммутирует с гамильтонианом решетки $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r)$:

$$\frac{d\hat{p}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}\hat{H} - \hat{H}\hat{p}] = \frac{1}{i\hbar} \left[i\hbar \nabla \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) i\hbar \nabla \right] = -(\nabla V). \quad (7.40)$$

С другой стороны, ясно и то, что между оператором квазиимпульса \hat{P} и оператором импульса должна быть связь. Предположим, что потенциальная энергия решетки становится некоторой константой, т. е. $\nabla V \rightarrow 0$. В этом случае квазиимпульс тождественно переходит в импульс.

Представим оператор квазиимпульса в виде

$$\hat{P} = -i\hbar \nabla + i\hbar \vec{g}(\mathbf{r}), \quad (7.41)$$

где $\vec{g}(\mathbf{r})$ — некоторый оператор, обеспечивающий коммутацию \hat{H} и \hat{P} . Очевидно, что $\vec{g}(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ при $\nabla V \rightarrow 0$.

Для отыскания оператора $\vec{g}(\mathbf{r})$ запишем уравнение:

$$\hat{P} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = P \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (7.42)$$

в которое подставим \hat{P} в виде (7.41), а волновую функцию в виде функции Блоха.

$$\begin{aligned} \hat{P} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= -i\hbar i\mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (-i\hbar \nabla U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + i\hbar \vec{g} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})) = \\ &= \hbar \mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + i\hbar [g - \nabla \ln U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = P \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (7.43)$$

Отсюда можно записать:

$$P = \hbar \mathbf{k}; \quad \vec{g} \equiv (\nabla \ln U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})). \quad (7.44)$$

Если $\nabla V(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, то $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в функции Блоха (7.22) будет

стремиться к некоторой константе. При этом $\vec{g} \rightarrow 0$ и квазиимпульс тождественно обращается в обычный импульс.

Обратим теперь внимание на то, что волновой вектор электрона в кристалле, в отличие от волнового вектора свободного электрона, неоднозначен. Чтобы показать это, рассмотрим трансляционное условие (7.29), накладываемое на волновую функцию электрона, движущегося в периодическом поле решетки:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} \psi(\mathbf{r}).$$

Это условие не нарушится, если волновой вектор \vec{k} заменить на вектор $\vec{k} + 2\pi\vec{H}$, где $\vec{H} = \vec{h}a^* + \vec{h}b^* + \vec{h}c^*$ — вектор обратной решетки. Действительно,

$$e^{i(\vec{k} + 2\pi\vec{H})\vec{r}_n} = e^{i\vec{k}\vec{r}_n} e^{i2\pi(\vec{H}\vec{r}_n)} = e^{i\vec{k}\vec{r}_n}, \quad (7.45)$$

в силу того, что $(\vec{H}\vec{r}_n) = m$ и $e^{i2\pi m} = 1$. Таким образом, мы приходим к выводу, что состояния, характеризуемые волновым вектором \vec{k} и волновым вектором $\vec{k} + 2\pi\vec{H}$, физически эквивалентны. Следовательно, энергия электронов, находящихся в этих двух состояниях, одинакова. Другими словами, и волновая функция, и энергия электрона в кристалле являются периодическими функциями волнового вектора \vec{k} с периодом $2\pi\vec{H}$ (или квазиимпульса \vec{P} с периодом $2\pi\hbar\vec{H}$).

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + 2\pi\vec{H}), \quad (7.46)$$

$$E(\vec{P}) = E(\vec{P} + 2\pi\hbar\vec{H}). \quad (7.47)$$

Если в \vec{k} -пространстве (или в \vec{P} -пространстве) построить обратную решетку, растянутую в 2π раз, т. е. решетку с векторами $2\pi\vec{a}^*$, $2\pi\vec{b}^*$, $2\pi\vec{c}^*$ (или $2\pi\hbar\vec{a}^*$, $2\pi\hbar\vec{b}^*$, $2\pi\hbar\vec{c}^*$), то все \vec{k} (или \vec{P})-пространство можно разделить на области, в которых имеются физически эквивалентные состояния. Эти области называются *зонами Бриллюэна*. Многогранник минимального объема, построенный вокруг начала координат в \vec{k} (или \vec{P})-пространстве, содержащий все возможные различные состояния, называется *первой*, или *основной*, *зоной Бриллюэна*.

С помощью векторов обратной решетки любую точку \vec{k} (или \vec{P})-пространства можно перевести в первую зону Бриллюэна.

Первая зона Бриллюэна представляет собой элементарную ячейку Вигнера — Зейтца для обратной решетки, растянутой в 2π раз. Для определения вида первой зоны Бриллюэна нужно построить обратную решетку с параметрами ячейки $2\pi\vec{a}^*$, $2\pi\vec{b}^*$, $2\pi\vec{c}^*$ и построить в ней ячейку Вигнера — Зейтца, пользуясь правилами, описанными в главе 1.

Вторая зона Бриллюэна строится аналогичным образом. В обратной решетке, параметры которой увеличены в 2π раз, выбранный при построении первой зоны Бриллюэна за начало отсчета узел соединяют прямыми линиями с ближайшими эк-

вивалентными узлами, но уже лежащими на поверхности второй координационной сферы. Затем, как и при построении первой зоны, строят плоскости, перпендикулярные этим прямым и проходящие через их середину. В результате получают вторую зону Бриллюэна в виде замкнутого многогранника. Третья и последующие зоны строятся таким же образом, используя ближайшие эквивалентные узлы обратной решетки, лежащие на третьей, четвертой и т. д. координационных сферах.

Рассмотрим в качестве примера простую кубическую решетку с параметром ячейки, равным a . В главе 1 было показано, что для нее обратная решетка также будет простой кубической, причем $a^* = \frac{1}{a}$. Ячейка Вигнера — Зейтца в k -пространстве, т. е. первая зона Бриллюэна, представляет собой в этом случае куб объемом $8\pi^3/a^3$. Действительно, куб, построенный на 3-х взаимно перпендикулярных векторах длиной $2\pi/a$, содержит все неэквивалентные точки, поскольку они не могут быть получены одна из другой с помощью какого-либо вектора \vec{H} . Все точки, лежащие вне этого куба, можно получить из точек, расположенных внутри куба. Для построения первой зоны Бриллюэна нужно сместить все точки на вектор $(-\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a})$. При этом центр куба совместится с началом отсчета $\vec{k}=0$. Таким образом, все неэквивалентные значения компонентов вектора \vec{k} лежат в интервалах:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq \frac{\pi}{a}; \quad -\frac{\pi}{a} \leq k_y \leq \frac{\pi}{a}; \quad -\frac{\pi}{a} \leq k_z \leq \frac{\pi}{a}. \quad (7.48)$$

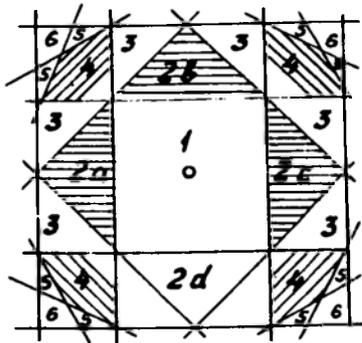


Рис. 7.2. Зоны Бриллюэна для простой кубической решетки:

1 — первая; 2 — вторая, 3 — третья зона Бриллюэна

На рис. 7.2 для простой кубической решетки построены несколько зон Бриллюэна.

Первые зоны Бриллюэна для простой кубической, ОЦК и ГЦК решеток показаны на рис. 7.3. Эквивалентность физических состояний, принадлежащих различным зонам Бриллюэна, позволяет при движении электрона в k -пространстве рассматривать его траекторию только в пределах первой зоны Бриллюэна.

Любой реальный кристалл является ограниченным. Эта ограниченность приводит к тому,

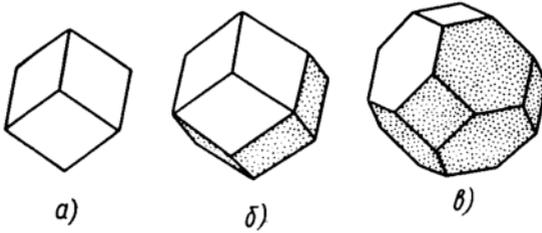


Рис. 7.3. Первая зона Бриллюэна для простой кубической (а), ОЦК (б) и ГЦК (в) решеток

что волновой вектор электрона в кристалле может принимать только дискретный ряд значений. Для того чтобы подсчитать число допустимых значений \vec{k} в зоне Бриллюэна, необходимо учесть граничные условия. Аналогично тому, как это было сделано в главе 5, при расчете числа собственных колебаний одномерной цепочки атомов, воспользуемся циклическими граничными условиями Борна — Кармана.

Предположим, что кристалл имеет форму параллелепипеда с размерами по осям x , y и z , соответственно, L_x , L_y , L_z . Пусть решетка простая кубическая с параметром a . Тогда

$$L_x = N_x a; \quad L_y = N_y a; \quad L_z = N_z a, \quad (7.49)$$

где через N_x , N_y , N_z обозначено число атомов, располагающихся на ребрах L_x , L_y , L_z , соответственно. Потребуем, чтобы волновая функция удовлетворяла условиям Борна—Кармана:

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L_x, y + L_y, z + L_z). \quad (7.50)$$

Учитывая, что волновая функция электрона в кристалле имеет вид функции Блоха, условие (7.50) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} & \psi_{\vec{k}}(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = \\ & = e^{i[\pi_x(x + L_x) + \pi_y(y + L_y) + \pi_z(z + L_z)]} \times U_{\vec{k}}(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = \\ & = U_{\vec{k}}(x, y, z) e^{i[\pi_x L_x + \pi_y L_y + \pi_z L_z]} \cdot e^{i \vec{k} \vec{r}} = \psi_{\vec{k}}(x, y, z). \end{aligned} \quad (7.51)$$

Здесь учтено, что условие $U_{\vec{k}}(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = U_{\vec{k}}(x, y, z)$ выполняется вследствие периодичности функции $U_{\vec{k}}(\vec{r})$. Очевидно, что L_x , L_y , L_z содержат целое число периодов решетки. Таким образом, для выполнения условия (7.51) необходимо принять

$$e^{i(\pi_x L_x + \pi_y L_y + \pi_z L_z)} \equiv 1 \quad (7.52)$$

или

$$e^{i\kappa_x L_x} = e^{i\kappa_y L_y} = e^{i\kappa_z L_z} = 1. \quad (7.53)$$

Последнее равенство выполняется, если

$$\kappa_x L_x = 2\pi n_1; \quad \kappa_y L_y = 2\pi n_2; \quad \kappa_z L_z = 2\pi n_3, \quad (7.54)$$

где n_1, n_2, n_3 — любые целые числа $(0, \pm 1, \pm 2, \dots)$. Отсюда получаем разрешенные значения компонентов волнового вектора:

$$\kappa_x = \frac{2\pi}{L_x} n_1; \quad \kappa_y = \frac{2\pi}{L_y} n_2; \quad \kappa_z = \frac{2\pi}{L_z} n_3. \quad (7.55)$$

Таким образом, действительно, волновой вектор электрона изменяется не непрерывно, а дискретно. В силу связи между \vec{k} и энергией $E = E(\vec{k})$ последняя тоже оказывается квантованной. Перепишем (7.55) с учетом (7.49):

$$\kappa_x = \frac{2\pi}{a} \frac{n_1}{N_x}; \quad \kappa_y = \frac{2\pi}{a} \frac{n_2}{N_y}; \quad \kappa_z = \frac{2\pi}{a} \frac{n_3}{N_z}$$

или

$$\kappa_i = \frac{2\pi}{a} \frac{n_i}{N_i} = 2\pi a^* \frac{n_i}{N_i}. \quad (7.56)$$

Учитывая, что состояния с волновыми векторами \vec{k} и $\vec{k} + 2\pi \vec{N}$ эквивалентны, мы можем рассматривать не бесконечный ряд значений n_i , а ограничить его условием:

$$\kappa_i = 2\pi a^*; \quad n_i = N_i.$$

Нижнее значение $n_i = 0$.

Таким образом, число разрешенных значений компонентов вектора \vec{k} , заключенных в интервалах $-\frac{\pi}{a} \leq \kappa_x \leq \frac{\pi}{a}$, $-\frac{\pi}{a} \leq \kappa_y \leq \frac{\pi}{a}$, $-\frac{\pi}{a} \leq \kappa_z \leq \frac{\pi}{a}$, составляет для κ_x — N_x , для κ_y — N_y , для κ_z — N_z . Всего в зоне Бриллюэна имеется

$$N = N_x N_y N_z = \frac{L_x L_y L_z}{a^3} \quad (7.57)$$

разрешенных состояний. Из (7.57) видно, что N равно числу элементарных ячеек в кристалле. Для кристалла достаточно больших размеров эта дискретность волнового вектора \vec{k} в ряде случаев несущественна и поэтому часто \vec{k} считают квазинепрерывным. Действительно, если $a = 4 \cdot 10^{-8}$ см, т. е. $a^3 = 64 \cdot 10^{-24}$ см³, то для кристалла объемом 1 см³ имеем

$$N = \frac{V}{a^3} = \frac{1}{64 \cdot 10^{-24}} \approx 10^{22}.$$

Итак, для полного описания всей совокупности состояний электрона в кристалле достаточно рассматривать только область значений \vec{k} , ограниченную первой зоной Бриллюэна. Тем не менее, иногда полезно считать, что волновой вектор может изменяться по всему \vec{k} -пространству. Поскольку для любых двух значений \vec{k} , отличающихся на вектор $2\pi\vec{H}$, все волновые функции и уровни энергии одинаковы, энергетическим уровням можно приписать индексы n так, чтобы при заданном n собственные функции и собственные значения уравнения Шредингера были периодическими функциями вектора \vec{k} в обратной решетке:

$$\psi_{n, \vec{k} + 2\pi\vec{H}}(\vec{r}) = \psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}), \quad (7.58)$$

$$E_{n, \vec{k} + 2\pi\vec{H}} = E_{n, \vec{k}}.$$

Совокупность всех энергетических уровней электрона, описываемых функциями $E_{n, \vec{k}}$ (или $E_n(\vec{k})$) при фиксированном значении n , называют энергетической зоной. Так как каждая функция $E_n(\vec{k})$ периодична и квазинепрерывна, у нее существует верхний и нижний пределы. Все уровни энергии данной энергетической зоны заключены в интервале между этими двумя пределами. При ширине зоны ~ 1 эВ среднее расстояние между энергетическими уровнями составляет $\sim 10^{-22}$ эВ, т. е. много меньше $k_B T$. Именно этот факт и позволяет в ряде случаев не учитывать дискретность $E_n(\vec{k})$ в пределах зоны.

Поскольку каждому разрешенному значению \vec{k} соответствует разрешенный уровень энергии и на каждом уровне в силу принципа Паули может располагаться два электрона с противоположно направленными спинами, число электронов в разрешенной зоне не может быть больше, чем $2N$.

7.6. ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ

При обсуждении свойств свободных электронов в металле (гл. 6) было введено понятие *поверхности Ферми*, как поверхности постоянной энергии E_F в \vec{k} -пространстве. Поверхность Ферми отделяет незаполненные состояния от заполненных при $T=0$ К и для системы из N свободных электронов является сферической. Радиус k_F сферы Ферми, как следует из (6.57), определяется электронной плотностью $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$.

Выше мы показали, что учет взаимодействия электронов с периодическим полем кристаллической решетки приводит к тому, что электрон описывается уже не плоской волной, а функцией Блоха. Так же как и свободные электроны, блоховские электроны заполняют в соответствии с принципом Паули разрешенные энергетические уровни или разрешенные состояния в \vec{k} -пространстве. В отличие от свободных электронов энергетические уровни задаются теперь квантовыми числами n и k , а зависимость $E_n(\vec{k})$ уже не определяется таким простым выражением, как (6.54) для свободных электронов. После заполнения низших уровней может оказаться, что некоторые зоны заполнены полностью, а все остальные — пусты. При этом между вершиной самой последней заполненной зоны и дном самой низкой пустой зоны имеется энергетическая щель, называемая также запрещенной зоной. Ниже мы увидим, что такие твердые тела представляют собой диэлектрики или полупроводники (в зависимости от ширины запрещенной зоны).

Возможен также и другой характер заполнения. Некоторые энергетические зоны могут быть заполнены частично. В этом случае энергия последнего заполненного уровня, т. е. энергия Ферми, лежит внутри области разрешенных энергий одной или более зон. В \vec{k} -пространстве каждой частично заполненной зоне соответствует поверхность, отделяющая занятые состояния от незанятых. Все вместе эти поверхности называются поверхностью Ферми. Таким образом, поверхность Ферми для блоховских электронов может иметь значительно более сложную форму, чем сфера Ферми для свободных электронов. Части поверхности Ферми, соответствующие отдельным частично заполненным зонам, называются *полостями поверхности Ферми*. Твердое тело, у которого существует поверхность Ферми, представляет собой металл.

Напомним, что волновой вектор \vec{k} свободного электрона однозначен и может принимать все значения в \vec{k} -пространстве, удовлетворяющие периодическим граничным условиям Борна—Кармана. Волновой вектор \vec{k} блоховского электрона неоднозначен, так что состояния, характеризуемые вектором \vec{k} и $\vec{k} + 2\pi\vec{N}$, физически эквивалентны. Эта эквивалентность состояний в различных зонах Бриллюэна, как отмечалось выше, позволяет при движении блоховского электрона в \vec{k} -пространстве рассматривать его траекторию только в пределах первой зоны Бриллюэна.

Приближенно можно построить поверхность Ферми, исходя

из поверхности Ферми для свободных электронов. Вначале построим в \vec{k} -пространстве поверхность Ферми для свободных электронов — сферу Ферми с радиусом $\vec{k} = (3\pi^2 n)^{1/3}$ и с центром в точке $\vec{k} = 0$. Затем вокруг этой точки построим первую, вторую, третью и т. д. зоны Бриллюэна. На рис. 7.4 такое построение выполнено для двумерной квадратной решетки. Видим, что в данном конкретном случае первая зона Бриллюэна полностью лежит внутри сферы Ферми. Сфера пересекает границы второй, третьей и четвертой зон и не простирается дальше четвертой зоны Бриллюэна. Таким образом, поверхность Ферми в данном случае изображается расчлененной границами зон Бриллюэна сферой. Части поверхности Ферми, относящиеся даже к одной и той же зоне, оказываются отделенными друг от друга. Такое представление не очень удобно. Поэтому часто поверхность Ферми строят по схеме приведенных зон. Для этого части расчлененной сферы из второй (а также третьей, четвертой и т. д.) зоны Бриллюэна переносят, используя трансляции на вектор $2\pi\vec{H}$ в первую зону Бриллюэна. Результат такого переноса из второй и третьей зон в первую зону Бриллюэна, по исходным данным рис. 7.4, представлен на рис. 7.5.

При таком построении дополнительно необходимо учесть, что участки поверхности Ферми, относящиеся ко второй, третьей и т. д. зонам Бриллюэна, под влиянием внутрискристаллического поля испытывают изменения, т. е. представляют собой части деформированной сферы. В результате описанного построения по схеме приведенных зон часто получают очень сложные фигуры. На рис. 7.6 в качестве примера изображена поверхность Ферми алюминия.

Наиболее простой вид имеет поверхность Ферми для щелочных металлов. Эти металлы имеют почти сферическую поверхности Ферми, целиком лежащие внутри одной зоны Бриллюэна. В щелочных металлах каждый атом отдает в общее пользование по одному электрону. Остальные электроны находятся в связанном состоянии на атомных остатках (ионах), расположенных в узлах кристаллической решетки. Выше уже отмечалось,

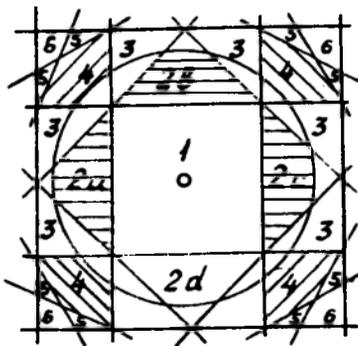


Рис. 7.4. Зоны Бриллюэна для двумерной квадратной решетки. Окружность представляет собой поверхность Ферми для некоторого частного значения концентрации электронов

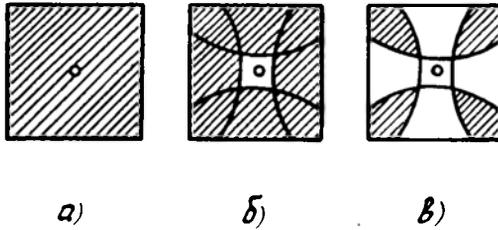


Рис. 7.5. Поверхность Ферми, показанная на рис. 7.4, в схеме приведенных зон. Заштрихованные участки изображают занятые электронами состояния: *а* — первая, *б* — вторая, *в* — третья зоны

что радиус сферы Ферми свободных электронов определяется только концентрацией электронов (см формулу 6.57). В свою очередь, концентрация электронов в одновалентном щелочном металле с ОЦК структурой $n = \frac{2}{a^3}$, где a — длина стороны элементарной кубической ячейки (в ОЦК решетке приходится по два атома на ячейку). Таким образом,

$$\frac{\kappa_F}{3\pi^2} = n = \frac{2}{a^3}. \quad (7.59)$$

Поскольку зоны Бриллюэна строятся в пространстве обратной решетки, растянутой в 2π раз, удобно выразить радиус сферы Ферми κ_F в единицах $2\pi/a$

$$\kappa_F = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot \frac{2\pi}{a} \approx 0,62 \frac{2\pi}{a} \quad (7.60)$$

и сравнить его с кратчайшим расстоянием от центра зоны Бриллюэна до ее граней. Такое расстояние для ОЦК решетки равно $\approx 0,7 \frac{2\pi}{a}$, т. е. больше, чем κ_F . Это значит, что сфера

Ферми целиком располагается в пределах одной зоны Бриллюэна. Благодаря этому свойства электронного газа в щелочных металлах хорошо описываются в рамках модели свободных электронов Зоммерфельда.

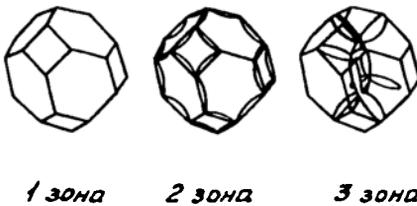


Рис. 7.6. Поверхность Ферми алюминия

В настоящее время хорошо разработан ряд

экспериментальных методов исследования поверхности Ферми. Эти методы используют такие явления, как аномальный скин-эффект, циклотронный резонанс, эффект де Гааза-ван Альфена, распространение в металле ультразвуковой волны при наличии магнитного поля и др.

7.7. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ. МОДЕЛЬ КРОНИГА—ПЕННИ

Для нахождения энергетического спектра электронов в кристалле необходимо решить одноэлектронное уравнение Шредингера (7.21) с периодическим потенциалом решетки $V(\vec{r})$. Собственные функции $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ и собственные значения $E_{\vec{k}}(\vec{r})$ этого уравнения в значительной мере зависят от вида периодического потенциала. В то же время, как отмечалось выше, точный вид $V(\vec{r})$ определить практически невозможно. В этих условиях для нахождения решения уравнения Шредингера приходится применять различные приближенные методы, делая определенные предположения относительно вида функции $V(\vec{r})$.

По способу определения потенциала $V(\vec{r})$, лежащего в основе всех методов расчета энергетического спектра, эти методы можно разделить на три группы:

1) самосогласованные расчеты, в которых в качестве параметров используются только атомные константы. Одним из таких методов является *метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ)*;

2) эмпирические методы, в которых для наилучшего согласования теории и эксперимента при расчете используются экспериментальные данные. К этим методам относятся *различные интерполяционные схемы и метод псевдопотенциала*;

3) методы, в основе которых лежит выбор потенциала некоторого специального вида. Сюда относятся *методы функций Грина и присоединенных плоских волн (ППВ)*, а также *метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО)*.

Отметим, что с помощью указанных методов не удастся провести весь расчет аналитиче-

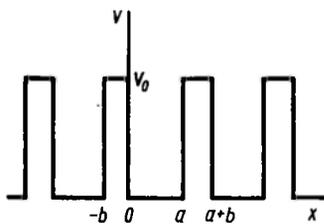


Рис. 7.7. Зависимость потенциальной энергии электрона от межатомного расстояния в модели Кронига—Пенни

ски. Для получения зависимостей $E(\vec{k})$ приходится использовать быстродействующие ЭВМ.

Некоторые характерные особенности энергетического спектра можно узнать, рассматривая простую одномерную модель периодического потенциала, предложенную Кронигом и Пенни. Зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния для одномерной решетки в модели Кронига—Пенни показана на рис. 7.7. Здесь прямоугольные потенциальные ямы шириной a чередуются с прямоугольными барьерами шириной b . Период такой решетки равен $c=a+b$. Таким образом, потенциальная энергия представляет собой функцию

$$V(x)=0; \quad nc < x < nc+a; \quad (7.61)$$

$$V(x)=V_0; \quad nc+a < x < (n+1)c.$$

Здесь n — любое число $(0, \pm 1, \pm 2, \dots)$.

Запишем одноэлектронное уравнение Шредингера для одномерного случая:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi. \quad (7.62)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде функции Блоха:

$$\psi(x) = U(x)e^{ikx}, \quad (7.63)$$

где $U(x)$ — периодическая функция с периодом решетки, т. е.

$$U(x) = U(x+c) = U(x+2c) = \dots$$

Найдем уравнение, которому должна удовлетворять функция $U(x)$. Подставляя (7.63) в (7.62), получим для области $0 \leq x \leq \leq a$ (а также для любой ямы):

$$\frac{d^2 U}{dx^2} + 2i\kappa \frac{dU}{dx} + (\alpha^2 - \kappa^2)U = 0 \quad (7.64)$$

и для области $a \leq x \leq a+b$ (или любого другого потенциально-го барьера):

$$\frac{d^2 U}{dx^2} + 2i\kappa \frac{dU}{dx} - (\beta^2 + \kappa^2)U = 0. \quad (7.65)$$

Здесь через α и β обозначено

$$\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}; \quad (7.66)$$

$$\beta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}. \quad (7.67)$$

Решения уравнений (7.64) и (7.65) имеют вид

$$U_1 = A e^{i(\alpha - \kappa)x} + B e^{-i(\alpha + \kappa)x}, \quad 0 \leq x \leq a; \quad (7.68)$$

$$U_2 = C e^{(\beta - i\kappa)x} + D e^{-(\beta + i\kappa)x}, \quad a \leq x \leq a+b. \quad (7.69)$$

Последние выражения содержат четыре неизвестных: A , B , C и D . Их можно исключить, пользуясь условиями непрерывности функции $\psi(x)$ и ее первой производной $\frac{d\psi}{dx}$ (или U и $\frac{dU}{dx}$). Требование непрерывности означает, что

$$\frac{dU_1}{dx} = \frac{dU_2}{dx} \quad \text{при } x = \begin{cases} n(a+b) \\ a+n(a+b) \end{cases} \quad U_1=U_2, \quad (7.70)$$

Записывая (7.70) с учетом (7.68) и (7.69), получим систему четырех линейных однородных уравнений с четырьмя неизвестными A , B , C и D . Условием существования нетривиального решения системы является равенство нулю детерминанта, составленного из коэффициентов при неизвестных. Это приводит к уравнению

$$\cos \kappa(a+b) - \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}(\beta b) \sin(\alpha a) - \operatorname{ch}(\beta b) \cos(\alpha a) = 0, \quad (7.71)$$

связывающему величины α и β , содержащие собственные значения энергии электрона E с волновым вектором \vec{k} . Таким образом, равенство (7.71) можно рассматривать как соотношение между E и \vec{k} .

Решить уравнение (7.71) очень сложно. Поэтому вводят дополнительные упрощающие предположения. Следуя Кронигу и Пенни, рассмотрим высокие тонкие барьеры. Пусть $b \rightarrow 0$, а $V_0 \rightarrow \infty$, но так, чтобы произведение ширины барьера на высоту $b \cdot V_0$ оставалось конечным. Это означает, что $\beta^2 b$ конечно, но $\beta b \rightarrow 0$. При $b \rightarrow 0$ $\operatorname{ch} \beta b \rightarrow 1$, $\operatorname{sh} \beta b \rightarrow \beta b$. Таким образом, вместо (7.71) запишем

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \beta b \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos \kappa a \quad (7.72)$$

или

$$\frac{\beta^2 a b}{2} \cdot \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos \kappa a. \quad (7.73)$$

Обозначим

$$\lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty}} \frac{\beta^2 a b}{2} = P. \quad (7.74)$$

Заметим, что P в (7.74) — это не квазимпульс. Параметр P представляет собой меру эффективной площади каждого барьера. Он характеризует степень прозрачности барьера для элект-

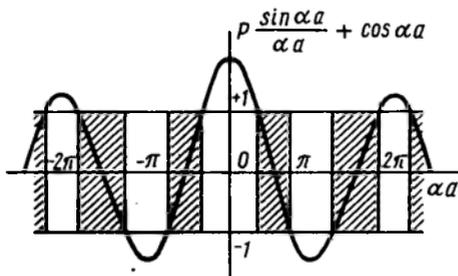


Рис. 7.8. Зависимость левой части уравнения (7.75) от αa . Интервалы допустимых значений αa заштрихованы

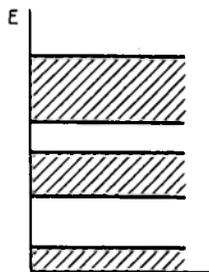


Рис. 7.9. Энергетический спектр электрона в кристалле. Разрешенные зоны заштрихованы, запрещенные—не заштрихованы

рона, или, другими словами, степень связанности электрона в потенциальной яме. С учетом этого

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos \kappa a. \quad (7.75)$$

Прежде чем находить решение уравнения (7.75), обратим внимание на следующее обстоятельство. Поскольку $\cos \alpha a$ — функция четная, замена κ на $-\kappa$ не меняет уравнения (7.75). Это означает, что энергия электрона также является четной функцией κ , т. е.

$$E(-\kappa) = E(\kappa). \quad (7.76)$$

На рис. 7.8 изображена зависимость левой части уравнения (7.75) от параметра αa . Поскольку $\cos \alpha a$, стоящий в правой части уравнения (7.75), может принимать значения только в интервале от $+1$ до -1 , то допустимыми значениями αa будут такие, для которых левая часть уравнения не выходит из указанных пределов. На рис. 7.8 интервалы разрешенных значений αa заштрихованы. Ширина этих интервалов зависит от параметра P . Чем меньше P , тем они шире. Кроме того, их ширина зависит и от αa . При любом фиксированном значении P эти интервалы расширяются с увеличением αa . В силу соотношения (7.66) между α и энергией электрона E сказанное относится и к энергии. Таким образом, энергия электрона в кристалле не может принимать любого значения. Есть зоны разрешенных энергий и зоны запрещенных энергий. Чередование разрешенных и запрещенных зон иллюстрируется рис. 7.9.

Рассмотрим, как изменяется энергетический спектр в двух предельных случаях $P \rightarrow 0$ и $P \rightarrow \infty$. Случай $P \rightarrow 0$ соответст-

вует условию $V_0 \rightarrow 0$, т. е. почти свободному электрону (*приближение слабой связи*). Из (7.75) получаем $\alpha a = \kappa a$, т. е. $\alpha = \kappa$ и на основании (7.66)

$$E = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}.$$

Как и следовало ожидать, последнее выражение совпадает с зависимостью $E(\kappa)$ для свободного электрона (7.36). Поскольку на κ в этом случае никаких ограничений не накладывается, кривая $E(\kappa)$ представляет собой непрерывную параболу.

В другом предельном случае $P \rightarrow \infty$ в силу того, что $V_0 \rightarrow \infty$. Это означает, что электрон локализован в бесконечно глубокой яме, т. е. сильно связан (*приближение сильной связи*). При $P \rightarrow \infty$ из уравнения (7.75) находим, что

$$\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} = 0, \quad \text{т. е. } \alpha a = \pi M, \quad (7.77)$$

где $M = \pm 1, \pm 2, \dots$, а из (7.65)

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} M^2. \quad (7.78)$$

Таким образом, при $P \rightarrow \infty$ система энергетических зон вырождается в дискретные уровни.

Попытаемся теперь найти явный вид закона дисперсии $E(\kappa)$ для электрона, движущегося в периодическом поле решетки. Для этого надо решить относительно E уравнение (7.75). Это можно сделать только приближенно. Допустим, что $P \gg 1$. Это соответствует приближению сильной связи. Для больших P , согласно (7.77), можно записать

$$\alpha a = \pi M + \Delta(\alpha a), \quad (7.79)$$

где

$$\Delta(\alpha a) \ll \alpha a.$$

Разлагая левую часть уравнения (7.75) в ряд и ограничиваясь линейными относительно $\Delta(\alpha a)$ членами, получим

$$(-1)^M \left[1 + \Delta(\alpha a) \frac{P}{\pi M} \right] = \cos \kappa a$$

или

$$\Delta(\alpha a) = \frac{\pi M}{P} [(-1)^M \cos \kappa a - 1]. \quad (7.80)$$

Подставляя (7.80) в (7.79), находим

$$\alpha a = \pi M \left[1 - \frac{1}{P} + (-1)^M \frac{\cos \kappa a}{P} \right]. \quad (7.81)$$

Учитывая связь между α и энергией электрона E (7.66) и ограничиваясь линейными относительно $\frac{1}{P}$ членами при возведении (7.81) в квадрат, получим выражение, связывающее E и κ :

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2 m a^2} \left[1 - \frac{2}{P} + (-1)^M \frac{2 \cos \kappa a}{P} \right] \quad (7.82)$$

или

$$E = E_{0M} - C_M + (-1)^M A_M \cos \kappa a. \quad (7.83)$$

Здесь обозначено

$$E_{0M} = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2 m a^2}; \quad C_M = \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{m a^2 P};$$

A_M — коэффициент перед $(-1)^M \cos \kappa a$, в общем случае не равный C_M .

Первый член в (7.83) представляет собой энергию M -го энергетического уровня электрона в изолированной бесконечно глубокой потенциальной яме, определяемую формулой (7.78). Вторым и третьим членами связаны с действием периодического поля решетки.

Видно, что в периодическом поле решетки энергетические уровни опускаются на величину C_M (перед C_M стоит знак « \rightarrow !»). Это свидетельствует о том, что объединение атомов в цепочку энергетически выгодно. Третий член в (7.83) определяет зонный характер энергетического спектра, поскольку $\cos \kappa a$ ограничивает пределы его изменения. На рис. 7.10 показана зависимость $E(\kappa)$ для электрона, находящегося в одномерной решетке. Здесь наглядно видно, что для всех κ , отличающихся на $\frac{2\pi}{a}n$, энергия одна и та же. Интервал значений

κ от $-\frac{\pi}{a}$ до $\frac{\pi}{a}$ представляет собой первую зону Бриллюэна,

два отрезка от $-\frac{2\pi}{a}$ до $-\frac{\pi}{a}$ и от $\frac{\pi}{a}$ до $\frac{2\pi}{a}$ — вторую зону

Бриллюэна и т. д. Все возможные значения энергии в каждой энергетической зоне можно получить путем изменения κ в пределах первой зоны Бриллюэна. Поэтому зависимость $E(\kappa)$ часто строят только для первой зоны Бриллюэна. Все остальные значения E могут быть приведены в эту зону. Такой способ изображения $E(\kappa)$, иллюстрируемый рисунком 7.11, получил название *схемы приведенных зон*. В отличие от него зависимость, показанная на рис. 7.10, называется *периодической зонной схемой*. Кроме этих двух способов изображения энергетических зон используется еще один способ, получивший название

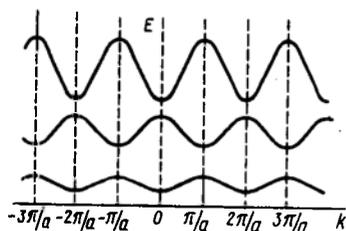


Рис. 7.10. Зависимость $E(k)$ для электрона в одномерной решетке. Показаны три первые энергетические зоны

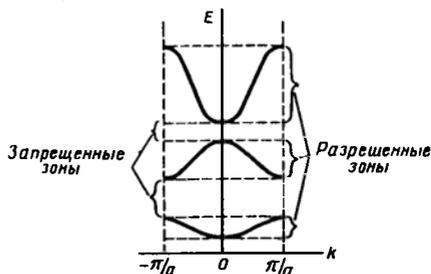


Рис. 7.11. Зависимость $E(k)$ в представлении приведенных зон

расширенной зонной схеме. Здесь различные энергетические зоны размещаются в k -пространстве в различных зонах Бриллюэна (рис. 7.12). На рис. 7.12 показана также параболическая зависимость $E(k)$ для свободного электрона. Начало отсчета энергии обеих зависимостей совмещено.

Из рис. 7.10 хорошо видно, что в каждой нечетной энергетической зоне, т. е. в каждой зоне, определяемой числами $M=1, 3, 5, \dots$, имеется один минимум энергии в центре зоны Бриллюэна и два эквивалентных максимума на краях зоны Бриллюэна. В четных энергетических зонах в центре каждой зоны Бриллюэна, наоборот, имеется максимум энергии, а на границах — минимумы.

Разрывы в энергетическом спектре электрона, как мы видим, появляются при достижении волновым вектором k значений $\frac{n\pi}{a}$, т. е. на границах зон Бриллюэна. Какова физическая природа этих разрывов? Выразим волновой вектор через длину

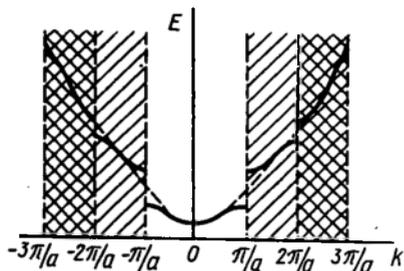


Рис. 7.12. Изображение энергетических зон линейной цепочки атомов в расширенной зонной схеме

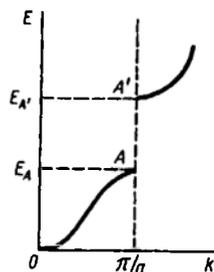


Рис. 7.13. Разрыв энергии электрона при $k = \pi/a$

волны электрона $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$ и запишем условие, при котором функция $E(\kappa)$ терпит разрыв:

$$\kappa = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{n\pi}{a} \quad \text{или} \quad n\lambda = 2a. \quad (7.84)$$

Последнее выражение представляет собой условие Вульфа—Брэгга (1.22) для электронной волны, падающей на решетку перпендикулярно атомным плоскостям. При выполнении этого условия функция Блоха представляет уже не бегущую, а стоячую волну, т. к. электрон с таким волновым вектором при его движении (в реальном пространстве) испытывает брэгговское отражение. Падающая и отраженная волна может складываться двумя способами, образуя симметричную и антисимметричную комбинации:

$$\psi_1(x) = U(x) [e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x}] = 2U(x) \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right), \quad (7.85)$$

$$\psi_2(x) = U(x) [e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x}] = 2iU(x) \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right). \quad (7.86)$$

Выражения (7.85) и (7.86) записаны для $\kappa = \pm \frac{\pi}{a}$. Волновая

функция ψ_1 не изменяется при замене x на $-x$, а ψ_2 меняет знак. Функция ψ_2 является мнимой. Однако в этом нет ничего страшного, т. к. плотность электрического заряда, связанная с волновой функцией соотношением $-e|\psi|^2$, в этом случае, так же как и для ψ_1 , представляет собой вещественную отрицательную величину.

Волновым функциям ψ_1 и ψ_2 соответствуют разные энергии. Решению ψ_1 отвечает меньшая энергия, которая соответствует верхней границе первой зоны (точка A на рис. 7.13), а решению ψ_2 — энергия, соответствующая нижней границе второй зоны (т. A'). При $\kappa < \frac{\pi}{a}$ электрон обладает энергиями меньше,

чем E_A , а при $\kappa > \frac{\pi}{a}$ энергиями больше, чем $E_{A'}$. В интервале

от E_A до $E_{A'}$ нет ни одного собственного значения энергии электрона, т. е. эта область представляет собой запрещенную зону.

Напомним, что рассматривая колебания цепочки атомов (гл. 5), мы пришли также к выводу, что при достижении волновым вектором границы зоны Бриллюэна, т. е. $\kappa = \pm \frac{\pi}{a}$, на-

блюдается отражение упругих волн и образование стоячих

волн. Эти стоячие волны являются результатом сложения двух бегущих волн, распространяющихся в противоположных направлениях.

В заключение отметим некоторые особенности энергетического спектра электронов в трехмерном случае. Зонная структура здесь может быть значительно сложнее, чем в рассмотренной выше одномерной модели. Зависимость $E(\vec{k})$ в трехмерном кристалле может быть различна для различных направлений в зоне Бриллюэна. Это связано с тем, что трехмерный потенциал $V(\vec{r})$, зависящий от структуры кристалла, в различных направлениях не одинаков. Следствием этого может быть перекрытие разрешенных зон. Так, например, запрещенная зона в одном направлении может совпадать с разрешенной зоной в другом направлении. Перекрытие разрешенных зон нельзя получить в одномерном случае.

7.8. ЗАПОЛНЕНИЕ ЗОН ЭЛЕКТРОНАМИ. МЕТАЛЛЫ, ДИЭЛЕКТРИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ

Выше было показано, что каждая разрешенная зона содержит конечное число (N)-энергетических уровней. В соответствии с принципом Паули, на каждом уровне может находиться лишь два электрона с противоположно направленными спинами. При ограниченном числе электронов, содержащихся в кристалле, заполненными окажутся лишь несколько наиболее низких энергетических зон. Все остальные зоны будут пусты.

Рассмотрим различные варианты заполнения зон электронами.

1. Предположим, что последняя зона, в которой есть электроны, заполнена частично. Поскольку эта зона заполняется валентными электронами атомов, она называется *валентной зоной*. Под действием внешнего электрического поля электроны, занимающие уровни вблизи границы заполнения, будут ускоряться и переходить на более высокие свободные уровни той же зоны. В кристалле потечет ток. Таким образом, кристаллы с частично заполненной валентной зоной хорошо проводят электрический ток, т. е. являются металлами.

Рассмотрим в качестве примера натрий. Каждый атом натрия содержит 11 электронов, распределенных по состояниям следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. При объединении атомов в кристалл энергетические уровни атомов превращаются в зоны. Электроны внутренних оболочек атома полностью заполняют зоны, образованные из уровней $1s$, $2s$ и $2p$, т. к. в них на $2N$, $2N$ и $6N$ состояний приходится соответственно $2N$, $2N$ и $6N$ электронов. Валентная зона образована из $3s$ состояний. В ней имеется всего $2N$ состояний, на которые приходится N элект-

ронов (по одному валентному электрону на атом). Таким образом, в кристаллическом натрии валентная зона заполнена только наполовину. Естественно, что все сказанное относится к температуре 0 К. Аналогичным образом заполняются зоны и у других щелочных элементов.

2. Допустим, что валентная зона заполнена электронами полностью, но она перекрывается со следующей разрешенной зоной, не занятой электронами. Если к такому кристаллу приложить внешнее электрическое поле, то электроны будут переходить на уровни свободной зоны и возникнет ток. Данный кристалл также является металлом. Типичный пример металла с указанной зонной структурой — магний. У каждого атома Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) в валентной оболочке имеется два электрона. В кристаллическом магнии валентные электроны полностью заполняют 3s-зону. Однако эта зона перекрывается со следующей разрешенной зоной, образованной из 3p-уровней.

3. Рассмотрим теперь случай, когда валентная зона заполнена электронами полностью и отделена от следующей за ней свободной зоны широкой ($>2\div 3$ эВ) запрещенной зоной (энергетической щелью). В кристалле с такой зонной структурой внешнее поле не может создать электрического тока, т. к. электроны в заполненной зоне не могут изменить своей энергии. Следовательно, вещество представляет собой диэлектрик. Типичным диэлектриком является ионный кристалл NaCl. Положительно заряженные ионы натрия имеют электронную конфигурацию: $\text{Na}^+ (1s^2 2s^2 2p^6)$, а отрицательные ионы хлора — $\text{Cl}^- (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$. Зоны, образующиеся из полностью заполненных атомных уровней, тоже оказываются полностью заполненными. Последней заполненной зоной является зона 3p Cl⁻, а следующей за ней свободной зоной — зона 3s Na⁺. Энергетическая щель между этими зонами составляет около 9 эВ.

Если ширина запрещенной зоны $<2\div 3$ эВ, то кристалл называется полупроводником. В полупроводниках за счет тепло-



Рис. 7.14. Заполнение зон электронами: E_v — граница валентной зоны, E_c — граница зоны проводимости, E_g — ширина запрещенной зоны

Т а б л и ц а 7.1. Ширина запрещенной зоны

Кристалл	E_g , эВ
С (алмаз)	5,2
BN	4,6
Al ₂ O ₃	7,0
Si	1,08
Ge	0,66
GaAs	1,43
InSb	0,17

вой энергии $k_B T$ заметное число электронов оказывается перебросенным в свободную зону, называемую *зоной проводимости*. При очень низких температурах любой полупроводник становится хорошим диэлектриком.

Таким образом, между металлами и диэлектриками существует принципиальное различие, а между диэлектриками и полупроводниками — только количественное.

Заполнение зон электронами в металлах, диэлектриках и полупроводниках схематически показано на рис. 7.14.

В таблице 7.1 приведены значения ширины запрещенной зоны для некоторых диэлектриков и полупроводников.

Электронная структура атомов, образующих твердое тело, не единственный фактор, обуславливающий различие в заполнении зон. На примере NaCl мы видели, что важную роль играет природа химической связи. Характер заполнения энергетических зон зависит также и от структуры кристалла. Так, например, углерод в структуре алмаза — диэлектрик, а углерод в структуре графита обладает металлическими свойствами.

7.9. ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОНА

Рассмотрим движение электрона под действием внешнего электрического поля. Предположим сначала, что мы имеем дело со свободным электроном, помещенным в однородное электрическое поле \vec{E} . Со стороны поля на электрон будет действовать сила $\vec{F} = -e\vec{E}$. Под действием этой силы он приобретает ускорение:

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m} = -\frac{e\vec{E}}{m}. \quad (7.87)$$

Здесь m — масса электрона. Вектор ускорения направлен так же, как вектор внешней силы, т. е. против поля \vec{E} .

Теперь получим уравнение движения электрона, находящегося в периодическом поле кристалла. Внешнее поле \vec{E} действует на электрон в кристалле так же, как на свободный электрон, с силой $\vec{F} = -e\vec{E}$, направленной против поля. В случае свободного электрона сила \vec{F} была единственной силой, определяющей характер движения частицы. На электрон же, находящийся в кристалле, кроме силы $-e\vec{E}$ действуют значительные внутренние силы, создаваемые периодическим полем решетки. Поэтому движение этого электрона будет более сложным, чем движение свободного электрона.

Движение электрона в кристалле можно описать с помощью волнового пакета, составленного из блоховских функций (7.22). Средняя скорость движения электрона равна групповой скорости волнового пакета:

$$V_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{d\kappa}. \quad (7.88)$$

Учитывая, что $\omega = \frac{E}{\hbar}$ для групповой скорости, получаем:

$$V_{\text{гр}} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\kappa} = \frac{dE}{dP}, \quad (7.89)$$

где $P = \hbar\kappa$ — квазиимпульс. Видим, что средняя скорость электрона в твердом теле определяется законом дисперсии $E(\vec{\kappa})$. Продифференцируем (7.89) по времени:

$$a = \frac{dV_{\text{гр}}}{d\kappa} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{d\kappa} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{d\kappa^2} \frac{d\kappa}{dt}. \quad (7.90)$$

За время δt электрическое поле \vec{E} совершит работу δA , которая идет на приращение энергии электрона δE :

$$\delta E = \delta A = -e E V_{\text{гр}} \delta t. \quad (7.91)$$

Учитывая, что

$$\delta E = \frac{dE}{d\kappa} \delta \kappa = \hbar V_{\text{гр}} \delta \kappa, \quad (7.92)$$

получаем из (7.91)

$$\delta \kappa = -\frac{e E}{\hbar} \delta t \quad (7.93)$$

или

$$\hbar \frac{d\kappa}{dt} = -e E = F. \quad (7.94)$$

Последнее выражение представляет собой уравнение движе-

ния электрона в кристалле. В этом случае произведение

$\hbar \left(\frac{d\kappa}{dt} \right)$ равно силе F , действующей на электрон со стороны внешнего электрического поля. Для свободного электрона внешняя сила равна произведению $m \frac{dV}{dt}$. То, что для элект-

рона в кристалле уравнение движения не имеет привычной формы второго закона Ньютона, не означает, что закон Ньютона здесь не выполняется. Все дело в том, что уравнение движения мы записали только с учетом внешних сил, действующих на электрон, и не учли силы, действующие со стороны периодического поля кристалла. Поэтому не удивительно, что уравнение движения не имеет обычного вида

$$F = m \frac{dV}{dt}.$$

Подставим теперь $\frac{d\kappa}{dt}$, найденное из (7.94), в выражение для ускорения (7.90):

$$a = -\frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{d\kappa^2} \cdot \frac{eE}{\hbar} = -\frac{eE}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{d\kappa^2}. \quad (7.95)$$

Уравнение (7.95) связывает ускорение электрона a с внешней силой — eE . Если предположить, что величина $\hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{d\kappa^2} \right)^{-1}$ имеет смысл массы, то (7.95) приобретает вид второго закона Ньютона:

$$a = -\frac{eE}{m^*}, \quad (7.96)$$

где

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{d\kappa^2} \right)^{-1} \quad (7.97)$$

Величина m^* получила название *эффективной массы электрона*. Эффективная масса отражает влияние периодического потенциала решетки на движение электрона в кристалле под действием внешней силы. Из (7.96) следует, что электрон в периодическом поле кристаллической решетки движется под действием внешней силы F в среднем так, как двигался бы свободный электрон под действием этой силы, если бы он обладал массой m^* . Таким образом, если электрону в кристалле вместо массы m приписать эффективную массу m^* , то его можно считать свободным и движение этого электрона описывать так, как описывается движение свободного электрона, помещенного во внешнее поле. Разница между m^* и m обусловлена взаимо-

действием электрона с периодическим полем решетки, и, приписывая электрону эффективную массу, мы учитываем это взаимодействие.

Пользуясь понятием эффективной массы, задачу о движении электрона в периодическом поле решетки $V(\vec{r})$ можно свести к задаче о движении свободного электрона с массой m^* . Это значит, что вместо уравнения Шредингера с периодическим потенциалом

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

нужно решать уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}).$$

Если, например, энергия является квадратичной функцией от k , то ее можно записать так, как это было сделано в (7.36) для свободного электрона

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m^*. \quad (7.99)$$

Легко видеть, что для свободного электрона эффективная масса равна его обычной массе. В этом случае связь между E и k дается соотношением (7.36), откуда получаем

$$\frac{d^2 E}{d k^2} = \frac{\hbar^2}{m} \quad \text{и} \quad m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{d k^2} \right)^{-1} = m. \quad (7.100)$$

В общем случае эффективная масса является анизотропной величиной и для разных направлений волнового вектора k различна. Она представляет собой тензор второго ранга:

$$m_{ij}^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{vmatrix}. \quad (7.101)$$

Эффективная масса, в отличие от обычной массы, не определяет ни инерционных, ни гравитационных свойств частицы. Она является лишь коэффициентом в уравнении движения (7.95) и отражает меру взаимодействия электрона с кристаллической решеткой. Она может быть как больше, так и меньше обычной массы электрона. Более того, m^* может быть и отрицательной

величиной. Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим следующий пример.

Пусть зависимость $E(\kappa)$ в одной из зон имеет вид, показанный на рис. 7.15а. Минимум энергии соответствует центру зоны Бриллюэна ($\kappa=0$), а максимум — ее границам ($\kappa=$

$\pm \frac{\pi}{a}$). Часто зоны с такой зависи-

мостью $E(\kappa)$ называют *стандартными*. Согласно (7.97), эффективная масса определяется кривизной кривой $E(\kappa)$. Вблизи значений κ , соответствующих экстремумам функции $E(\kappa)$, закон дисперсии можно представить параболической зависимостью, аналогичной зависимости $E(\kappa)$ для свободного электрона. Покажем это. Если экстремум достигается в точке $\kappa=\kappa_0$, то, разложив $E(\kappa)$ в ряд по степеням $(\kappa-\kappa_0)$, получим

$$E(\kappa) = E(\kappa_0) + \left(\frac{\partial E}{\partial \kappa} \right) \Big|_{\kappa=\kappa_0} (\kappa - \kappa_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \kappa^2} \right) \Big|_{\kappa=\kappa_0} (\kappa - \kappa_0)^2 + \dots \quad (7.102)$$

Учитывая, что в точке экстремума $\frac{\partial E}{\partial \kappa} = 0$, и опуская ввиду малости члены с множителем $(\kappa - \kappa_0)^n$, где $n > 2$, из (7.102) получаем

$$E(\kappa) = E(\kappa_0) + \frac{\hbar^2 (\kappa - \kappa_0)^2}{2 m^*}. \quad (7.103)$$

При записи (7.103) принято во внимание соотношение (7.97). Если отсчет энергии ввести от экстремального значения, то для центра зоны Бриллюэна ($\kappa=0$) вместо (7.103) получаем соотношение (7.99), которое совпадает с законом дисперсии для свободного электрона с той лишь разницей, что m заменено на m^* .

Дифференцируя $E(\kappa)$ по κ , находим зависимости

$$V_{гр}(\kappa) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\kappa} \quad \text{и} \quad m^*(\kappa) = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{d\kappa^2} \right)^{-1},$$

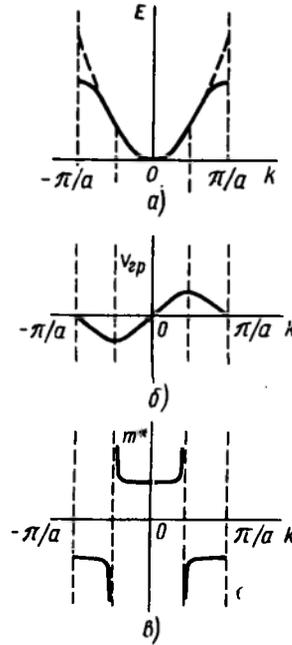


Рис. 7.15. Зависимость от волнового числа: а — энергии, б — скорости, в — эффективной массы электрона. Пунктиром показана зависимость $E(\kappa)$ для свободного электрона.

изображенные на рис. 7.15 б, в. Видно, что эффективная масса электронов, располагающихся у дна зоны, положительна и близка к массе свободного электрона. В середине зоны, там, где наблюдается перегиб кривой $E(k)$, эффективная масса становится неопределенной. У потолка зоны электроны обладают отрицательной эффективной массой.

Отрицательная эффективная масса означает, что ускорение электрона направлено против действия внешней силы. Это видно из рис. 7.15 б. При k , близких к границе зоны Бриллюэна, несмотря на увеличение k , скорость электрона уменьшается. Данный результат является следствием брэгговского отражения. В точке $k = \frac{\pi}{a}$ электрон описывается уже не бегущей, а стоячей волной и $V_{гр} = 0$.

Поскольку свойства электронов с отрицательной эффективной массой очень сильно отличаются от свойств «нормальных» электронов, их удобнее описывать, пользуясь представлением о некоторых квазичастицах, имеющих заряд $+e$, но положительную эффективную массу. Такая квазичастица получила название *дырка*. Предположим, что в зоне все состояния, кроме одного, заняты электронами. Вакантное состояние вблизи потолка зоны и называют дыркой. Если внешнее поле равно нулю, дырка занимает самое верхнее состояние. Под действием поля

E на это вакантное состояние перейдет электрон с более низкого энергетического уровня. Дырка при этом опустится. Далее дырочное состояние займет следующий электрон и т. д. При этом дырка будет смещаться вниз по шкале энергий. Таким образом, *ток в кристаллах может переноситься не только электронами в зоне проводимости, но и дырками в валентной зоне.* Дырочная проводимость наиболее характерна для полупроводников, однако есть и некоторые металлы, которые обладают дырочной проводимостью.

Возвращаясь к рис. 7.15 в, отметим, что описывать движение электронов в кристалле, пользуясь понятием эффективной массы, можно только тогда, когда они находятся либо у дна, либо у потолка энергетической зоны. В центре зоны m^* теряет смысл. На практике почти всегда приходится иметь дело с электронами, располагающимися или у дна, или у потолка зоны. Поэтому использование эффективной массы в этих случаях вполне оправдано.

7.10 ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

До сих пор мы обсуждали поведение электронов в кристаллах, имеющих идеальную периодичность. Однако все реальные твердые тела содержат различные дефекты и примеси. Дефек-

ты и примеси либо специально вводятся в кристаллы, например, в процессе легирования, либо они появляются в них на стадии выращивания. Рассмотрим, как меняется энергетический спектр кристалла при наличии в последнем примесных атомов или дефектов.

Присутствие в определенном месте кристалла атома примеси или дефекта структуры приводит к тому, что на периодиче-

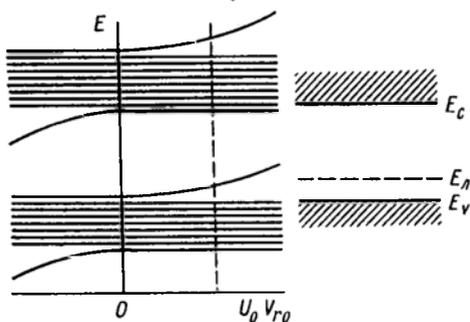


Рис. 7.16. Образование разрешенных уровней в запрещенной зоне за счет действия возмущения

ский потенциал решеток $V(\vec{r})$ накладывается достаточно сильное возмущение $U(\vec{r}-\vec{r}_0)$, локализованное в некоторой малой области объемом V_{r_0} с центром в точке r_0 (там, где расположен примесный атом или дефект). Таким образом, следует решить одноэлектронное уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) + U(\vec{r}-\vec{r}_0) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (7.104)$$

Зная, что решение невозмущенного уравнения Шредингера имеет вид функций Блоха, и пользуясь методами теории возмущений, можно найти собственные значения энергии и собственные волновые функции уравнения (7.104). При этом оказывается, что наложение на потенциал $V(\vec{r})$ возмущения приводит к отщеплению уровней от разрешенной зоны. Это иллюстрируется рисунком 7.16. При $U_0 V_{r_0} > 0$ уровень, соответствующий потолку разрешенной зоны, поднимается вверх. Все остальные $(N-1)$ уровней практически не изменяют своего положения. Если $U_0 V_{r_0} < 0$, то уровень минимальной энергии опускается вниз. (U_0 — среднее значение энергии возмущения в объеме V_{r_0}). Таким образом, в запрещенной зоне появляются разрешенные уровни E_n , обусловленные примесями или дефектами.

Волновая функция $\psi_n(\vec{r})$ такого состояния пропорциональна функции Ванье:

$$\psi_n(\vec{r}) \sim \Phi(\vec{r}-\vec{r}_0) \quad (7.105)$$

которая близка к нулю всюду, кроме точки r_0 и ее небольшой окрестности. Это означает, что электрон с энергией E_n , лежа-

щей в запрещенной зоне, локализован в области возмущения.

Рассчитать положение уровней примесей или дефектов, даже если известен конкретный вид возмущения $U(\vec{r})$, практически невозможно, т. к. неизвестен точный вид потенциала $V(\vec{r})$. Однако, пользуясь понятием эффективной массы, уравнение (7.104) можно переписать в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (7.106)$$

Здесь уже отсутствует периодический потенциал, а появившаяся эффективная масса электрона может быть определена экспериментально. Данный метод решения уравнения Шредингера получил название *метода эффективной массы*.

Найдем в качестве примера положение локальных разрешенных уровней примесных атомов V группы таблицы Д. И. Менделеева в элементарных полупроводниках IV группы. Предположим, например, что в одном из узлов кристалла германия находится атом мышьяка, имеющий пять электронов в валентной оболочке. Четыре валентных электрона будут участвовать в образовании ковалентных связей с четырьмя соседними атомами германия. Поскольку ковалентная связь является насыщенной, пятый электрон новой связи образовать не может. Находясь в кристалле, он сравнительно слабо взаимодействует с большим числом окружающих мышьяк атомов германия. Вследствие этого его связь с атомом As уменьшается и он движется по орбите большого радиуса. Его поведение подобно поведению электрона в атоме водорода. Таким образом, задача сводится к отысканию уровней энергии водородоподобного атома. При ее решении необходимо учесть следующие обстоятельства. Поскольку электрон движется не только в кулоновском поле иона мышьяка, но и в периодическом поле решетки, ему необходимо приписать эффективную массу m^* . Кроме того, взаимодействие электрона с атомным остатком As^+ , имеющим заряд $Z \cdot e$, происходит в твердом теле, обладающем диэлектрической проницаемостью ϵ . С учетом этого потенциальная энергия электрона примесного атома будет

$$U(\vec{r}) = -\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 r}, \quad (7.107)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная. Записывая $U(\vec{r})$ в виде (7.107), мы предполагаем, что расстояние между взаимодействующими зарядами достаточно велико, так что их можно считать точечными.

Учитывая все сказанное, напишем уравнение Шредингера для пятого электрона мышьяка:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \right] \psi = E_n \psi. \quad (7.108)$$

По аналогии с решением уравнения Шредингера для атома водорода можно получить собственное значение энергии этого электрона:

$$\begin{aligned} E_n &= E_c - \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m^*}{\hbar^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \\ &= E_c - \frac{1}{2} \frac{m Z^2 e^4}{\hbar^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{n^2}. \end{aligned} \quad (7.109)$$

Здесь энергия отсчитывается от дна зоны проводимости, $n \geq 1$ — квантовое число. Если в (7.109) подставить численные значения m , e , \hbar , ϵ_0 и энергию выразить в электронвольтах, то получим

$$E_n = E_c - \frac{13,52 Z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{n^2} \quad (\text{эВ}). \quad (7.110)$$

Здесь величина 13,52 представляет собой энергию ионизации атома водорода (в эВ).

Энергия ионизации примесного атома E_d равна по модулю энергии основного состояния ($n=1$)

$$E_d = \frac{13,52 Z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \quad (\text{эВ}). \quad (7.111)$$

Видно, что энергия ионизации атома примеси E_d в ϵ^2 раз меньше энергии ионизации атома водорода. Из (7.111) следует также, что E_d зависит от Z^2 , т. е. уровень двукратно заряженного иона примеси лежит в запрещенной зоне ниже уровня однократно заряженного иона.

Учитывая, что в германии $\epsilon \approx 16$ а $m^* = 0,25 m$, получаем для энергии ионизации примесных атомов V группы величину $E_d \approx 0,01$ эВ. В кремнии, где $\epsilon \approx 12$, а $m^* \approx 0,4 m$, энергия ионизации должна быть $\approx 0,04$ эВ. Таким образом, достаточно весьма незначительной энергии, чтобы перевести пятый электрон из связанного состояния в «свободное», т. е. в зону проводимости. Примеси, которые поставляют свободные электроны, называются *донорными*. В таблице 7.2 приведены измеренные значения энергии ионизации доноров в кремнии и германии. Они достаточно хорошо согласуются с расчетными величинами E_d .

Пользуясь водородоподобной моделью, можно оценить размеры области, в которой локализована волновая функция

Таблица 7.2. Энергия ионизации доноров в германии и кремнии

Донор	E_d , эВ	
	кремний	германий
P	0,045	0,0128
As	0,053	0,0140
Sb	0,043	0,0098
Bi	0,069	0,0125

электрона, связанного с примесным атомом. Она определяется радиусом первой бордовской орбиты, который находится из соотношения

$$a_n = a_0 \left(\frac{m}{m^*} \right) \varepsilon n^2. \quad (7.112)$$

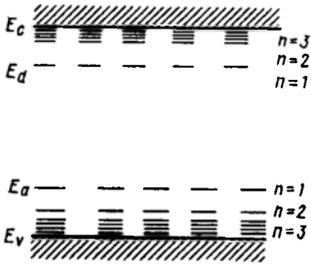
Здесь $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см — радиус первой бордовской орбиты атома водорода. Для донорной примеси в германии получаем $a_1 = 64 \cdot a_0 \approx 34 \cdot 10^{-8}$ см. Если учесть, что постоянная решетки германия равна $\sim 0,56$ нм, то ясно, что эта орбита охватывает около 200 узлов решетки. Радиус первой бордовской орбиты примеси V группы в кремнии несколько меньше $a_1 \approx 30 \cdot a_0$, однако тоже достаточно велик. Все это оправдывает использование кулоновского потенциала для вычисления E_d .

Предположим теперь, что один из узлов решетки германия замещен примесным атомом III группы таблицы Д. И. Менделеева, например атомом бора. Три валентных электрона атома бора образуют три ковалентные связи с соседними атомами германия, а четвертая связь остается незавершенной. Незавершенная связь есть не что иное, как дырка. Она ведет себя как частица с положительным зарядом $+e$, что обеспечивает электронейтральность в окружающей примесный атом области кристалла. Атом бора может захватить на незавершенную связь электрон основного вещества и превратиться в отрицательно заряженный ион. Дырка при этом становится свободной. Примеси, поставляющие свободные дырки, называют *акцепторными*.

Таблица 7.3. Энергия ионизации акцепторов в кремнии и германии

Акцептор	E_d , эВ	
	кремний	германий
B	0,045	0,0104
Al	0,057	0,0102
Ga	0,065	0,0108
In	0,16	0,0102

Рис. 7.17. Основные и возбужденные примесные состояния в запрещенной зоне



Собственные значения энергии для акцепторной примеси можно получить таким же путем, каким они были получены для донорной примеси

$$E_n = E_v + \frac{13,52 Z^2}{e^2} \left(\frac{m_p^*}{m} \right) \frac{1}{n^2} \quad (\text{эВ}). \quad (7.113)$$

Здесь m_p^* — эффективная масса дырки. Основной уровень акцепторной примеси ($n=1$)

$$E_a = \frac{13,52 Z^2}{e^2} \left(\frac{m_p^*}{m} \right) \quad (\text{эВ}) \quad (7.114)$$

должен находиться в германии на 0,01 эВ выше потолка валентной зоны. В таблице 7.3 приведены экспериментальные значения E_a примесей III группы в германии и кремнии.

Из формул (7.110) и (7.114) следует, что наряду с основными примесными уровнями в запрещенной зоне существуют возбужденные примесные состояния, соответствующие значениям квантового числа $n=2, 3, 4, \dots$ Они располагаются выше основного донорного состояния или ниже основного акцепторного (рис. 7.17).

При исследовании длинноволнового инфракрасного поглощения в кремнии при температуре жидкого гелия было определено положение возбужденных состояний в запрещенной зоне кремния. Оно хорошо согласуется с предсказываемым водородоподобной моделью. При нормальных температурах возбужденные состояния можно не учитывать, т. к. из-за малой величины E_d (или E_a) они не оказывают существенного влияния на свойства твердых тел.

7.11. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Кроме примесей и дефектов любой реальный кристалл содержит еще одно нарушение периодичности, связанное с его поверхностью. До сих пор мы не учитывали наличие поверхно-



Рис. 7.18. Потенциальная энергия электрона в одномерной ограниченной цепочке атомов

сти, предполагая кристалл бесконечным или вводя циклические граничные условия. Однако в 1932 г. И. Е. Таммом было показано, что кроме «зонных» и «примесных» состояний в кристаллах существуют *поверхностные состояния*. Они обладают дискретным энергетическим спектром и волновыми функциями, экспоненциально затухающими по мере удаления как в глубину кристалла, так и в сторону вакуума.

Чтобы продемонстрировать, как ограничение кристалла влияет на энергетический спектр электронов, рассмотрим следующий наиболее простой пример. Предположим, что мы имеем дело с одномерной, ограниченной с одной стороны цепочкой атомов, для которой зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния имеет вид, изображенный на рис. 7.18. Внутри кристалла ($x > 0$) зависимость $V(x)$ является периодической с периодом решетки, а вне кристалла ($x < 0$) $V(x) \approx V_0$. Плоскость $x=0$ представляет собой поверхность кристалла.

Необходимо решить одноэлектронное уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \right] \psi = E \psi.$$

Внутри кристалла, т. е. в области $x > 0$, решение имеет вид

$$\psi_1 = A_1 U_{\kappa}(x) e^{i\kappa x} + A_2 U_{-\kappa}(x) e^{-i\kappa x}, \quad (7.115)$$

где, как и раньше, $U_{\pm\kappa}(x)$ — периодическая функция с периодом решетки, A_1 и A_2 — произвольные коэффициенты. Волновой вектор является определенной функцией энергии электрона $\kappa = \kappa(E)$. Волновая функция (7.115) должна быть конечной. В неограниченном кристалле это условие выполняется, когда κ вещественно. Значения энергии, при которых $\kappa(E)$ вещественно, являются разрешенными (разрешенные зоны), интервалы энергий в которых $\kappa(E)$ комплексно запрещены (запрещенные зоны). В ограниченном кристалле решение (7.115) следует считать в плоскости $x=0$ с решением в области вакуума. При $E < V_0$ в области $x < 0$ решением, конечным при $x \rightarrow \infty$, будет функция

$$\psi_2 = A \exp\left(\frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} x\right) \quad (7.116)$$

Условия сшивки

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \quad \text{и} \quad \left. \frac{d\psi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{x=0}$$

приводят к следующей взаимосвязи коэффициентов

$$A_1 U_{\kappa}(0) + A_2 U_{-\kappa}(0) = \bar{A}, \quad (7.117)$$

$$A_1 \left[\left. \frac{dU_{\kappa}}{dx} \right|_{x=0} + i\kappa U_{\kappa}(0) \right] + A_2 \left[\left. \frac{dU_{-\kappa}}{dx} \right|_{x=0} - \right. \\ \left. - i\kappa U_{-\kappa}(0) \right] = \frac{A \sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (7.118)$$

Таким образом, коэффициенты A , A_1 , A_2 должны быть выбраны так, чтобы удовлетворялись соотношения (7.117) и (7.118). Кроме того, ψ -функция (7.115) должна быть конечной в области $x > 0$.

Рассмотрим два случая.

1. Допустим, что электрон имеет энергию, попадающую в одну из разрешенных зон неограниченного кристалла. Для него $\kappa(E)$ вещественно. При этом ψ -функция (7.115) конечна для любых значений коэффициентов. Остается только выполнить условия (7.117) — (7.118), которые представляют собой два линейных уравнения с тремя неизвестными: A , A_1 , A_2 . Они имеют решения при любых значениях коэффициентов, т. е. при любых значениях энергии в пределах разрешенной зоны. Это означает, что все энергетические уровни, которые являются разрешенными в неограниченном кристалле, оказываются разрешенными и в кристалле, ограниченном поверхностью.

2. Пусть теперь энергия электрона соответствует одной из запрещенных зон неограниченного кристалла, т. е. $\kappa(E)$ является комплексной величиной. Условие конечности волновой функции (7.115) в этом случае будет выполнено, если один из коэффициентов A_1 или A_2 (в зависимости от знака мнимой части κ) положить равным нулю. Тогда (7.117) и (7.118) превращаются в два линейных однородных уравнения с двумя неизвестными. Они имеют решение только при таком значении энергии, при котором определитель системы равен нулю. Все остальные значения E запрещены. Таким образом, ограничение кристалла поверхностью приводит к тому, что в области энергий, соответствующих запрещенной зоне неограниченного кристалла, появляются разрешенные энергетические уровни. Эти состояния локализованы вблизи поверхности и получили название *поверхностных уровней*. Волновые функции, соответствующие поверхностным состояниям, экспоненциально затухают по мере удаления от поверхности. В области вакуума ψ -функция затухает монотонно, а в области $x > 0$, т. е. в кристалле, она затухает, осциллируя. Это видно из формул (7.116) и (7.115), если в последней положить κ комплексным и один из коэффициентов равным нулю.

Рассчитать положение поверхностных уровней в запрещенной зоне очень сложно, т. к. неизвестен точный вид периодиче-

ского потенциала. Однако сам факт существования этих уровней не вызывает сомнения (какова бы ни была функция $V(x)$).

Плотность поверхностных уровней в трехмерном кристалле определяется числом одномерных цепочек атомов, выходящих на единицу площади поверхности. Она достигает величины $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Кроме рассмотренных нами уровней, называемых *уровнями Тамма*, существуют поверхностные состояния, связанные с дефектами, выходящими на поверхность, адсорбированными примесными атомами и т. п. Их концентрация зависит от условий обработки поверхности.

ГЛАВА 8

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

8.1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлы обладают многими замечательными свойствами. Высокая пластичность и прочность позволяют применять их как конструкционные материалы. Уникальные магнитные свойства металлов используются при создании различных магнитных элементов. Однако в настоящей главе нас будут интересовать, в первую очередь, их электрические свойства. Прежде чем обсуждать различные теоретические модели, их достоинства и недостатки, полезно напомнить, что об этих свойствах известно из эксперимента.

Электропроводность. Выше, в главах 6 и 7, мы уже отмечали, что наиболее характерным свойством металлов является их высокая электропроводность. В таблице 8.1 приведены значе-

Т а б л и ц а 8.1. Электропроводность некоторых металлов

Металл	Электропроводность, Ом ⁻¹ см ⁻¹	
	T = 77 К	T = 273 К
Li	9,61 · 10 ⁵	1,17 · 10 ⁵
Na	1,25 · 10 ⁶	2,38 · 10 ⁵
K	7,25 · 10 ⁵	1,64 · 10 ⁵
Rb	4,55 · 10 ⁵	9,10 · 10 ⁴
Cs	2,22 · 10 ⁵	5,31 · 10 ⁴
Cu	5,0 · 10 ⁶	6,41 · 10 ⁵
Ag	3,33 · 10 ⁶	6,62 · 10 ⁵
Au	2,0 · 10 ⁶	4,90 · 10 ⁵
Nb	3,33 · 10 ⁵	6,58 · 10 ⁴
Fe	1,52 · 10 ⁶	1,12 · 10 ⁵
Zn	9,09 · 10 ⁵	1,82 · 10 ⁵
Cd	6,25 · 10 ⁵	1,47 · 10 ⁵
Al	3,33 · 10 ⁶	4,08 · 10 ⁵
Pb	2,12 · 10 ⁵	5,26 · 10 ⁴

ния электропроводности σ ряда металлов для двух температур.

Видно, что при температурах, близких к комнатной, электропроводность большинства металлов находится в пределах 10^4 — 10^6 Ом⁻¹ см⁻¹.

Температурная зависимость электропроводности. Данные таблицы 8.1 свидетельствуют также о том, что электропроводность металлов сильно зависит от температуры. В экспериментах чаще строят температурные зависимости не электропроводности, а величины, обратной σ , называемой, как известно, удельным сопротивлением $\rho = \frac{1}{\sigma}$. Примерный вид такой зависимости для металла показан на рис. 8.1.

В области высоких температур удельное сопротивление растет линейно с температурой. Вблизи абсолютного нуля оно перестает зависеть от T и кривая $\rho(T)$ идет параллельно оси температур.

Влияние примесей и дефектов. Удельное сопротивление, не зависящее от температуры, часто называют *остаточным*. Величина этого остаточного сопротивления определяется примесями и дефектами, содержащимися в металле. Вклад, вносимый в удельное сопротивление металла примесями и дефектами, одинаков для всех температур

$$\rho(T) = \rho_{\text{пр}} + \rho_{\text{чист}}(T), \quad (8.1)$$

где $\rho_{\text{пр}}$ — остаточное удельное сопротивление, $\rho_{\text{чист}}$ — удельное сопротивление чистого металла.

Соотношение (8.1) показывает, что компонента удельного сопротивления, зависящая от температуры и не зависящая от чистоты металла, и компонента, не меняющаяся с температурой, но зависящая от содержания примесей и структурного совершенства кристалла, складываются. Это соотношение известно экспериментаторам как *правило Матиссена* об аддитивности удельного сопротивления.

Закон Ома. В металлах хорошо выполняется закон Ома

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}.$$

где, как и ранее, \vec{j} — плотность тока, \vec{E} — напряженность электрического поля.

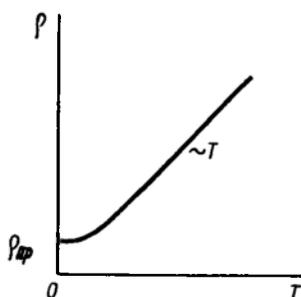


Рис. 8.1. Температурная зависимость удельного сопротивления металла

Закон Видемана—Франца. Как уже обсуждалось в гл. 6, для металлов выполняется закон Видемана—Франца

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L,$$

где L — число Лоренца.

Гальвано-магнитные эффекты. Если металл, по которому течет электрический ток, поместить в магнитное поле, то в нем возникают различные эффекты, получившие название гальвано-магнитных. К ним относятся, например, эффекты Холла и магнитосопротивления.

Сверхпроводимость. Удельное сопротивление многих металлов при понижении температуры и достижении ею некоторого критического значения $T_{кр}$ резко обращается в нуль. Это явление, получившее название сверхпроводимости, наблюдается примерно у половины металлических элементов и в большом числе металлических сплавов.

8.2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Многие из упомянутых выше свойств металлов, в том числе их высокую электропроводность, закон Ома, закон Видемана—Франца и ряд других объясняла классическая теория свободных электронов Друде. И хотя эта теория, как отмечалось в гл. 6, 7, была полностью неспособна объяснить температурное поведение теплоемкости металлов, явление сверхпроводимости, сам факт существования диэлектриков и полупроводников, а также многие другие свойства, она до сих пор часто используется для различных оценок. Полезно напомнить основные положения теории Друде, чтобы лучше понять ее недостатки и как эти недостатки устраняются в зонной теории твердых тел.

К основным предположениям теории Друде относятся:

1) считается, что каждый атом отдает в «общее пользование» не менее одного электрона. В промежутках между столкновениями электроны не взаимодействуют с положительно заряженными атомными остатками, расположенными в узлах решетки (приближение свободных электронов). Не учитывается взаимодействие электронов между собой (приближение независимых электронов);

2) считается, что в интервале между столкновениями при отсутствии внешних электромагнитных полей каждый электрон движется по прямой траектории с постоянной скоростью. Под действием внешних полей электрон движется в соответствии с законами Ньютона (при этом влияние внутреннего поля, создаваемого ионами и другими электронами, не учитывается);

3) время от времени электроны испытывают столкновения.

Друде считал, что при соударении с ионами электроны отскакивают от них как от твердых шаров. Предполагалось также, что соударения электронов с электронами в металле отсутствуют. Ниже мы увидим, что такая механическая модель электрон-ионных столкновений далека от действительности. К счастью, для многих задач это не имеет особого значения. Важно, что существует какой-то механизм рассеяния;

4) электроны испытывают столкновения за единицу времени с вероятностью, равной $\frac{1}{\tau}$. Величина τ представляет собой *время свободного пробега* или *время релаксации*. За это время электрон проходит расстояние, равное его *средней длине свободного пробега* λ ;

5) предполагается, что скорость электрона после столкновения не связана с его скоростью до столкновения и направлена случайным образом.

Основываясь на этих предположениях и рассматривая поведение газа свободных электронов в электрическом поле \vec{E} , мы получили в гл. 6 (§ 6) выражение для средней скорости электронов в направлении поля \vec{E} (скорости дрейфа)

$$\langle v \rangle = \frac{e \vec{E}}{m} \tau$$

и выражение для плотности тока

$$j = n e \langle v \rangle = \frac{n e^2 \tau}{m} \vec{E},$$

представляющее собой закон Ома. Отсюда электропроводность металла

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}. \quad (8.2)$$

Если использовать введенное в гл. 6 понятие подвижности электронов

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} = \frac{e \tau}{m}, \quad (8.3)$$

то электропроводность можно выразить соотношением

$$\sigma = e n \mu. \quad (8.4)$$

Пользуясь формулой (8.2) и экспериментальными данными, приведенными в табл. 8.1, оценим время релаксации. При температурах, близких к комнатной, оказывается, что τ имеет порядок $10^{-14} \div 10^{-15}$ с. Чтобы понять, являются ли такие значения разумными, полезно вычислить среднюю длину свободного пробега $\lambda = v_0 \tau$, где v_0 — средняя скорость электронов. Поскольку электронный газ в теории Друде считался классическим, было

естественным считать, что каждый электрон обладает кинетической энергией, соответствующей трем классическим степеням свободы поступательного движения, т. е.

$$\frac{m v_0^2}{2} = \frac{3}{2} k T.$$

Отсюда следует, что при комнатной температуре v_0 имеет порядок 10^7 см/с и, следовательно, длина свободного пробега λ для различных металлов составляет от 1 до 10 Å. Видим, что эта величина, представляющая собой расстояние, проходимое электроном от столкновения до столкновения, сравнима с межатомным расстоянием. Это вполне согласовывалось с предположением Друде о том, что электроны сталкиваются с тяжелыми ионами.

Однако мы видели при обсуждении теплоемкости металлов (гл. 6), что приведенная выше оценка энергии электронов неверна. Электронный газ — это квантовый объект, и для оценки энергии и скорости электрона следует использовать теорию Зоммерфельда.

Поскольку изменять свою энергию в электрическом поле \vec{E} могут не все электроны, а лишь те, которые расположены вблизи уровня Ферми, их скорость есть скорость Ферми v_F , определяемая соотношением (6.116)

$$v_F = \left(\frac{\hbar}{m} \right) (3 \pi^2 n)^{1/3}.$$

Для одновалентного металла $v_F \approx 10^8$ см/с. Это значит, что длина свободного пробега при комнатной температуре может достигать сотен ангстрем, т. е. составлять сотни межатомных расстояний.

Выше мы обращали внимание, что электропроводность металлов сильно возрастает с понижением температуры. Так, например, в чистых кристаллах меди проводимость при температуре жидкого гелия (4 К) примерно в 10^5 раз больше, чем при комнатной температуре. Это приводит к времени релаксации $\tau \sim 10^{-9}$ с. Поскольку v_F от температуры не зависит, получаем для температуры жидкого азота $\lambda \approx 10^8$ см/с $\times 10^{-9}$ с = 0,1 см. Более того, у ряда очень чистых кристаллов при низких температурах наблюдаются длины свободного пробега в несколько сантиметров. Это означает, что электроны могут проходить многие тысячи межатомных расстояний без столкновений с ионами, что в корне противоречит представлениям Друде.

Таким образом, возникают два вопроса: почему предсказываемые в теории Друде соударения электронов с атомными остатками не происходят? Какие процессы в действительности ответственны за рассеяние электронов и определяют длину свободного пробега?

Ответы на эти вопросы дает зонная теория твердых тел. Напомним, что в зонной теории отказываются от приближения свободных электронов, учитывая их взаимодействие с периодическим полем кристаллической решетки. Таким образом, электрон перестает быть «свободным» и становится «блоховским». Функция Блоха (7.22)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

для электронов, у которых волновой вектор \mathbf{k} вещественен (что соответствует разрешенным зонам), представляет собой бегущую волну, модулированную с периодом решетки. Это означает, что волна Блоха распространяется по идеальному кристаллу без затухания. При этом средняя плотность заряда $-e|\psi|^2$ имеет одно и то же значение в каждой элементарной ячейке. «Зонный» электрон движется по идеально периодичному кристаллу сколь угодно долго; волновая функция не затухает. Следовательно, в идеальном кристалле электроны, находящиеся в зоне проводимости, обладают бесконечной длиной свободного пробега. Таким образом, квантовая механика в состоянии ответить на первый вопрос. Заметим, что в физике хорошо известно свободное распространение волн во всяких периодических структурах.

Нарушения идеальной периодичности в кристалле приводят к тому, что функция Блоха при любом таком нарушении уже не удовлетворяет уравнению Шредингера и электрон испытывает рассеяние, приводящее к изменению направления движения. Длина свободного пробега становится конечной, что ведет к конечному значению проводимости или удельного сопротивления металла. Нарушения периодичности могут быть обусловлены примесями, дефектами, поверхностью кристалла, а также тепловыми колебаниями атомов (фононами).

Основным механизмом рассеяния электронов в области высоких температур является *рассеяние на фононах*. В металлах электронный газ является вырожденным. Следовательно, вклад в проводимость вносят не все электроны, а только те, которые располагаются у поверхности Ферми. Для них в качестве времени релаксации нужно взять величину

$$\tau = \frac{\lambda}{v_F}, \quad (8.5)$$

где v_F — скорость Ферми. Если рассеяние электронов осуществляется фононами, то очевидно, что длина свободного пробега электронов λ должна быть обратно пропорциональна концентрации фононов. В свою очередь, как мы видели при обсуждении свойств фононного газа в гл. 5 и 6, при высоких темпера-

турах ($T \gg \theta_D$) концентрация фононов растет с температурой линейно (формула (6.85)).

$$\langle n(\vec{k}, s) \rangle \approx \frac{\kappa_B T}{\hbar \omega(\vec{k}, s)}.$$

Таким образом, для высоких температур

$$\lambda = \frac{1}{\langle n(\vec{k}, s) \rangle} \sim \frac{1}{T}. \quad (8.6)$$

Поскольку v_F от температуры не зависит, получаем, что время релаксации при высоких температурах обратно пропорционально температуре. Это позволяет нам понять температурную зависимость удельного сопротивления металлов, изображенную на рис. 8.1. Ясно, что температурная зависимость удельного сопротивления $\rho = \frac{1}{e n \mu}$ определяется зависимостью от температуры концентрации электронов и их подвижности. Так как подвижность электронов прямо пропорциональна времени релаксации (8.3), то для вырожденного электронного газа

$$\mu \sim \tau \sim \frac{1}{T}. \quad (8.7)$$

Концентрация n вырожденного электронного газа от температуры практически не зависит. Поэтому в области высоких температур удельное сопротивление металла растет с температурой линейно только из-за изменения подвижности.

При понижении температуры фононный газ становится все более разреженным (6.88) и роль рассеяния электронов на фононах уменьшается. Здесь начинает доминировать рассеяние на примесях и дефектах. Как правило, примеси и дефекты заряжены. Рис. 8.2 поясняет механизм такого рассеяния. Ионы примеси отклоняют электроны, движущиеся вблизи них, и тем самым уменьшают скорость их в первоначальном направлении. Очевидно, что если скорость электрона возрастает с увеличением температуры, что имеет место для невырожденного электронного газа, то влияние примеси уменьшается, т. е. уменьшается рассеяние. Ясно также, что чем больше концентрация примеси, тем больше рассеяние.

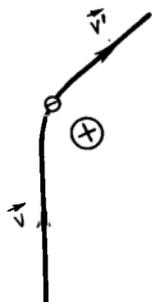


Рис. 8.2. Механизм рассеяния электронов на ионах примеси

Впервые задача о рассеянии заряженных частиц заряженными центрами была решена Э. Резерфордом. Аналогичный расчет в применении к нашему

случаю показывает, что подвижность электронов, обусловленная рассеянием на ионизованных примесях, для вырожденного электронного газа не зависит от температуры:

$$\mu \sim v_F^3 = \text{const}, \quad (8.8)$$

т. к. v_F не меняется с температурой.

Этот результат объясняет, почему при низких температурах удельное сопротивление металла не изменяется с температурой.

До сих пор мы не учитывали взаимодействие электронов с электронами, т. е. пользовались приближением независимых электродвижений. Это приближение Друде оказалось неожиданно удачным. Отсутствие электрон-электронного взаимодействия является следствием принципа Паули. Ниже мы увидим, что при обсуждении ряда свойств твердых тел, таких, например, как магнитное упорядочение, сверхпроводимость, от этого приближения приходится отказаться.

Обратим внимание еще на одно упрощение, принятое в теории Друде и часто используемое до сих пор, — введение времени релаксации. Как мы уже неоднократно отмечали, предполагалось, что за единичное время любой электрон испытывает столкновение с вероятностью, равной $\frac{1}{\tau}$, т. е. считалось, что

результат столкновения не зависит от состояния электронов в момент рассеяния. Такое упрощение является чрезмерным. Частота столкновений электрона сильно зависит, например, от распределения других электронов, т. к. в силу принципа Паули электроны после столкновений могут переходить только на свободные уровни. Кроме того, как мы только что обсуждали, в твердом теле существуют различные механизмы рассеяния. Поэтому в ряде случаев от приближения времени релаксации отказываются. Вместо введения времени релаксации предполагают существование некоторой вероятности того, что за единичное время электрон из зоны с номером n и волновым вектором \vec{k} в результате столкновения перейдет в зону с волновым вектором \vec{k}_1 . Эту вероятность находят с помощью соответствующих микроскопических расчетов. Такой подход, однако, очень сильно осложняет рассмотрение.

Детальный анализ показывает, что если процессы столкновения являются упругими и если рассеяние приводит к случайному распределению носителей заряда по скоростям, т. е. осуществляется равномерное рассеяние частиц по всем направлениям, то описание процессов рассеяния можно вести, пользуясь понятием времени релаксации.

8.3. СОБСТВЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Рассмотрим полупроводник, не содержащий примесей и дефектов. Не будем также учитывать влияние поверхностных со-

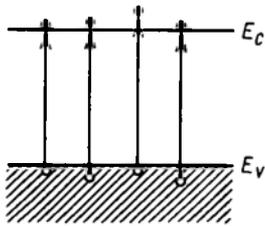


Рис. 8.3. Энергетическая диаграмма собственного полупроводника

стояний. При $T=0$ К электропроводность такого полупроводника равна нулю, поскольку в нем нет свободных носителей заряда. Действительно, валентная зона полностью заполнена электронами и не дает никакого вклада в проводимость, а зона проводимости пуста. При $T>0$ К появляется вероятность заброса электронов из валентной зоны в зону проводимости (рис. 8.3). В валентной зоне при этом образуются дырки. Ясно, что концентрация электронов n будет равна

концентрации дырок p :

$$n=p. \quad (8.9)$$

Одновременно с процессом образования свободных носителей (*генерацией*) идет процесс их исчезновения (*рекомбинации*). Часть электронов возвращается из зоны проводимости в валентную зону и заполняет разорванные связи (дырки). При данной температуре за счет действия двух конкурирующих процессов генерации и рекомбинации в полупроводнике устанавливается некоторая равновесная концентрация носителей заряда. Так, например, при комнатной температуре концентрация свободных электронов и дырок составляет в кремнии примерно 10^{10} см⁻³, в германии приблизительно 10^{13} см⁻³.

Если к полупроводнику приложить электрическое поле \vec{E} , то в нем возникает ток, складывающийся из электронной и дырочной составляющих. Полупроводники, в которых за счет перехода некоторого количества электронов из валентной зоны в зону проводимости образуется такое же количество дырок, называют *собственными*. Соответственно их проводимость, состоящую из электронной и дырочной составляющих, называют *собственной проводимостью*.

Приписав электронам в зоне проводимости и дыркам в валентной зоне эффективную массу, мы можем считать их свободными и воспользоваться выражением для электропроводности, полученным в модели свободных электронов Друде. Так, например, согласно (6.105), электронная составляющая тока будет

$$j=n e \langle v \rangle = \frac{n e^2 \tau}{m_n^*} E. \quad (8.10)$$

Здесь m_n^* — эффективная масса электрона, τ — как и раньше, время релаксации. Отсюда для удельной электропроводности, связанной с дрейфом электронов, получаем

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m_n^*}. \quad (8.11)$$

Часто, однако, выражение для j и σ записывают несколько иначе. Как и для металлов, введем подвижность электронов, численно равную скорости дрейфа в электрическом поле единичной напряженности:

$$\mu_n = \frac{\langle v \rangle}{E}. \quad (8.12)$$

С учетом (8.12) для j и σ имеем:

$$j = n e \mu_n E, \quad (8.13)$$

$$\sigma = n e \mu_n. \quad (8.14)$$

При этом

$$\mu_n = \frac{e \tau}{m_n^*}. \quad (8.15)$$

Аналогичные выражения можно написать и для дырочной составляющей. Результирующая электропроводность собственного полупроводника определяется суммой электронной и дырочной компонент

$$\sigma = e n \mu_n + e p \mu_p, \quad (8.16)$$

где μ_p — подвижность дырок. В (8.16) входят два важнейших параметра полупроводника — концентрация и подвижность носителей заряда.

Концентрация носителей. Равновесная концентрация электронов, для которых возможный интервал энергий лежит в пределах зоны проводимости, определяется выражением

$$n = \int_{E_c}^{E_{c \max}} N(E) f(E) dE, \quad (8.17)$$

где $N(E)$ — плотность состояний, т. е. число состояний в единичном интервале энергий в единице объема кристалла, $f(E)$ — функция Ферми — Дирака, определяющая вероятность того, что состояние занято электроном. Пользуясь результатами вычисления плотности состояний, полученными в гл. 6, и учитывая, что для стандартной зоны проводимости $E(\kappa)$ имеет вид

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2 m_n^*} = E_c + \frac{p^2}{2 m_n^*}, \quad (8.18)$$

для $N(E)$ получаем

$$N(E) = 4\pi \left(\frac{2 m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}. \quad (8.19)$$

Аналогично для валентной зоны, у верхнего края которой

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2 m_p^*} = E_v - \frac{p^2}{2 m_p^*}, \quad (8.20)$$

имеем

$$N(E) = 4 \pi \left(\frac{2 m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}. \quad (8.21)$$

Подставляя (8.19) и выражение (6.46) для $f(E)$ в (8.17), находим

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \frac{4 \pi \left(\frac{2 m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} dE}{e^{\frac{E - E_F}{\kappa_B T}} + 1}. \quad (8.22)$$

Интегрирование в (8.22) нужно провести от дна зоны E_c до ее потолка. Однако функция Ферми—Дирака при $E > E_F$ быстро спадает до нуля, и поэтому верхний предел интегрирования в (8.22) заменен на бесконечность.

Введем безразмерные переменные

$$\frac{E - E_c}{\kappa_B T} = \varepsilon; \quad \frac{E_F - E_c}{\kappa_B T} = \eta. \quad (8.23)$$

Величины ε и η представляют собой приведенные в единицах $\kappa_B T$ энергию электрона в зоне проводимости и уровень Ферми, отсчитанные от дна зоны E_c . С учетом этого выражение (8.22) преобразуется к виду

$$n = 4 \pi \left(\frac{2 m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} (\kappa_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon - \eta} + 1} = N_c F_{1/2}(\eta). \quad (8.24)$$

Величина

$$N_c = 2 \left(\frac{2 \pi m_n^* \kappa_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8.25)$$

получила название эффективной плотности состояний в зоне проводимости, а

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon - \eta} + 1} \quad (8.26)$$

— интеграл Ферми—Дирака порядка 1/2. Формулу (8.24) можно записать в более удобном для расчетов виде, если в (8.25) подставить численные значения универсальных постоянных:

$$n = 4,82 \times 10^{15} \left(\frac{m_n^*}{m} \right)^{3/2} T^{3/2} F_{1/2}(\eta). \quad (8.27)$$

Найдем теперь равновесную концентрацию дырок в валентной зоне

$$\rho = \int_{E_v \min}^{E_v} N(E) f_p(E) dE. \quad (8.28)$$

Здесь $f_p(E)$ — функция распределения для дырок. Вероятность того, что в состоянии теплового равновесия на уровне с энергией E отсутствует электрон, т. е. что этот уровень занят дыркой, равна

$$f_p(E) = 1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{\kappa_B T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_F-E}{\kappa_B T}} + 1}. \quad (8.29)$$

С учетом (8.29), а также (8.21) выражение для концентрации дырок принимает вид

$$\rho = 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_v} \frac{(E_v - E)^{1/2} dE}{e^{\frac{E_F - E}{\kappa_B T}} + 1}. \quad (8.30)$$

Нижний предел интегрирования здесь заменен на $-\infty$. Это можно сделать, если учесть, что функция $f_p(E)$ быстро спадает.

Используя безразмерные переменные (8.23), а также введя новые обозначения

$$\frac{E_c - E_v}{\kappa_B T} = \frac{E_g}{\kappa_B T} = \varepsilon_i; \quad \frac{E_v - E}{\kappa_B T} = \varepsilon_p; \quad (8.31)$$

$$\frac{E_F - E}{\kappa_B T} = \eta + \varepsilon_i + \varepsilon_p.$$

Приведем (8.30) к виду

$$\rho = N_v F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i), \quad (8.32)$$

где N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* \kappa_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (8.33)$$

Интеграл Ферми—Дирака для валентной зоны имеет вид

$$F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_p^{1/2} d\varepsilon_i}{e^{\varepsilon_p + \eta + \varepsilon_i} + 1}. \quad (8.34)$$

Видим, что для определения концентрации электронов и дырок необходимо вычислить интегралы Ферми—Дирака. Эти инте-

гралы не вычисляются точно, но для них имеются приближенные выражения, справедливые для определенных областей изменения аргумента, которые значительно упрощают формулы для концентрации электронов и дырок:

$$F_{1/2}(\xi) = \begin{cases} e^\xi & \text{при } -\infty < \xi < -1 \\ \frac{1}{0,27 + e^\xi} & \text{при } -1 < \xi < 5 \end{cases} \quad (8.35)$$

$$(8.36)$$

$$\begin{cases} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \xi^{3/2} & \text{при } 5 < \xi < \infty \end{cases} \quad (8.37)$$

Приближение (8.35) соответствует статистике Больцмана. Оно справедливо при $\eta = \frac{E_F - E_c}{\kappa_B T} < -1$, т. е. при $E_F < E_c - \kappa_B T$.

Таким образом, если уровень Ферми лежит ниже дна зоны проводимости более чем на $\kappa_B T$, то полупроводник описывается классической статистикой, т. е. является невырожденным. Если E_F лежит выше E_c более чем на $5\kappa_B T$, то полупроводник полностью вырожден. Аппроксимация (8.36), справедливая для случая $E_c - \kappa_B T < E_F < E_c + 5\kappa_B T$, пригодна для описания полупроводников с промежуточными (от невырожденных к полностью вырожденным) свойствами.

Используя приближение (8.35) и учитывая (8.27), находим концентрацию электронов в невырожденном собственном полупроводнике:

$$n = 4,82 \times 10^{15} \left(\frac{m_n^*}{m} \right)^{3/2} T^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_F}{\kappa_B T}} \quad (8.38)$$

Она зависит от температуры, причем эта зависимость определяется, в основном, экспоненциальным членом.

Для полностью вырожденного полупроводника из (8.27) с учетом (8.25) и (8.37) получаем

$$n = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} N_c \left(\frac{E_F - E_c}{\kappa_B T} \right)^{3/2} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_F - E_c) \quad (8.39)$$

т. е. концентрация от температуры не зависит.

Из (8.35) — (8.37) легко получить приближенные выражения для $F_{1/2}(-\eta - \epsilon_i)$:

$$F_{1/2}(-\eta - \epsilon_i) = \begin{cases} e^{-\eta - \epsilon_i} & \text{для } -\infty < -\eta - \epsilon_i < -1, \\ \frac{1}{0,27 + e^{-\eta - \epsilon_i}} & \text{для } -1 < -\eta - \epsilon_i < 5, \end{cases} \quad (8.40)$$

$$(8.41)$$

$$\begin{cases} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (-\eta - \epsilon_i)^{3/2} & \text{для } 5 < -\eta - \epsilon_i < \infty. \end{cases} \quad (8.42)$$

При $\frac{E_v - E_F}{\kappa_B T} < -1$ или $E_F > E_v + \kappa_B T$ полупроводник является невырожденным, а при $E_F < E_v - 5 \kappa_B T$ — полностью вырожденным.

Принимая во внимание (8.40) и (8.42), из (8.32) получаем для концентрации дырок в невырожденном полупроводнике

$$p = 4,82 \times 10^{15} \left(\frac{m_p^*}{m} \right)^{3/2} T^{3/2} e^{-\frac{E_F - E_v}{\kappa_B T}} \quad (8.43)$$

и в полностью вырожденном:

$$p = \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} N_v \left(\frac{E_v - E_F}{\kappa_B T} \right)^{3/2} = \frac{8 \pi}{3} \left(\frac{2 m_p^*}{h^2} \right) (E_v - E_F). \quad (8.44)$$

Полученные выражения для n и p позволяют вычислять концентрацию электронов и дырок, если известно положение уровня Ферми. Поскольку положение уровня Ферми определяется условием электронейтральности собственного полупроводника, его можно найти, решив уравнение $n = p$ или

$$N_c F_{1/2}(\eta) = N_v F_{1/2}(-\eta - \epsilon_i). \quad (8.45)$$

Для невырожденного полупроводника (8.45) принимает вид

$$N_c e^\eta = N_v e^{-\eta - \epsilon_i}. \quad (8.46)$$

Отсюда легко найти уровень Ферми:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{\kappa_B T}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} \quad (8.47)$$

или с учетом выражений (8.25) и (8.33) для N_c и N_v

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \kappa_B T \ln \left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right)^{3/4}. \quad (8.48)$$

Если $m_p^* = m_n^*$, то положение уровня Ферми в собственном полупроводнике не зависит от температуры и он лежит в середине запрещенной зоны. При $m_p^* \neq m_n^*$ E_F расположен в центре запрещенной зоны только для $T = 0$ К. С повышением температуры он линейно смещается к той зоне, в которой меньше эффективная масса носителей. Это иллюстрируется рисунком 8.4.

Учитывая, что в собственном полупроводнике $n = p = n_i$, определим собственную концентрацию носителей заряда:

$$n_i = (n \cdot p)^{1/2} = (N_c N_v)^{1/2} \exp \left(-\frac{E_c - E_v}{2 \kappa_B T} \right) \quad (8.49)$$

или с учетом выражений для N_c и N_v :

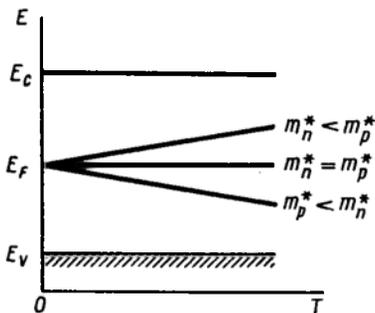


Рис. 8.4. Зависимость уровня Ферми от температуры в собственном полупроводнике

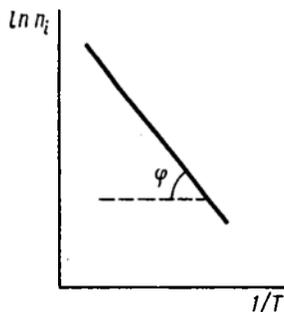


Рис. 8.5. Зависимость концентрации носителей в собственном полупроводнике от температуры, построенная в координатах $\ln n_i$ от $1/T$

$$n_i = 2 \left(\frac{2 \pi \kappa_B}{h^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} T^{3/2} \exp \left(-\frac{E_g}{2 \kappa_B T} \right). \quad (8.50)$$

Концентрация носителей (электронов и дырок) в невырожденном собственном полупроводнике оказалась не зависящей от положения уровня Ферми. Она увеличивается с температурой по экспоненциальному закону с энергией активации, равной половине ширины запрещенной зоны.

Температурная зависимость концентрации собственных носителей, построенная в координатах $\ln n_i$ от $\frac{1}{T}$, представляет собой практически прямую линию:

$$\ln n_i = \text{const} + \frac{3}{2} \ln \frac{1}{T} - \frac{E_g}{2 \kappa_B} \cdot \frac{1}{T}, \quad (8.51)$$

т. к. функцией $\ln \frac{1}{T}$ можно пренебречь по сравнению с членом $\frac{1}{T}$ (рис. 8.5). Тангенс угла наклона этой прямой равен половине ширины запрещенной зоны:

$$\text{tg } \varphi = -\frac{E_g}{2 \kappa_B}. \quad (8.52)$$

Один из способов определения ширины запрещенной зоны полупроводника заключается в нахождении угла наклона экспериментальных прямых $\ln n_i$ от $\frac{1}{T}$.

Из (8.48) следует, что с ростом температуры из-за прибли-

жения уровня Ферми к зоне с «легкими» носителями полупроводник может из невырожденного превратиться в вырожденный. Вырождение наступает, когда расстояние между E_F и границей зоны становится соизмеримо с величиной $k_B T$. При этом, если вырождение наступило, например, в зоне проводимости, то в валентной зоне оно отсутствует, т. к. с ростом T уровень Ферми отдалается от нее все больше и больше. В этом случае выражение для концентрации носителей в вырожденном собственном полупроводнике примет вид:

$$n_i = N_c F_{1/2}(\eta) = N_v e^{-\eta - \epsilon_i}. \quad (8.53)$$

Здесь интеграл Ферми—Дирака $F_{1/2}(\eta)$ уже нельзя заменять экспонентой. Ясно, что вырождение в собственном полупроводнике наступает только в том случае, когда эффективные массы электронов и дырок значительно различаются. Примером такого полупроводника является антимоид индия (InSb), в котором $m_p^* \approx 10 m_n^*$

Подвижность носителей в собственном полупроводнике, где нет никаких примесей и дефектов, время релаксации определяется рассеянием носителей на фононах. При обсуждении закона Видемана — Франца мы отмечали (глава 6), что средняя длина свободного пробега электрона обратно пропорциональна концентрации фононов, которая, в свою очередь, в области высоких температур пропорциональна температуре. Таким образом,

$$\lambda \sim \frac{1}{\langle n \rangle} \sim \frac{1}{T}. \quad (8.54)$$

В невырожденном электронном газе средняя скорость движения электронов v пропорциональна $T^{1/2}$. С учетом этого получаем, что подвижность, обусловленная рассеянием на фононах,

$$\mu = \frac{e \lambda_e}{m v} \sim \frac{T^{-1}}{T^{1/2}} \sim T^{-3/2}. \quad (8.55)$$

Сделанные нами рассуждения справедливы для невырожденного электронного газа. В этом случае электронов в зоне проводимости мало, и поэтому все электроны принимают независимо друг от друга участие в электропроводности.

Если электронный газ вырожден, то, так же как и в металле, вклад в проводимость вносят электроны, которые располагаются вблизи уровня Ферми. Следовательно, в качестве времени релаксации здесь нужно взять:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_F}, \quad (8.56)$$

где λ — длина свободного пробега электронов, обладающих энергией, близкой к E_F , v_F — их скорость движения. Поскольку

ν_F от температуры практически не зависит, для подвижности вырожденного электронного газа получаем:

$$\mu \sim \frac{T^{-1}}{\text{const}} \sim T^{-1}. \quad (8.57)$$

Учитывая (8.55) и (8.57), а также полученные выше выражения для концентрации носителей в невырожденных (8.49) и вырожденных (8.39) полупроводниках, можем сделать вывод о температурной зависимости электропроводности собственных полупроводников. Так, например, электропроводность невырожденных собственных полупроводников увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону.

8.4. ПРОВОДИМОСТЬ ПРИМЕСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Если в полупроводник введена донорная или акцепторная примесь, то при низких температурах, когда энергии тепловых колебаний недостаточно для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости, свободные носители заряда могут появиться за счет ионизации примесных уровней. Энергия ионизации мелких доноров или акцепторов, как было показано выше, незначительна по сравнению с шириной запрещенной зоны. Поэтому связанный с донорным атомом электрон достаточно легко может быть оторван от этого атома, т. е. переведен с донорного уровня в зону проводимости (рис. 8.6, а). Чем выше температура, тем больше доноров отдаст свои электроны. С повышением температуры, конечно, увеличивается и вероятность межзонных переходов. Однако в данном полупроводнике количество электронов в зоне проводимости будет значительно больше, чем количество дырок в валентной зоне. В силу этого электропроводность полупроводника, содержащего доноры, будет *электронной*. Электроны являются *основными носителями заряда*, дырки — *неосновными*. Такой полупроводник называется *электронным (или донорным)*.

В полупроводнике, содержащем акцепторную примесь, электроны легко переходят из валентной зоны на акцепторные уровни. При этом в валентной зоне образуются свободные дырки. Количество свободных дырок здесь будет значительно больше, чем количество свободных электронов, образовавшихся за счет переходов из валентной зоны

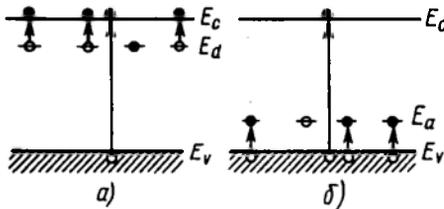


Рис. 8.6. Энергетическая диаграмма электронного (а) и дырочного (б) полупроводников

в зону проводимости. Поэтому дырки являются основными носителями, а электроны — неосновными. Проводимость полупроводника, содержащего акцепторную примесь, имеет *дырочный характер*, а сам полупроводник в соответствии с этим называется *дырочным (или акцепторным)*.

Ясно, что увеличение температуры приведет в конце концов к тому, что все электроны с донорных уровней перейдут в зону проводимости, а дальнейший рост T вызовет соответствующее увеличение концентрации собственных носителей. До тех пор, пока собственной проводимостью можно пренебречь, для электропроводности электронного полупроводника можно написать:

$$\sigma = e n \mu_n, \quad (8.58)$$

для дырочного

$$\sigma = e p \mu_p. \quad (8.59)$$

Рассмотрим, как изменяется с температурой концентрация носителей и их подвижность.

Концентрация носителей. Предположим, что в полупроводнике имеются доноры с концентрацией N_d . Аналогично тому, как это было сделано для собственного полупроводника, можно записать условие электронейтральности и из него определить положение уровня Ферми в примесном полупроводнике. Так, в области низких температур, когда процессами переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости можно пренебречь,

$$E_F = \frac{E_c + E_d}{2} - \frac{\kappa_B T}{2} \ln \frac{g N_c}{N_d}. \quad (8.60)$$

Здесь N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, определяемая выражением (8.25), g — *фактор спинового вырождения примесного уровня*. Обсудим физический смысл величины g . Полное число примесных состояний в запрещенной зоне равно числу примесных атомов, т. е. равно N_d в расчете на единицу объема кристалла, поскольку каждый атом может отдать в разрешенную зону только по одному электрону. Однако, свободный донорный уровень может захватить электрон из зоны проводимости двояким образом в зависимости от направления спина. Следовательно, примесный уровень вырожден двукратно. Это означает, что нейтральное состояние донорной примеси имеет вдвое больший статистический вес по сравнению с ионизованным состоянием. В этом случае $g=2$. Аналогичные рассуждения можно провести и для акцепторных уровней.

Из (8.60) следует, что в полупроводнике, содержащем донорную примесь, при $T=0$ К уровень Ферми лежит посередине между дном зоны проводимости и примесным уровнем. Температурная зависимость E_F обусловлена температурной зависимостью N_c и членом $\kappa_B T$ в (8.60). С увеличением T в области

низких температур, когда $g N_c < N_d$, уровень Ферми сначала приближается к зоне проводимости, а затем начинает опускаться в запрещенную зону. При $g N_c = N_d$ снова имеем $E_F = \frac{E_c - E_d}{2}$. Дальнейший рост температуры ведет к снижению

E_F (рис. 8.7). Это снижение приводит к тому, что концентрация электронов увеличивается с ростом T по экспоненциальному закону. Действительно, подставляя (8.60) в выражение для концентрации

$$n = N_c e^n,$$

получаем

$$n = N_c \exp \left(-\frac{E_c - E_d}{2 \kappa_B T} - \frac{1}{2} \ln \frac{g N_c}{N_d} \right) = \sqrt{\frac{N_c N_d}{g}} e^{-\frac{E_c - E_d}{2 \kappa_B T}}. \quad (8.61)$$

Постепенно концентрация электронов в зоне проводимости становится сравнимой с N_d . В этом случае выражение (8.60) для E_F становится неприменимым. Детальный анализ показывает, что здесь

$$E_F = E_c - \kappa_B T \ln \frac{N_c}{N_d} \quad (8.62)$$

и концентрация электронов

$$n = N_d. \quad (8.63)$$

Равенство (8.63) означает, что вся донорная примесь ионизована. Область температур, в которой выполняется условие (8.63), называют *областью истощения примеси*. Полная ионизация примеси наступает, когда E_F опускается на несколько $\kappa_B T$ ниже E_d .

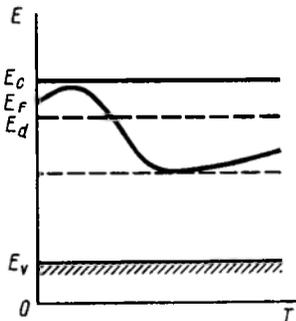


Рис. 8.7. Зависимость уровня Ферми от температуры в донорном полупроводнике

Дальнейшее повышение температуры вызывает увеличение концентрации электронов за счет межзонных переходов. При этом E_F и n будут определяться уравнениями (8.48) и (8.49). Результирующая температурная зависимость концентрации электронов приведена на рис. 8.8. Аналогичные зависимости наблюдаются для дырок в полупроводниках, содержащих акцепторную примесь.

Подвижность. В примесных полупроводниках носители заряда рассеиваются не только на фонах, но и на ионизованных атомах

примесей. Например, в донорном полупроводнике свободные электроны, движущиеся вблизи иона примеси, заряженного положительно, изменяют свою траекторию так, как показано на рис. 8.2. Ясно, что чем выше скорость электрона, тем меньше будет его отклонение. Расчеты показывают, что подвижность, обусловленная рассеянием на ионизованной примеси в случае невырожденного электронного газа:

$$\mu \sim T^{3/2}, \quad (8.64)$$

а в случае вырожденного газа она не зависит от температуры.

Рассматриваемый механизм рассеяния играет решающую роль в области низких температур, когда концентрация фононов мала. При высоких температурах доминирует рассеяние на фононах. На рис. 8.9 изображена температурная зависимость подвижности для примесного невырожденного полупроводника, учитывающая как рассеяние на ионах, так и рассеяние на фононах. С учетом изложенного можно сделать вывод о том, какой должна быть температурная зависимость электропроводности примесного полупроводника. В интервале температур, где концентрация носителей экспоненциально зависит от температуры, $\sigma(T)$ также практически является экспоненциальной функцией, а в области истощения примеси ход кривой $\sigma(T)$ определяется температурной зависимостью подвижности. Типичный вид температурной зависимости электропроводности невырожденного полупроводника показан на рис. 8.10.

Опыт показывает, что с увеличением концентрации доноров

(или акцепторов) наклон прямых $\ln \sigma$ от $\frac{1}{T}$ в области при-

месной проводимости уменьшается. Согласно (8.61), это значит, что уменьшается энергия ионизации примеси. При некоторой критической концентрации она обращается в нуль. Для элементов пятой группы в германии эта критическая концентрация составляет $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в кремнии — $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Полупроводник, в котором энергия ионизации примеси обратилась в нуль, называют часто *полуметаллом*. В нем концентрация электронов и электропроводность нечувствительны к температуре (кроме области температур, где начинается собственная проводимость).

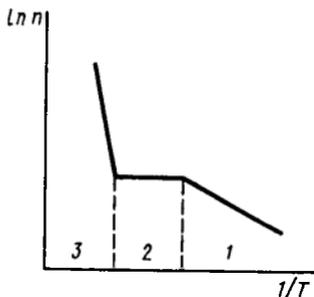


Рис. 8.8. Зависимость концентрации электронов от температуры в донорном полупроводнике:

1 — ионизация примесей; 2 — область истощения; 3 — переходы из валентной зоны в зону проводимости

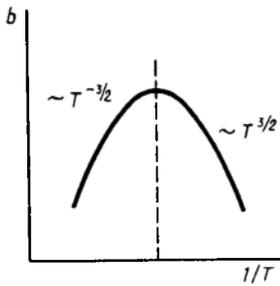


Рис. 8.9. Зависимость подвижности носителей заряда от температуры в примесном полупроводнике

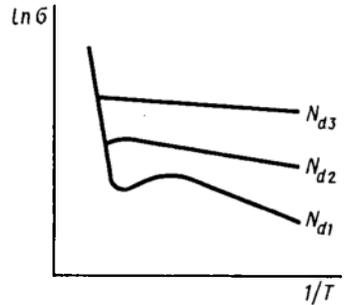


Рис. 8.10. Зависимость удельной электропроводности невырожденного примесного полупроводника от температуры ($N_{d1} < N_{d2} < N_{d3}$)

Наблюдаемые явления связаны с образованием при больших концентрациях примеси *примесных зон*. Когда N_d велика, волновые функции электронов, связанных с примесными атомами, перекрываются. Это приводит к расщеплению примесных уровней в зону. С увеличением концентрации примеси эта зона все более расширяется и в конце концов сливается с зоной проводимости. Таким образом, исчезает энергия ионизации примеси.

В полупроводниках с высоким содержанием примеси в области низких температур проявляется специфический механизм проводимости, получивший название *проводимости по примесной зоне*. Предположим, что мы имеем донорный полупроводник с такой концентрацией доноров, при которой образовалась примесная зона. В любом реальном полупроводнике всегда имеется и некоторая концентрация акцепторов. Поэтому часть электронов с донорных уровней перейдет на акцепторные. Электроны, локализованные на донорных уровнях, получают, таким образом, возможность «перескочить» на свободные донорные уровни. Приложение внешнего электрического поля приводит к тому, что прыжки приобретают направленный характер. Если температуру полупроводника повышать, то постепенно будет доминировать обычная проводимость в зоне проводимости.

8.5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В предыдущей главе было отмечено, что к диэлектрикам относятся твердые тела, у которых ширина запрещенной зоны превышает 2—3 эВ. Ясно, что при комнатной и более низкой температуре заброс электронов из валентной зоны в зону проводимости практически отсутствует, т. е. концентрация свобод-

ных носителей в диэлектрике исключительно мала. Поэтому при указанных условиях, в отличие от узкозонных полупроводников, собственная проводимость здесь ничтожна.

В то же время при наличии в диэлектрике примесных атомов свободные носители заряда могут появиться за счет термической активации примесных уровней. Вследствие этого при нормальных и низких температурах проводимость в диэлектриках имеет примесный характер. Так же как и в полупроводниках, носителями заряда здесь могут быть электроны и дырки. Если примесь имеет донорный характер, то основными носителями заряда являются электроны, а неосновными — дырки. Такой диэлектрик (по аналогии с полупроводником) называют *электронным*, или *диэлектриком n-типа*. Если же примеесь акцепторная, то основными носителями будут дырки. В этом случае диэлектрик называют *дырочным*, или *p-типа*.

При приложении к диэлектрику электрического поля свободные носители начинают ускоряться и, таким образом, возникает электропроводность. В соответствии с природой носителей заряда (электроны или дырки) рассмотренный механизм электропроводности называют в общем случае *электронным*. Очевидно, что вследствие низкой концентрации электронов (дырок) электропроводность диэлектриков незначительна. Для различных веществ она колеблется от 10^{-10} до 10^{-22} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Необходимо отметить, что механизм генерации может быть не только тепловым. Электроны проводимости в диэлектрике могут появиться за счет облучения светом соответствующей длины волны, быстрыми частицами, вследствие приложения сильных полей.

Если электронная проводимость диэлектрика имеет собственный характер, что возможно при повышенных температурах, то, так же как и в случае полупроводников,

$$\sigma = e n \mu_n + e p \mu_p. \quad (8.65)$$

Здесь, как и ранее, n и p — концентрации электронов и дырок, а μ_n и μ_p — подвижность этих носителей. В случае примесной проводимости вклад в проводимость дает только один сорт носителей.

Температурная зависимость электронной проводимости диэлектриков достаточно хорошо описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{\Delta E}{k_B T} \right). \quad (8.66)$$

Экспоненциальная зависимость $\sigma(T)$ является следствием того, что концентрация носителей изменяется с температурой по экспоненциальному закону

$$n = 2 (2 \pi m^* h^{-2} k_B T)^{3/2} \exp \left(- \frac{\Delta E}{k_B T} \right) \quad (8.67)$$

(здесь ΔE — ширина запрещенной зоны), а подвижность ме-

няется более медленно. Если доминирует рассеяние носителей на акустических колебаниях решетки, то, так же как и в полупроводниках,

$$\mu = a T^{-3/2}. \quad (8.68)$$

Однако в отличие от полупроводников во многих диэлектриках подвижность электронов и дырок чрезвычайно мала: в сотни и даже в тысячи раз ниже, чем в полупроводниках. Столь низкие значения подвижности связаны с тем, что электроны находятся в этих веществах в связанном состоянии, образуя квазичастицы — *поляроны*.

Таким образом, кроме электронного механизма проводимости в диэлектриках может существовать также и другой механизм переноса заряда, получивший название *поляронного*.

Поляронная проводимость возникает в том случае, когда электроны или дырки сильно связаны с кристаллической решеткой. При низкой концентрации свободных носителей заряда в диэлектрике может существовать электрическое поле, приводящее к смещению связанных зарядов (поляризации). В ряде случаев электроны проводимости поляризуют своим полем окружающую их область диэлектрика и локализуются в ней. Эта область искаженной решетки вместе с находящимся в ней электроном (или дыркой), вызвавшим искажение, и получила название *полярона*. Под действием электрического поля электрон перемещается вместе с поляризованной областью, т. е. имеет место движение полярона. Поляронная проводимость характерна для ионных кристаллов, где кулоновское взаимодействие между электронами и ионами, образующими кристаллическую структуру, особенно велико. Поскольку в этом случае электроны проводимости оказываются в связанном состоянии, их эффективная масса в тысячи раз превышает значения m^* , характерные для металлов и полупроводников. Соответственно подвижность носителей в диэлектриках в тысячи раз меньше подвижности в металлах и полупроводниках.

В зависимости от силы электрон-фононного взаимодействия могут образоваться *поляроны большого радиуса* (ПБР) или *поляроны малого радиуса* (ПМР). Если область искажения вокруг электрона значительно больше параметра элементарной ячейки a , то говорят о *поляроне большого радиуса*. ПБР образуется в том случае, когда электрон-фононное взаимодействие слабое. Искажения решетки при этом невелики, и условия перемещения электронов (дырок) не очень сильно отличаются от условий движения свободных носителей. Однако при движении электрона вместе с ним движется и вся искаженная область. Это приводит к значительному — в десятки раз — уменьшению подвижности. Подвижность ПБР определяется выражением

$$\mu_{\text{ПБР}} = \frac{e\gamma}{2m^*\omega_0} \left(\exp \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} - 1 \right), \quad (8.69)$$

где γ — некоторая постоянная, называемая константой связи; m^* — эффективная масса полярона; ω_0 — частота оптических фононов. Видно, что подвижность с ростом температуры уменьшается по экспоненциальному закону, а не степенному, как в случае электронов проводимости.

При сильном электрон-фононном взаимодействии область искажений может быть соизмерима с параметром a . Этот случай соответствует образованию *полярона малого радиуса*. Из-за сильного взаимодействия электрона с решеткой ПМР оказывается очень стабильным. За счет тепловых флуктуаций ПМР перемещается в кристалле «прыжками», из одного положения в другое. Если к диэлектрику приложено электрическое поле, то прыжки ПМР становятся направленными, т. е. возникает *прыжковая проводимость*. Подвижность ПМР чрезвычайно мала. Ее зависимость от температуры описывается выражением

$$\mu_{\text{ПМР}} = \frac{e a^2 \omega_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (8.70)$$

где e — заряд электрона; a — постоянная решетки; ω_0 — частота оптических фононов; ΔE — энергия активации «прыжка».

Если к диэлектрику приложены слабые электрические поля (в области выполнения закона Ома), то они не могут изменить ни концентрации, ни подвижности носителей заряда. Значения величин n и μ , таким образом, остаются весьма низкими, и вклад электронной проводимости незначителен. В сильных электрических полях ситуация резко меняется. Энергии электрического поля может быть достаточно для освобождения полем электронов (или дырок) из связанного состояния. Вследствие этого возрастает подвижность носителей заряда. Кроме того, из-за ударной ионизации резко увеличивается и концентрация освобожденных электронов в зоне проводимости (или дырок в валентной зоне). Все это приводит к росту электронной проводимости.

В некоторых диэлектриках доминирующей является *ионная проводимость*, при которой ток переносится положительными (катионы) или отрицательными (анионы) ионами. При этом в постоянном электрическом поле осуществляется не только перенос заряда, но и перенос вещества. Анионы движутся к аноду, катионы — к катоду. Поскольку концентрация носителей заряда в объеме диэлектрика в этом случае постепенно уменьшается, значение ионного тока зависит от времени.

В твердых диэлектриках ионный ток переносится слабосвязанными ионами. Предположим, что концентрация таких ионов равна n_0 . Перемещение иона из одного положения равновесия в другое может произойти только тогда, когда будут преодолены силы, связывающие его с соседними частицами. Другими словами, ион должен преодолеть энергетический барьер E_0 . Ве-

роятность такого перехода при тепловом хаотическом движении пропорциональна фактору Больцмана: $\exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right)$.

Если к диэлектрику приложить электрическое поле, то появится некоторое количество ионов, преодолевающих барьеры преимущественно в направлении поля. Они и обуславливают ионную проводимость. Расчеты показывают, что в этом случае

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \delta^2 \nu}{6 k_B T} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (8.71)$$

где δ — расстояние, на которое перескакивает ион.

Часто при низких температурах ионная проводимость диэлектрика обусловлена примесями, а при высоких связана с перемещением основных ионов вещества. Зависимость $\sigma(T)$ в этом случае описывается выражением вида

$$\sigma = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right). \quad (8.72)$$

В последние годы пристальное внимание исследователей привлечено к особому классу твердых тел, обладающих высокой ионной проводимостью (до $\sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Такие вещества получили название *суперионных проводников*. Их проводимость по порядку величины близка к проводимости расплавов и концентрированных растворов электролитов. Поэтому суперионные проводники называют также *твердыми электролитами*. Одним из наиболее изученных твердых электролитов является Ag_4RbI_5 .

Аномально высокая ионная проводимость появляется при некоторой температуре $T_{\text{кр}}$, характерной для каждого вещества. Такое увеличение проводимости обусловлено, в конечном счете, скачкообразным разупорядочением («плавлением») подрешетки, образованной одним из сортов ионов. Другая подрешетка, т. е. объемная структура, образованная другим сортом (или сортами) ионов, сохраняет при этом «жесткость» и обеспечивает тем самым механическую прочность кристалла как целого.

Таким образом, суперионные кристаллы могут находиться в двух качественно различных фазах. При $T < T_{\text{кр}}$ они ведут себя аналогично обычным ионным кристаллам (*диэлектрическая фаза*), а при $T > T_{\text{кр}}$ переходят в особое состояние — суперионное (*электролитическая фаза*).

Одной из областей применения твердых электролитов является использование их в батареях, предназначенных для работы в космических условиях.

8.6. СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

До сих пор, рассматривая электропроводность твердых тел, мы считали, что время релаксации τ не зависит от величины электрического поля. В этих условиях плотность тока пропорциональна напряженности поля $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, т. е. электропроводность σ является не зависящей от поля величиной. Опыт показывает, однако, что независимость σ от \vec{E} наблюдается лишь в полях, напряженность которых меньше некоторой критической величины. При $\vec{E} > \vec{E}_{кр}$ электропроводность изменяется по мере роста \vec{E} , т. е. закон Ома перестает выполняться. Это является следствием изменения либо концентрации носителей заряда, либо их подвижности.

Явления, приводящие к отступлению от закона Ома в сильных электрических полях, можно разделить на две группы. К первой относятся явления, изменяющие время релаксации, а следовательно, подвижность носителей. Это разогрев электронного газа и эффект Ганна. Вторая группа явлений, в которую входят ударная ионизация и эффект Зинера, вызывает изменение концентрации носителей.

Разогрев электронного газа. Подвижность носителей заряда определяется временем релаксации, которое связано с длиной свободного пробега и скоростью частицы $\tau = \frac{\lambda}{v}$. В случае невырожденного электронного газа результирующая скорость движения электрона складывается из скорости дрейфа и скорости теплового движения:

$$\vec{v} = \vec{v}_d + \vec{v}_T. \quad (8.73)$$

В слабых полях $\vec{v}_d \ll \vec{v}_T$ и результирующая скорость определяется тепловой скоростью \vec{v}_T . Она не зависит от напряженности поля, вследствие чего не зависит от \vec{E} и подвижность. Поскольку концентрация электронов также не зависит от поля, электропроводность является постоянной величиной.

По мере увеличения напряженности поля \vec{E} возрастает скорость дрейфа. Когда \vec{v}_d становится сравнимой с тепловой скоростью, результирующая скорость начинает зависеть от \vec{E} . Это приводит к зависимости подвижности и электропроводности от \vec{E} , т. е. к отклонению от закона Ома.

Увеличение результирующей скорости электронов в сильных

полях приводит к возрастанию энергии электронов, т. е. к увеличению температуры электронного газа. Поэтому данный эффект называют *разогревом электронного газа*, а сами электроны в этом случае называют *горячими электронами*.

Заметим, что разогрев электронного газа наблюдается в полупроводниках и практически не имеет места в металлах. Причиной этого является невозможность создать в металле сильные поля из-за высокой концентрации свободных электронов и эффекта экранирования.

Эффект Ганна. В 1963 г. Дж. Ганн, изучая поведение арсенида галлия в области сильных полей, обнаружил новое явление, заключающееся в возникновении колебаний тока с частотой $10^9 \div 10^{10}$ Гц при приложении к кристаллу постоянного электрического поля. Этот эффект наблюдался позднее в фосфиде галлия, фосфиде индия и ряде других полупроводников и получил название эффекта Ганна. Он также связан с изменением подвижности носителей заряда в сильных полях. Однако механизм изменения μ отличен от рассмотренного выше.

Многие полупроводники, в частности, арсенид галлия, имеют достаточно сложную зонную структуру. Так, зона проводимости арсенида галлия кроме минимума $E(\kappa)$ при $\kappa=0$ имеет второй минимум в направлении $[100]$ при $\kappa=0,8\kappa_0$, где κ_0 — волновой вектор, соответствующий границе зоны Бриллюэна в направлении $[100]$. Схематически зонная структура GaAs изображена на рис. 8.11. Второй минимум (Б) расположен выше первого (А) на 0,36 эВ. Поскольку кривизна зависимости $E(\kappa)$ в области этих двух максимумов различна, различна и эффективная масса электронов, находящихся в этих минимумах. В области минимума А $m_A^* \approx 0,7 m$, т. е. электроны легкие. В области минимума Б $m_B^* \approx 1,2 m$, т. е. электроны тяжелые. Подвижность легких электронов составляет $\mu_A \approx 4000 \div 8000$ см²/В·с, подвижность тяжелых $\mu_B \approx 100 \div 200$ см²/В·с.

Изменение подвижности носителей в сильных полях связано с переходом электронов из минимума А в минимум Б. При слабых полях электроны находятся в термодинамическом равновесии с решеткой. Поскольку энергия электронов в обычных условиях много меньше расстояния (по шкале энергий) между минимумами $\kappa_B T \ll \Delta E$, практически все электроны занимают уровни в минимуме А, т. е. $n_A = n_0$. Плотность тока в этом случае

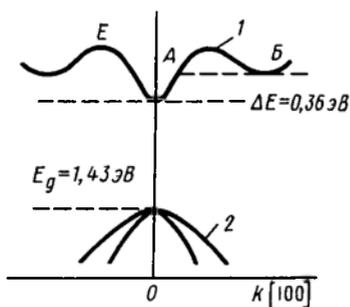


Рис. 8.11. Зонная структура арсенида галлия: 1 — зона проводимости, 2 — валентная зона

$$\vec{j} = e n_0 \mu_A \vec{E}. \quad (8.74)$$

С ростом напряженности поля энергия электронов повышается и при некоторой критической величине $E_{кр}$ становится возможным их переход из минимума А в минимум В, где подвижность значительно ниже. Плотность тока при этом падает и в конечном итоге становится равной

$$\vec{j}_2 = e n_0 \mu_B \vec{E}. \quad (8.75)$$

В результате на зависимости $\vec{j}(\vec{E})$ появляется участок с отрицательной дифференциальной проводимостью (рис. 8.12).

Рассмотрим более подробно механизм электрической неустойчивости, приводящей к высокочастотным осцилляциям тока. Это удобно сделать на примере опыта Ганна. Предположим, что к образцу полупроводника, имеющему форму параллелепипеда длиной L приложено внешнее напряжение. Если полупроводник однороден, то электрическое поле в образце будет также однородным. Однако любой реальный кристалл содержит некоторые неоднородности. Наличие неоднородности с повышенным сопротивлением приводит к тому, что в этом месте образца напряженность электрического поля будет иметь повышенное значение. При увеличении напряженности внешнего поля значение $E_{кр}$ здесь будет достигнуто раньше, чем в остальной части образца. Вследствие этого в области неоднородности начинаются переходы из минимума А в минимум В, т. е. появляются тяжелые электроны. Подвижность здесь уменьшается, а сопротивление дополнительно возрастает. Это приводит к увеличению напряженности поля в месте локализации неоднородности и более интенсивному переходу электронов в минимум В. Поле в образце становится резко неоднородным. Образовавшаяся зона с сильным электрическим полем получила название электрического домена.

Домен, содержащий тяжелые электроны, под действием поля перемещается вдоль образца с относительно низкой скоростью (т. к. подвижность тяжелых электронов мала). Легкие электроны также перемещаются в поле, причем с большей скоростью. Те легкие электроны, которые движутся сзади домена, догоняют его и образуют область отрицательного объемного заряда, а те, которые движутся впереди, уходят от домена, и, таким образом, формируется область, обедненная электронами, т. е. область положительного объемного

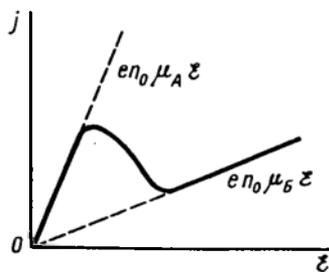


Рис. 8.12. Зависимость плотности тока от напряженности электрического поля для полупроводника, имеющего зонную структуру, изображенную на рис. 8.11

8.11

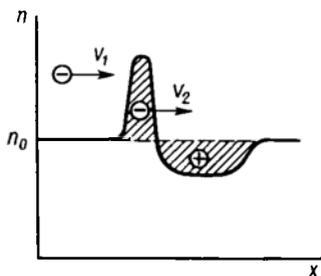


Рис. 8.13. Структура электрического домена

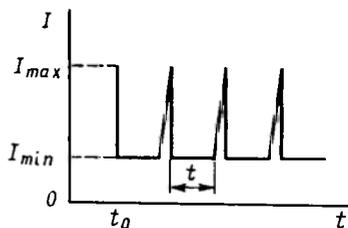


Рис. 8.14. Оцилляции тока в эффекте Ганна

заряда (рис. 8.13). Через некоторое время устанавливается стационарное состояние, при котором скорость движения домена будет равна скорости перемещения электронов вне домена. Это происходит потому, что поле внутри домена сильно возросло и вследствие этого возрастает скорость движения электронов в нем. Поле вне домена, наоборот, резко уменьшилось. Поэтому дрейфовая скорость электронов за пределами домена снижается. Когда домен достигает границы образца, он разрушается.

Пусть внешнее напряжение прикладывается к образцу в момент времени t_0 . При этом возникает ток, имеющий некоторое максимальное значение силы I_{max} (рис. 8.14). Сразу же на одной из неоднородностей начинается образование домена. Этот процесс протекает очень быстро, т. к. постоянная времени, связанная с переходом электронов из минимума А в минимум Б, составляет $\sim 10^{-12}$ с. Сила тока резко уменьшается до значения I_{min} . Величина I_{min} определяется скоростью движения домена. Это значение тока сохраняется до тех пор, пока домен не разрушится на границе образца. Очевидно, что время движения домена

$$t' = \frac{L}{v_d}, \quad (8.76)$$

где v_d — скорость движения домена. Сила тока снова возрастает до значения I_{max} , снова образуется домен и ток уменьшается. Так возникают колебания тока. Частота колебаний определяется длиной образца. Например, при $L=50$ мкм она составляет 2 ГГц. Скорость движения домена не зависит от внешнего поля и составляет 10^7 см/с. Поле лишь изменяет толщину домена.

Эффект Ганна используется при создании генераторов СВЧ колебаний.

Ударная ионизация. Увеличение электропроводности твердого тела в сильных полях связано с увеличением концентрации носителей заряда. При полях, напряженность которых превы-

шает 10^5 В/см, электроны проводимости приобретают энергию, достаточную для ионизации атомов. В результате ионизации образуются электронно-дырочные пары, которые ускоряются полем до высоких энергий и тоже могут ионизовать атомы. Таким образом, концентрация свободных носителей *лавиннообразно* нарастает. Этот процесс и получил название *ударной ионизации*. Ударная ионизация не приводит к немедленному пробое вещества, поскольку электроны (и дырки), рассеиваясь на фононах, передают свою энергию решетке и могут рекомбинировать.

Эффект Зинера. Его наблюдают в очень сильных полях (больше 10^7 В/см). Увеличение концентрации носителей в этом случае осуществляется за счет туннельного перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. У полупроводника, помещенного в электрическое поле, наблюдается наклон энергетических зон, тем больший, чем выше напряженность электрического поля (рис. 8.15). Переход AB через запрещенную зону не требует затрат энергии и осуществляется за счет туннельного эффекта. Ширина барьера AB уменьшается с увеличением напряженности поля. Вследствие этого увеличивается вероятность туннельного перехода.

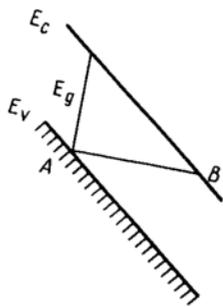


Рис. 8.15. Энергетические зоны полупроводника в сильном электрическом поле.

8.7. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Кинетические явления, возникающие в твердых телах при совместном действии на них электрического и магнитного полей, называются *гальваномагнитными явлениями*. Рассмотрим одно из наиболее изученных гальваномагнитных явлений, получившее название *эффекта Холла*.

Предположим, что образец прямоугольной формы, по которому течет ток с плотностью \vec{j} , помещен в магнитное поле, направленное перпендикулярно вектору \vec{j} (рис. 8.16). Пусть носителями заряда являются электроны. Электрическое поле \vec{E} ускоряет электрон, и он приобретает дрейфовую скорость:

$$\vec{v}_d = \mu \vec{E}. \quad (8.77)$$

На движущуюся с этой скоростью частицу действует сила Лоренца:

$$F_A = -e[\vec{v}_d \cdot \vec{B}], \quad (8.78)$$

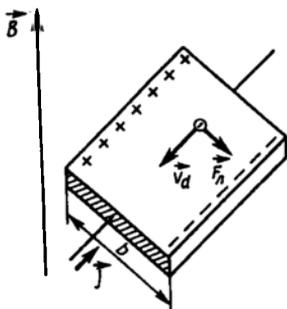


Рис. 8.16. Возникновение холловской разности потенциалов

направленная перпендикулярно векторам \vec{v}_d и \vec{B} . Под действием сил — eE и F_H электрон движется по траектории, получающейся в результате сложения двух видов движения: перемещения вдоль образца и вращения (обусловленного действием силы Лоренца). Такой траекторией является обычно циклоида. Магнитное поле, при котором радиус кривизны траектории много больше длины свободного пробега электрона, называют слабым. Будем считать магнитное поле слабым.

Под действием силы Лоренца электроны отклоняются к боковой поверхности образца, в результате чего на ней создается избыток отрицательного заряда. На противоположной стороне появится недостаток отрицательного заряда, т. е. избыток положительного. Разделение зарядов будет происходить до тех пор, пока сила, действующая на электроны со стороны возникшего электрического поля \vec{E}_H , направленного от одной боковой поверхности к другой, не скомпенсирует силу Лоренца. Поле \vec{E}_H получило название *поля Холла*, а само явление возникновения в образце с текущим по нему током поперечного электрического поля под действием магнитного поля было названо эффектом Холла. Итак, разделение зарядов прекратится при условии

$$e v_d B - e E_H = 0. \quad (8.79)$$

Отсюда легко найти разность потенциалов V_H между боковыми гранями, называемую э. д. с. Холла. Если ширина образца равна b , то

$$V_H = E_H \cdot b = v_d B b. \quad (8.80)$$

Находя v_d из выражения для плотности тока

$$j = -e \cdot n \cdot v_d \quad (8.81)$$

и подставляя в (8.80), получаем

$$V_H = -\frac{1}{ne} j B b = R \cdot j \cdot B b. \quad (8.82)$$

Видно, что V_H пропорциональна плотности тока и величине магнитного поля. Коэффициент пропорциональности R называется *постоянной Холла*:

$$R = -\frac{1}{ne}. \quad (8.83)$$

Если носителями заряда являются дырки, то, как нетрудно заметить, действующая на них сила Лоренца отклоняет их в ту же сторону, куда отклоняются электроны. При этом для постоянной Холла имеем

$$R = \frac{1}{pe}. \quad (8.84)$$

Произведение постоянной Холла на проводимость определяет подвижность носителей заряда:

$$R\sigma = \mu_H, \quad (8.85)$$

которая получила название *холловской подвижности*. Она может немного отличаться от подвижности, определяемой по величине проводимости, т. к. время релаксации τ входит в теорию эффекта Холла и проводимости несколько различным образом.

Измерение эффекта Холла совместно с измерениями проводимости образца позволяют получать информацию о знаке носителей заряда концентрации носителей и их подвижности.

В 1980 г. К. фон Клитцинг, изучая эффект Холла на кремниевом полевом транзисторе, сделал неожиданное открытие. Он обнаружил, что при некоторых условиях холловское сопротивление R_H , определяемое отношением холловского напряжения V_H к току I , текущему через образец, становится квантованным и выражается при этом лишь через комбинацию фундаментальных физических постоянных — постоянной Планка и

заряда электрона $\frac{h}{e^2}$ — и целое число i :

$$R_H = \frac{h}{i e^2}, \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

Таким образом, измерение квантового эффекта Холла позволяет определить фундаментальную физическую постоянную — отношение $\frac{h}{e^2}$. За это открытие в 1985 г. К. фон Клитцинг

был удостоен Нобелевской премии.

Для наблюдения квантового эффекта Холла необходимо, чтобы электронный газ находился в двумерном состоянии. Что такое двумерный электронный газ и как его получить?

Свободный электрон может перемещаться в любом направлении, например, вдоль любой из осей координат x , y и z . Электроны двумерного электронного газа вдоль двух осей, например, x и y , движутся как свободные частицы, а движение вдоль оси z им запрещено. Таким образом, электронный газ является двумерным в том смысле, что движение электронов в нем является двумерным.

Двумерный электронный газ обычно получают на поверхности полупроводника, граничащей с диэлектриком. В диэлектри-

ке имеются положительные заряды, создающие электрическое поле, перпендикулярное поверхности полупроводника. Электроны полупроводника, имеющие отрицательный заряд, притягиваются к границе, т. к. их энергия здесь понижается.

Если ширина потенциальной ямы, в которую «скатываются» электроны, мала по сравнению с дебройлевской длиной волны электронов, их энергетический спектр становится дискретным. Именно дискретность энергетических уровней двумерного электронного газа является причиной квантования эффекта Холла и фундаментальности его свойств.

8.8. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ УРОВНЕЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Выше было показано, что ограничение кристалла поверхностью приводит к появлению в запрещенной зоне локализованных состояний. Эти поверхностные уровни, так же как уровни примесей и дефектов, могут оказывать существенное влияние на физические свойства твердых тел. Это влияние может сказываться в следующих явлениях.

1. Поверхностные уровни, так же как уровни примесей или дефектов, могут быть донорами или акцепторами электронов. Следовательно, они могут изменять концентрацию носителей заряда. Через них может также осуществляться рекомбинация носителей.

2. При высокой плотности поверхностных состояний возможно образование поверхностной двумерной зоны. Если эта зона заполняется электронами частично, то должна возникнуть поверхностная, проводимость металлического типа. В случае металлов она не может конкурировать с большей объемной проводимостью, но в диэлектриках и полупроводниках, особенно приготовленных в виде тонких пленок, поверхностная проводимость может давать существенный вклад в общую проводимость образца.

3. В поликристаллических образцах поверхностные зоны могут существовать на поверхностях кристаллов. Если размеры последних малы, то поверхностная проводимость может доминировать над объемной.

4. Поверхностные уровни могут захватывать электроны и создавать большой отрицательный поверхностный заряд. В приповерхностном слое кристалла образуется недостаток электронов, т. е. создается избыточный положительный заряд. Возникающее таким образом электрическое поле может достигать $10^7 \div 10^8$ В/см. Оно искривляет энергетические зоны вблизи поверхности кристалла. Искривление зон приводит к изменению работы выхода электронов и ряда других свойств.

Кроме перечисленных явлений поверхностные уровни могут оказывать влияние на поглощение света, процессы адсорбции атомов на поверхности твердых тел и т. д.

СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Из всего многообразия физических свойств важнейшими свойствами, характеризующими вещество как диэлектрик, являются электрические — *поляризация, электропроводность, диэлектрические потери* и т. д. Многие годы диэлектрики применялись в основном как изоляторы. Поэтому наибольшее значение имели их малые электропроводности и диэлектрические потери, высокая электрическая прочность. В современных условиях диэлектрики используют не только в качестве пассивных элементов различных электрических схем. С их помощью осуществляют преобразование механической и тепловой энергии в электрическую (пьезоэлектрики и пироэлектрики). Ряд диэлектриков находит применение для детектирования, усиления, модуляции электрических и оптических сигналов. При этом важную роль играют такие свойства, как фотоэффект, электрооптические и гальваномагнитные явления.

9.1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Еще в экспериментах Фарадея было установлено, что при заполнении диэлектриком пространства между пластинами конденсатора емкость последнего увеличивается в ϵ раз. Значение величины ϵ , которую называют *диэлектрической проницаемостью*, зависит только от свойств диэлектрика. Емкость C конденсатора связана с зарядом Q на его пластинах и разностью потенциалов V соотношением

$$C=Q/V. \quad (9.1)$$

Таким образом, увеличение емкости при постоянном заряде на электродах означает, что разность потенциалов уменьшается. (Предполагается, что конденсатор не подключен к источнику тока и электропроводность диэлектрика равна нулю, так что заряды не стекают.) Отсюда следует сделать вывод, что электрическое поле внутри конденсатора стало меньше, несмотря на то, что заряд на пластинах не изменился. Уменьшение напряженности поля можно объяснить, допустив, что на одной поверхности диэлектрика индуцируется положительный заряд, а на другой — отрицательный. Эти заряды нейтрализуют часть полного заряда на обкладках конденсатора, что и уменьшает напряженность поля в диэлектрике по сравнению с вакуумом (рис. 9.1).

Каков механизм появления поверхностных зарядов? Этот вопрос мы детально обсудим ниже, а сейчас введем некоторые

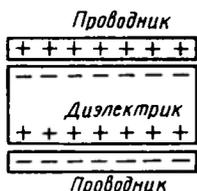


Рис. 9.1. Плоский конденсатор, заполненный диэлектриком

макроскопические параметры, характеризующие поляризацию диэлектрика в электрическом поле.

Под действием электрического поля частицы, составляющие диэлектрик (атомы, ионы, молекулы), превращаются в диполи. Это связано со смещением в направлении поля и против положительных и отрицательных зарядов, из которых построены эти частицы. Положительные полюса всех диполей оказываются сдвинутыми в направлении поля, а отрицательные — в противоположном направлении. Таким образом, в диэлектрике, помещенном в электрическом поле, возникает *электрический момент (дипольный момент)*, который связан с дипольными моментами отдельных частиц и их плотностью. Величину, равную отношению электрического момента диэлектрика к его объему, называют *поляризуемостью*. В общем случае

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i, \quad (9.2)$$

где \vec{p}_i — элементарные электрические моменты, возникающие в диэлектрике под действием поля; N — объемная плотность диполей.

В изотропных диэлектриках все элементарные дипольные моменты имеют одно и то же направление — направление поля. В этом случае векторную сумму в (9.2) можно заменить скалярной. Если смещение зарядов составляет Δx , то

$$P = N e \Delta x. \quad (9.3)$$

Таким образом, поляризуемость можно вычислить, если известны значения элементарных дипольных моментов и плотность диполей.

Кроме поляризуемости вводят еще такие макроскопические характеристики, как напряженность \vec{E} электрического поля в диэлектрике и электрическая индукция \vec{D} . Векторы \vec{D} , \vec{E} и \vec{P} связаны соотношениями:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}, \quad (9.4)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (9.5)$$

Здесь ϵ_0 — электрическая постоянная ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Для большинства диэлектриков в слабых и умеренных полях ϵ не зависит от \vec{E} (по крайней мере, в полях с напряженностью до $\sim 10^6$ В/м). В таком случае из (9.4) и (9.5) получим

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E}. \quad (9.6)$$

Величину $\chi = \epsilon - 1$ называют *относительной диэлектрической восприимчивостью*. В изотропных диэлектриках векторы \vec{D} , \vec{E} и \vec{P} имеют одно и то же направление, так что χ и ϵ — простые числа.

В анизотропных кристаллах диэлектрическая проницаемость различна в разных направлениях. (Например, в кристалле титаната бария, имеющего тетрагональную структуру, в направлении оси четвертого порядка, в переменном поле частоты 1 кГц $\epsilon = 200$, тогда как в любом направлении, перпендикулярном этой оси, $\epsilon = 4000$). Анизотропия диэлектрической проницаемости описывается тензором второго ранга ϵ_{ij} . Это следует из

уравнения (9.4), в котором \vec{D} и \vec{E} — векторы, т. е. тензоры первого ранга. В тензорной записи это уравнение имеет вид

$$\epsilon_0^{-1} D_i = \epsilon_{ij} E_j; \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (9.7)$$

или в развернутом виде:

$$\begin{aligned} \epsilon_0^{-1} D_1 &= \epsilon_{11} E_1 + \epsilon_{12} E_2 + \epsilon_{13} E_3, \\ \epsilon_0^{-1} D_2 &= \epsilon_{21} E_1 + \epsilon_{22} E_2 + \epsilon_{23} E_3, \\ \epsilon_0^{-1} D_3 &= \epsilon_{31} E_1 + \epsilon_{32} E_2 + \epsilon_{33} E_3. \end{aligned} \quad (9.8)$$

В уравнениях (9.8) тензор ϵ_{ij} содержит девять компонентов. Однако даже для кристаллов с низкой симметрией только шесть из девяти компонентов являются независимыми: тензор ϵ_{ij} является симметричным ($\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$).

Очевидно, что макроскопические свойства диэлектрических материалов обусловлены микроскопическими процессами, происходящими в них при наложении электрического поля. Существует несколько таких процессов, приводящих к возникновению поляризации: смещение электронных оболочек атомов и ионов, смещение положительных ионов относительно отрицательных, ориентация в электрическом поле молекул, обладающих постоянным дипольным моментом, и др.

Для того, чтобы характеризовать различные виды поляризации, необходимо знать не только природу частиц, обуславливающих поляризацию, но и особенности межатомных и межмолекулярных взаимодействий. Если силы, стремящиеся вернуть в исходное положение смещенные электрическим полем частицы, носят квазиупругий характер, то говорят об *упругой поляризации*. Если же электроны, ионы или диполи при смещении в поле за счет тепловой энергии преодолевают потенциальные барьеры, то поляризацию называют *тепловой*. Рассмотрим эти процессы более подробно.

9.2. ЭЛЕКТРОННАЯ УПРУГАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Электронная упругая поляризация является наиболее общим видом поляризации. Она наблюдается во всех диэлектриках независимо от их агрегатного состояния (газ, жидкость,

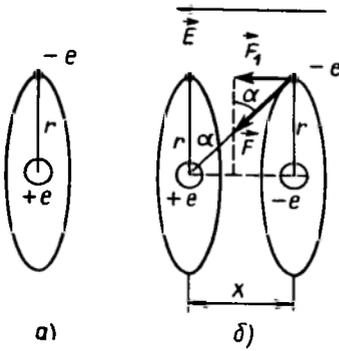


Рис. 9.2. Водородоподобный атом: а — в отсутствие внешнего поля, б — во внешнем электрическом поле

твердое тело) и структуры (кристалл, аморфное вещество). Атомы, из которых состоит диэлектрик, под действием внешнего электрического поля превращаются в электрические диполи вследствие того, что электронные оболочки и ядра смещаются относительно друг друга. Поскольку масса ядер во много раз больше массы электронов, то практически следует говорить о смещении электронов. Время установления электронной упругой поляризации исключительно мало: 10^{-16} — 10^{-17} с. Таким образом, электронная упругая поляризация успевает устанавливаться в переменных полях высоких, вплоть до оптических, частот. Период световых колебаний составляет 10^{-14} — 10^{-13} с, так что запаздывание электронной поляризации наблюдается лишь в ультрафиолетовой области спектра, где частота электромагнитных колебаний 10^{16} — 10^{17} Гц.

Механизм электронной упругой поляризации проще всего понять на примере водородоподобного атома. Если внешнее поле $E=0$, то центр положительного заряда в атоме совпадает с центром отрицательного (рис. 9.2, а). Под действием электрического поля электронная оболочка сместится на некоторое расстояние, т. е. сместится геометрический центр отрицательного заряда. Обозначим смещение x (рис. 9.2, б). Атом находится в равновесии, если

$$eE = \kappa x. \quad (9.9)$$

Предполагается, что возвращающая сила F_1 является упругой с коэффициентом упругости κ . Смещение центров зарядов приводит к образованию электрического дипольного момента $P = ex$. С учетом того, что в равновесии $x = \frac{eE}{\kappa}$, имеем

$$P = \frac{e^2}{\kappa} E. \quad (9.10)$$

Индукированный дипольный момент пропорционален напряженности поля. Коэффициент пропорциональности между P и E обычно обозначают α_e и называют *электронной поляризуемостью*. Из (9.10) следует, что

$$\alpha_e = e^2/\kappa. \quad (9.11)$$

Выше мы предположили, что возвращающая сила является квазиупругой, т. е. $F_1 = \kappa x$. То, что при малых смещениях x это так, нетрудно показать на примере обсуждаемой водородоподобной модели атома. Из рис. 9.2 видно, что возвращающая сила представляет собой проекцию силы притяжения между ядром и электроном на направление напряженности поля, т. е.

$$F_1 = F \cdot \sin \alpha. \quad (9.12)$$

Поскольку

$$F = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 (r^2 + x^2)}, \quad (9.13)$$

$$\sin \alpha = \frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}}, \quad (9.14)$$

то

$$F_1 = \frac{e^2 x}{4 \pi \epsilon_0 (r^2 + x^2)^{3/2}}. \quad (9.15)$$

Внешние поля обычно значительно меньше внутреннего электрического поля в атоме. Поэтому смещение x невелико. При $x \ll r$ из (9.15) получим

$$F_1 = \frac{e^2 x}{4 \pi \epsilon_0 r^3}, \quad (9.16)$$

т. е. действительно возвращающая сила пропорциональна смещению. Из (9.16) следует, что коэффициент упругости

$$\kappa = \frac{F_1}{x} = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^3}. \quad (9.17)$$

Подставляя полученное выражение для κ в (9.11), найдем

$$\alpha_e = 4 \pi \epsilon_0 r^3. \quad (9.18)$$

Видим, что электронная поляризуемость атома определяется его радиусом.

Интересно сравнить экспериментальные значения α_e с вычисленными по формуле (9.18). Рассмотрим, например, поляризуемость атомов аргона. Экспериментальное значение α_e для этого газа равно $1,83 \cdot 10^{-40}$ Ф·м². Атомный радиус аргона $r = 1,91 \cdot 10^{-10}$ м. Подставляя это значение в (9.18), находим $\alpha_e = 7 \cdot 10^{-40}$ Ф·м². Вычисленное значение α_e , конечно, больше наблюдаемого на опыте. Тем не менее, одинаковый порядок этих двух величин дает основание считать рассматриваемую картину явления электронной поляризации в общих чертах правильной. Строгий квантово-механический расчет дает результат, по порядку величины, совпадающей с (9.18).

Формула (9.18) неприменима для сложных атомов. Однако ясно, что поляризуемость таких атомов также должна сильно

возрастать с увеличением радиуса электронных оболочек, поскольку связь между ядром и электроном при этом уменьшается. Наиболее слабо связаны с ядром валентные электроны, поэтому они испытывают под действием поля наибольшее смещение.

Для многих диэлектриков (ионные кристаллы, аморфные вещества) важно знать электронную поляризуемость ионов. Поляризация ионов имеет приблизительно тот же характер, что и поляризация атомов. Наименьшей поляризуемостью обладают такие ионы, у которых электронная оболочка соответствует электронной оболочке инертного газа. Имеется прямая связь между поляризуемостью иона и потенциалом ионизации. Значение потенциала ионизации зависит от энергии связи электрона с ядром. Чем выше эта энергия, тем устойчивее электронная оболочка, т. е. тем выше потенциал ионизации и меньше поляризуемость.

9.3. ИОННАЯ УПРУГАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

В диэлектриках с ионным типом химической связи под действием электрического поля происходит смещение положительных ионов относительно отрицательных. Возникающая таким образом поляризация получила название *ионной упругой поляризации*. Время установления ионной поляризации составляет обычно 10^{-14} — 10^{-15} с. Это означает, что данная поляризация полностью успевает устанавливаться в переменных полях, включая сверхвысокочастотные (10^{10} — 10^{11} Гц). В то же время в инфракрасной области спектра наблюдается запаздывание в установлении ионной поляризации. В качестве простейшего примера рассмотрим поляризацию одной молекулы, состоящей из двух разноименных ионов, например, Na^+ и Cl^- . Будем считать, что заряд сконцентрирован в центре иона (рис. 9.3).

В гл. 2 было показано, что зависимость энергии взаимодействия от расстояния для ионных молекул может быть выражена формулой

$$U(r) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + \frac{b}{r^n}. \quad (9.19)$$

Показатель степени в потенциале отталкивания Борна для различных веществ колеблется обычно от 7 до 11. Коэффициент b определим из условия минимума энергии

$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0. \quad (9.20)$$

Отсюда:

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{4\pi \epsilon_0 n} \quad (9.21)$$

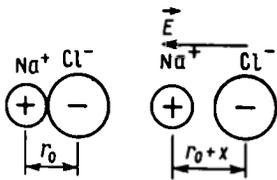


Рис. 9.3. Ионная поляризация молекулы типа NaCl

С учетом этого получаем для однократно заряженных ионов

$$U(r) = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4 \pi \epsilon_0 n r^n} - \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}. \quad (9.22)$$

В электрическом поле E происходит смещение ионов. Если поле невелико, то смещение x будет малым. Так же как и в случае электронной поляризации в системе возникает возвращающая упругая сила κx . Аналогично тому, как это было сделано ранее, запишем

$$e E = \kappa x; \quad (9.23)$$

$$e x = \alpha_i E. \quad (9.24)$$

Отсюда ионная поляризуемость

$$\alpha_i = \frac{e^2}{\kappa}.$$

Для отыскания «упругой» постоянной κ воспользуемся следующим очевидным соотношением

$$U(r_0+x) - U(r_0) = \int \kappa x dx = \frac{\kappa x^2}{2}. \quad (9.25)$$

Продифференцировав дважды левую и правую части (9.25) по x , получим

$$\kappa = \frac{\partial^2 U(r_0+x)}{\partial x^2}. \quad (9.26)$$

Для нахождения второй производной воспользуемся выражением (9.22), в которое вместо r подставим (r_0+x) . После дифференцирования будем иметь:

$$\kappa = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0^3} (n-1). \quad (9.27)$$

При выводе формулы (9.27) было учтено, что $x \ll r_0$. Подставим найденное значение κ в выражение для ионной поляризуемости

$$\alpha_i = \frac{4 \pi \epsilon_0 r_0^3}{n-1}. \quad (9.28)$$

Если считать ионы «жесткими» сферами, то $r_0 = r_a + r_\kappa$, где r_a и r_κ — радиусы аниона и катиона. Таким образом,

$$\alpha_i = \frac{4 \pi \epsilon_0 (r_a + r_\kappa)^3}{n-1} \quad (9.29)$$

Ионная поляризуемость молекулы определяется практически радиусами ионов, и, следовательно, по порядку величины она близка к электронной поляризуемости атомов и ионов.

9.4. ДИПОЛЬНАЯ УПРУГАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Во многих диэлектриках имеются молекулы, которые обладают собственным электрическим моментом \vec{P}_0 , т. е. они представляют собой диполи даже в отсутствие внешнего электрического поля. В ряде случаев при изменении направления ориентации диполей во внешнем электрическом поле возникают упругие возвращающие силы. Очевидно, что это наблюдается тогда, когда диполи более или менее жестко связаны, т. е. упругая дипольная поляризация имеет место в твердых диэлектриках — полярных кристаллах.

В газах и жидкостях, а также в некоторых кристаллических диэлектриках полярные молекулы разориентированы за счет теплового движения, так что результирующая поляризация равна нулю. Под действием внешнего поля устанавливается некоторая преимущественная ориентация диполей в направлении поля. Поскольку ориентация диполей в этом случае зависит от теплового движения, механизм поляризации получил название тепловой дипольной поляризации.

Простейшей полярной молекулой является молекула HCl . Эти несимметричные молекулы, находящиеся в газообразном или в жидком состоянии, могут принимать участие только в тепловой поляризации. В то же время при $T < 98 \text{ K}$ соляная кислота находится в кристаллическом состоянии и диполи образуют упорядоченную структуру. Вследствие этого упорядочения диполей в полярном кристалле существует внутреннее электрическое поле. Во внешнем электрическом поле имеет место упругое отклонение дипольных моментов от равновесной ориентации.

Рассмотрим простейшую модель, из которой можно рассчитать поляризуемость дипольной упругой поляризации. Пусть диполь с моментом \vec{P}_0 ориентирован внутренним

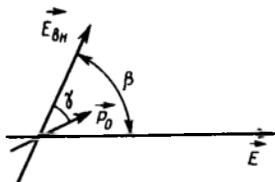


Рис. 9.4. Упругий поворот диполя \vec{P}_0 во внешнем поле \vec{E}

электрическим полем $\vec{E}_{\text{вн}}$. Под действием внешнего поля \vec{E} , направленного под углом β к $\vec{E}_{\text{вн}}$, диполь поворачивается на небольшой угол γ (рис. 9.4). При отклонении диполя от положения равновесия возникает квазиупругая

возвращающая сила \vec{F} . Предположим, что $E < E_{\text{вн}}$. Найдем поляризуемость, считая, что изменение электрического момента системы во внешнем поле пропорционально напряженности поля, т. е.

$$P = \alpha_d E.$$

За счет поворота диполя на угол γ изменяется проекция дипольного момента на направление поля \vec{E} . Это равносильно возникновению момента в направлении поля. Изменение проекции P легко вычислить из рис. 9.4:

$$P = P_0 \cos(\beta - \gamma) - P_0 \cos \beta. \quad (9.30)$$

Перепишем это выражение в виде

$$P = P_0 \left(\sin \beta \sin \gamma - 2 \cos \beta \sin^2 \frac{\gamma}{2} \right). \quad (9.31)$$

Величиной $\sin^2 \frac{\gamma}{2}$ можно пренебречь по сравнению с $\sin \gamma$, поскольку в силу условия $E < E_{\text{вн}}$ угол γ мал. С учетом этого изменение дипольного момента равно

$$P = P_0 \sin \beta \sin \gamma. \quad (9.32)$$

В состоянии равновесия вращающий и возвращающий моменты равны, т. е.

$$P_0 E \sin(\beta - \gamma) = P_0 E_{\text{вн}} \sin \gamma. \quad (9.33)$$

Отсюда найдем $\sin \gamma$. Для этого упростим (9.33). При $E < E_{\text{вн}}$ $\sin(\beta - \gamma) \approx \sin \beta$.

Таким образом,

$$\sin \gamma = \frac{E}{E_{\text{вн}}} \sin \beta \quad (9.34)$$

и

$$P = P_0 \frac{E}{E_{\text{вн}}} \sin^2 \beta. \quad (9.35)$$

В качестве характеристики связи обычно используют не напряженность внутреннего поля $E_{\text{вн}}$, а энергию диполя в поле $E_{\text{вн}}$

$$U_0 = -P_0 E_{\text{вн}} \cos \gamma \approx -P_0 E_{\text{вн}}. \quad (9.36)$$

Отсюда $E_{\text{вн}} = \frac{|U_0|}{P_0}$. Подставляя это значение $E_{\text{вн}}$ в (9.35),

получим

$$P = \frac{P_0^2 \sin^2 \beta}{|U_0|} E. \quad (9.37)$$

Таким образом, поляризуемость дипольной упругой поляризации

$$\alpha_d = \frac{P_0^2}{|U_0|} \sin^2 \beta. \quad (9.38)$$

Видим, что α_d зависит от направления электрического поля. Она максимальна при $\beta = \frac{\pi}{2}$ и $\frac{3\pi}{2}$, т. е. когда $E \perp E_{вн}$, и равна нулю, когда $E \parallel E_{вн}$. Таким образом, вклад этого вида поляризации может обуславливать анизотропию диэлектрической проницаемости. Поляризуемость упруго связанных полярных молекул зависит также от величины момента каждой молекулы и энергии межмолекулярных связей $|U_0|$.

9.5. ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Важным отличием тепловой поляризации от упругой является сильная зависимость поляризуемости от температуры. Из изложенного выше следует, что при тепловом характере поляризации индуцированный внешним полем дипольный момент определяется не только напряженностью электрического поля, но и интенсивностью теплового движения частиц, участвующих в поляризации. Такими частицами являются диполи, ионы и электроны. В соответствии с этим различают *дипольную тепловую, ионную тепловую и электронную тепловую поляризацию*.

В отличие от упругой поляризации тепловая поляризация устанавливается достаточно медленно. Приложение внешнего электрического поля к диэлектрику, находящемуся в состоянии термодинамического равновесия, приводит к определенной перестройке системы (диэлектрика). В результате этого через некоторое время, называемое *временем релаксации*, устанавливается новое поляризованное равновесное состояние. Если электрическое поле выключить, то за счет тепловых колебаний и перемещений частиц восстанавливается хаотическая ориентация диполей или хаотическое распределение электронов и ионов в «ловушках». Поляризованное состояние через некоторое время исчезает. Уменьшение поляризации со временем описывается выражением

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (9.39)$$

В (9.39) входит параметр τ — время, в течение которого поляризация уменьшается в e раз по сравнению с начальной величиной. Это и есть время релаксации. Оно характеризует не только скорость исчезновения поляризации после выключения поля, но и скорость возрастания P после включения поля.

Иногда тепловую поляризацию называют также *релаксационной*.

Необходимо заметить, что упругая поляризация устанавливается со скоростью, во много раз большей скорости установления термодинамического равновесия в системе.

Наиболее простым видом поляризации, зависящей от теплового движения частиц, является поляризация, обусловленная движением отдельных ионов внутри диэлектрика. В связи с этим рассмотрим сначала основные закономерности тепловой ионной поляризации.

9.6. ИОННАЯ ТЕПЛОВАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Во многих диэлектриках имеются слабосвязанные ионы. Это могут быть ионы, находящиеся в междоузлиях, или ионы, локализованные вблизи структурных дефектов. За счет тепловых флуктуаций ионы могут переходить из одних положений равновесия в другие, преодолевая потенциальные барьеры. При отсутствии внешнего электрического поля такие перемещения являются случайными и диэлектрик остается неполяризованным. Под действием поля изменяется потенциальный рельеф и появляется некоторое преимущественное перемещение ионов в дефектных областях. Таким образом возникает поляризация. В зависимости от особенностей структуры диэлектрика и типа дефектов время релаксации ионной тепловой поляризации при комнатной температуре колеблется от 10^{-8} до 10^{-4} с.

Предположим, что движение иона может происходить лишь в ограниченной области. Пусть зависимость потенциальной энергии иона от расстояния в этой области имеет вид, показанный на рис. 9.5. Ион, находящийся в равновесном положении 1, может перескочить в другое равновесное положение 2, находящееся на расстоянии δ от первого, если его энергия в какой-то момент будет $\geq U_0$. Поскольку вероятность переброса равна

$\exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right)$, число частиц в единице объема, преодолевающих барьер в направлении x в единицу времени, равно

$$n = \frac{n_0}{6} \nu \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad (9.40)$$

Здесь n_0 — общее число слабосвязанных ионов в единице объема, ν — частота колебаний иона. В справедливости (9.40) легко убедиться. Действительно, из-за хаотичности теплового движения можно считать, что вдоль каждой из трех взаимно перпендикулярных осей движется одна треть ионов. Половина из

них, т. е. $\frac{n_0}{6}$, движется в положительном направлении оси x .

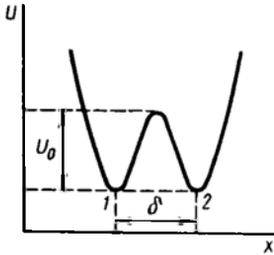


Рис. 9.5. Зависимость потенциальной энергии иона от расстояния при внешнем электрическом поле $E=0$

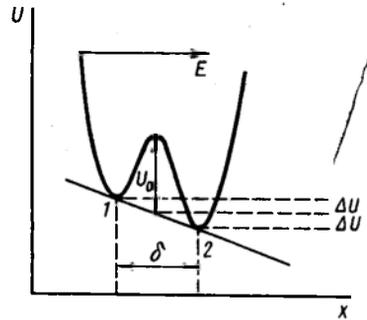


Рис. 9.6. Зависимость потенциальной энергии иона от расстояния при наличии внешнего поля

Так как каждый колеблющийся ион ν раз в секунду движется в положительном направлении оси x , число «попыток» перескочить барьер в единицу времени равно $\frac{n_0}{6} \nu$. Однако барьер преодолевают не все частицы. Чтобы получить число частиц, перескочивших через барьер, нужно $\frac{n_0}{6} \nu$ умножить на веро-

$$e^{-\frac{U_0}{k_B T}}$$

ятность перескока $e^{-\frac{U_0}{k_B T}}$.

В отсутствие внешнего поля все направления перебросов ионов через потенциальный барьер равновероятны. Поэтому распределение ионов равномерно.

Наложение внешнего однородного поля вдоль оси x изменяет зависимость $U(x)$. Потенциальная энергия иона в этом поле должна изменяться с расстоянием линейно. Таким образом, результирующая кривая $U(x)$ будет представлять собой результат наложения зависимости, изображенной на рис. 9.5, и наклонной прямой (рис. 9.6). Из рис. 9.6 следует, что вероятность перескока иона из положения 1 в положение 2 увеличивается, а вероятность обратных перескоков уменьшается. Это происходит потому, что за счет наложения поля потенциальный барьер в первом случае уменьшается на ΔU , а во втором — увеличивается на ΔU . Если заряд иона равен e , то $\Delta U = \frac{e E \delta}{2}$. Есте-

ственно, что число перескоков в единицу времени в направлении $1 \rightarrow 2$ будет теперь больше, чем в обратном направлении. В результате этого в диэлектрике устанавливается асимметричное распределение зарядов, т. е. создается некоторый дипольный момент.

Обозначим через Δn уменьшение числа ионов в положении 1, равное увеличению числа ионов в положении 2. Очевидно, что через некоторое время после включения поля

$$n_1 = \frac{n_0}{6} - \Delta n; \quad n_2 = \frac{n_0}{6} + \Delta n. \quad (9.41)$$

Каждый избыточно переброшенный через барьер ион создает дипольный момент, равный $e\delta$. Поэтому электрический момент единицы объема

$$P = \Delta n e \delta. \quad (9.42)$$

Эквивалентная поляризуемость, т. е. поляризуемость в расчете на каждый слабосвязанный ион, равна

$$\alpha_{\text{ит}} = \frac{P}{n_0 E} = \frac{\Delta n}{n_0} \frac{e \delta}{E}. \quad (9.43)$$

Для вычисления $\alpha_{\text{ит}}$ необходимо найти зависящую от напряженности поля и температуры величину Δn . Ясно, что

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = - \frac{dn_1}{dt}.$$

В свою очередь, $\frac{dn_1}{dt}$ выражается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & -n_1 v \exp\left(-\frac{U_0 - \Delta U}{\kappa_B T}\right) + \\ & + n_2 v \exp\left(-\frac{U_0 + \Delta U}{\kappa_B T}\right). \end{aligned} \quad (9.44)$$

Первый член в (9.44) представляет собой число частиц, покинувших положение 1, второй — перешедших в положение 1 из положения 2. Подставляя в (9.44) значения n_1 и n_2 из (9.41), получим

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} = & v e^{-\frac{U}{\kappa_B T}} \left[\frac{n_0}{6} \left(e^{-\frac{\Delta U}{\kappa_B T}} - e^{\frac{\Delta U}{\kappa_B T}} \right) + \right. \\ & \left. + \Delta n \left(e^{-\frac{\Delta U}{\kappa_B T}} + e^{\frac{\Delta U}{\kappa_B T}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (9.45)$$

Рассмотрим случай слабых электрических полей, для которых $\Delta U \ll \kappa_B T$. Тогда

$$e^{\pm \frac{\Delta U}{\kappa_B T}} \approx 1 \pm \frac{\Delta U}{\kappa_B T} = 1 \pm \frac{e \delta E}{2 \kappa_B T}.$$

С учетом этого уравнение (9.45) принимает вид:

$$\frac{dn_1}{dt} = 2 \Delta n \nu \exp\left(-\frac{U_0}{\kappa_B T}\right) - \frac{n_0 e \delta E}{12 \kappa_B T} \cdot 2 \nu \exp\left(-\frac{U_0}{\kappa_B T}\right). \quad (9.46)$$

Найти зависимость $\Delta n(t)$ из (9.46) не представляет труда, если считать, что поле, действующее на каждый ион, равно среднему макроскопическому полю в диэлектрике и, следовательно, при установлении поляризации не меняется. На самом деле это не так, но для упрощения будем считать, что $E = \text{const}$ и $\Delta U = \text{const}$. Оправданием такого предположения может служить то, что более громоздкие расчеты приводят к тем же основным результатам.

Обозначим в (9.46)

$$2 \nu \exp\left(-\frac{U_0}{\kappa_B T}\right) = \frac{1}{\tau}; \quad \frac{n_0 e \delta E}{12 \kappa_B T} = C.$$

Величина τ имеет размерность времени и является временем релаксации. Заменяя $\frac{dn_1}{dt}$ на $-\frac{d(\Delta n)}{dt}$, получим

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n - C}{\tau}.$$

Решение этого уравнения

$$\Delta n = C + B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Постоянную интегрирования B найдем из начальных условий. При $t=0$ $\Delta n=0$. Отсюда $B=-C$. Таким образом, находим

$$\Delta n = \frac{n_0 e \delta}{12 \kappa_B T} E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (9.47)$$

Подставляя (9.47) в (9.43), получаем выражение для ионной тепловой поляризуемости

$$\alpha_{iT} = \frac{e^2 \delta^2}{12 \kappa_B T} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (9.48)$$

Если поле действует в течение длительного времени, т. е. $t \rightarrow \infty$, то устанавливается постоянная поляризация

$$\alpha_{iT} = \frac{e^2 \delta^2}{12 \kappa_B T}. \quad (9.49)$$

Поляризуемость уменьшается с увеличением температуры, т. к. тепловое движение препятствует упорядоченному распределению ионов.

В заключение отметим, что найденная нами эквивалентная тепловая поляризуемость α_{iT} каждого иона (9.49) существенно отличается от ионной поляризуемости при упругом смещении α_i . Величина α_i была определена (см. § 9.3) как коэффициент пропорциональности между дипольным моментом и внешним полем и выражалась отношением квадрата заряда иона к коэффициенту упругости связи. В случае тепловой поляризации дипольный момент, возникающий при перемещении каждого иона, постоянен и не зависит от напряженности поля ($P=e\delta$). Поэтому поляризуемость каждого иона обратно пропорциональна полю E :

$$\alpha_{iT} = \frac{P}{E} = \frac{e\delta}{E}.$$

Другими словами, α_{iT} не является коэффициентом, не зависящим от напряженности поля. Дипольный момент единицы объема, возникающий при ионной тепловой поляризации, зависит от E только потому, что от E зависит число избыточно перескакивающих через потенциальный барьер ионов.

9.7. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОВАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

В твердых диэлектриках, имеющих определенного рода дефекты, возможна электронная поляризация, обусловленная тепловым движением. Механизм такой поляризации рассмотрим на примере кристалла TiO_2 (рутил), содержащего анионные вакансии. Двухмерная модель структуры TiO_2 с анионной вакансией изображена на рис. 9.7.

В одном из узлов отсутствует ион кислорода O^{2-} . Компенсация заряда отсутствующего иона осуществляется за счет 3-х ближайших ионов титана (в трехмерном случае таких ионов шесть). Они становятся трехвалентными, т. е. содержат на внешней оболочке по одному слабосвязанному электрону. Предполагается, что под действием тепловых флуктуаций два электрона перескакивают между ближайшими к вакансии ионами титана так, как показано на рисунке. При этом преодолевается некоторый потенциальный барьер.

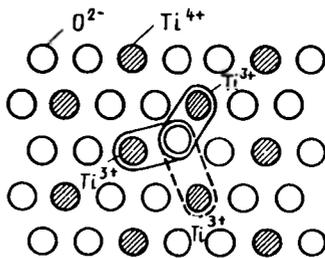


Рис. 9.7. Двухмерная модель структуры рутила, содержащая анионную вакансию

Если к диэлектрику внешнее поле не приложено, то в различных анионных вакансиях эти переходы происходят хаотически и поляризация не возникает. Приложение электрического поля приводит к тому, что перескоки становятся в значительной степени согласованными. При этом появляется преимущественная направленность перескоков и, таким образом, появляется результирующий дипольный момент. Время релаксации электронной тепловой поляризации достаточно велико — 10^{-7} — 10^{-2} с.

Тепловая электронная поляризация играет важную роль во многих диэлектриках, в частности в щелочно-галонидных кристаллах. В последних такая поляризация обусловлена возбуждением F -центров.

Вклад рассматриваемого вида поляризации в величину ϵ может быть весьма значительным даже при не слишком высокой концентрации дефектов. Это обусловлено высокой поляризуемостью «слабосвязанных» с дефектами электронов.

Если для расчета электронной тепловой поляризации пользоваться классическими представлениями, то результаты будут примерно такими же, как в случае ионной тепловой поляризации. Ясно, однако, что при описании движения электронов в кристаллах пренебрегать квантовыми эффектами нельзя. Необходимо учитывать, что эффективная масса электронов в кристалле сильно отличается от массы свободного электрона, что электроны в твердом теле подчиняются статистике Ферми—Дирака и т. д. Точные расчеты поляризуемости в этом случае достаточно сложны.

9.8. ДИПОЛЬНАЯ ТЕПЛОВАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Если в диэлектрике имеются полярные молекулы и связь между ними невелика, то под действием поля они могут относительно легко поворачиваться. Ориентации диполей в поле препятствует тепловое движение. В результате возникает дипольная поляризация, зависящая от теплового движения.

Вычислить дипольную тепловую поляризуемость можно, пользуясь аналогией между этим механизмом поляризации и ионной тепловой поляризацией. Разница лишь в том, что ион переходит из одного равновесного положения в другое за счет поступательного движения, а полярная молекула — за счет вращательного. Такой расчет приводит к обратно пропорциональной зависимости поляризуемости от температуры

$$\alpha_{dT} = \frac{P_0^2}{3k_B T}, \quad (9.50)$$

где P_0 — дипольный момент молекулы. Выражение (9.50), так же как и соответствующее выражение (9.49) для тепловой ион-

ной поляризации, получено в предположении, что работа поля много меньше энергии теплового движения ($\Delta U \ll \kappa_B T$).

При больших напряженностях поля тепловое движение почти не препятствует ориентации диполей по полю. Таким образом, подавляющее большинство молекул поворачивается в направлении поля и средний дипольный момент становится не зависящим от поля. Наступает насыщение. Весьма приближенное вычисление $\alpha_{дт}$, основанное на аналогии с тепловой ионной поляризацией, не позволяет решить задачу о насыщении.

Более строгий расчет дипольной тепловой поляризации был предложен Дебаем. Следуя Дебаю, рассмотрим диэлектрик, содержащий N диполей P_0 . Пусть диполь направлен под углом θ к полю (рис. 9.8). Таким образом, составляющая дипольного момента полярной молекулы в направлении поля будет $P_0 \cos \theta$. Потенциальная энергия диполя в электрическом поле

$$U = -P_0 E \cos \theta.$$

Минимальное значение U достигается при $\theta=0$. Именно поэтому все диполи стремятся ориентироваться в направлении поля. Однако тепловое движение разориентирует молекулы. Результирующий дипольный момент диэлектрика определяется статистическим равновесием между ориентирующим действием поля и разориентирующим действием теплового движения.

Индукцированный полем дипольный момент

$$P = N \langle P \rangle = \alpha_{дт} E, \quad (9.51)$$

где $\langle P \rangle$ — средний момент молекулы, возникающий в поле E . Задача сводится, таким образом, к отысканию среднего дипольного момента молекулы в направлении поля. Если диполи связаны между собой слабо, то они могут ориентироваться в поле произвольным образом, т. е. угол θ может принимать любые значения.

Вероятность того, что дипольный момент направлен по отношению к полю под углом, заключенным между θ и $\theta+d\theta$, т. е. заключен внутри телесного угла $d\Omega$ (рис. 9.8), определяется фактором Больцмана:

$$w = A_1 \exp\left(-\frac{U}{\kappa_B T}\right) d\Omega = A_1 \exp\left(-\frac{P_0 E \cos \theta}{\kappa_B T}\right) d\Omega.$$

Здесь A_1 — некоторая константа. Из рис. 9.8 найдем $d\Omega$. Видно, что объемный угол $d\Omega$ опирается на кольцо, вырезанное

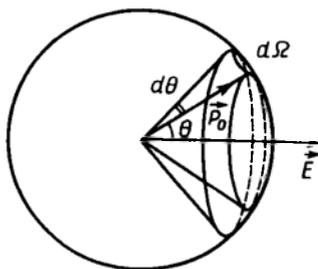


Рис. 9.8. Ориентация диполя в электрическом поле

на сфере радиуса r двумя коническими поверхностями. Площадь этого кольца равна длине его окружности $2\pi r \sin \theta$, умноженной на ширину кольца $r \cdot d\theta$, т. е. $dS = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$. При $r=1$ имеем $dS = d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$. Поэтому

$$\omega = A \exp\left(\frac{P_0 E \cos \theta}{\kappa_B T}\right) \sin \theta d\theta, \quad (9.52)$$

где новая константа $A = 2\pi A_1$.

Воспользовавшись определением статистического среднего, запишем:

$$\langle P \rangle = \langle P_0 \cos \theta \rangle = P_0 \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{\frac{P_0 E \cos \theta}{\kappa_B T}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{P_0 E \cos \theta}{\kappa_B T}} \sin \theta d\theta}. \quad (9.53)$$

Обозначим $\frac{P_0 E}{\kappa_B T} = a$, $\cos \theta = x$. С учетом этого (9.53) преобразуется к виду

$$\langle P \rangle = P_0 \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ax} x dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx}. \quad (9.54)$$

После вычисления интегралов получим

$$\langle P \rangle = P_0 \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = P_0 \left(\operatorname{cth} a - \frac{1}{a} \right). \quad (9.55)$$

Функция $\left(\operatorname{cth} a - \frac{1}{a} \right) = L(a)$ называется функцией Ланжевена. Впервые эта функция была введена в теории парамагнитной восприимчивости. При малых значениях a (т. е. в области не очень низких температур и не слишком высоких полей) $L(a)$ может быть разложена в быстро сходящийся ряд

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots$$

В результате получаем

$$\langle P \rangle \approx \frac{P_0 a}{3} \left(1 - \frac{a^2}{15} + \dots \right)$$

или

$$\langle P \rangle = \frac{P_0^2 E}{3 \kappa_B T} \left(1 - \frac{P_0^2 E^2}{15 \kappa_B T} + \dots \right). \quad (9.56)$$

При $\frac{P_0 E}{\kappa_B T} \ll 1$ член $\frac{P_0^2 E^2}{15 \kappa_B T}$ и все последующие члены ряда можно вследствие малости не учитывать. Тогда

$$\langle P \rangle = \frac{P_0^2 E}{3 \kappa_B T}, \quad (9.57)$$

т. е. при малых полях средний дипольный момент в направлении поля прямо пропорционален полю. Поляризуемость полярных молекул равна, таким образом,

$$\alpha_{dT} = \frac{P_0^2}{3 \kappa_B T}. \quad (9.58)$$

Точно такое же выражение получается и при более грубом расчете (см. 9.50).

В то же время из (9.56) следует, что в сильных полях, когда потенциальная энергия диполя в электрическом поле сравнима с тепловой энергией ($\frac{P_0 E}{\kappa_B T} \sim 1$), средний дипольный момент в направлении поля уже не пропорционален полю. При увеличении поля $\langle P \rangle$ растет, стремясь постепенно к насыщению.

Заканчивая рассмотрение различных видов поляризаций, отметим, что поляризация реальных диэлектриков имеет обычно сложный характер. Она является совокупностью отдельных простейших видов поляризации. В общем случае результирующий дипольный момент единицы объема диэлектрика равен

$$\vec{P} = \left(\sum_m n_m \alpha_m \right) \vec{E}, \quad (9.59)$$

где α_m — поляризуемость m -го вида поляризации, n_m — концентрация частиц, участвующих в m -м виде поляризации. Если в диэлектрике имеются все рассмотренные выше механизмы поляризации, то $m=1, 2, \dots, 6$.

9.9. СВЯЗЬ МЕЖДУ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬЮ

Из § 9.1 следует, что важнейший макроскопический параметр диэлектрика — диэлектрическая проницаемость ϵ — связана с вектором поляризации \vec{P} и полем \vec{E} соотношением

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E}. \quad (9.60)$$

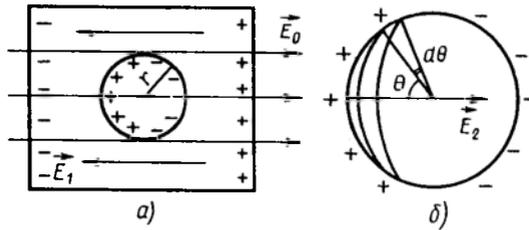


Рис. 9.9. К расчету локального поля методом Лорентца

На первый взгляд кажется, что знание механизмов поляризации, позволяющее произвести вычисление различных видов поляризуемости и, следовательно, вектора поляризации по формуле (9.59) позволяет легко вычислить ϵ . Однако сделать это не всегда просто. Дело в том, что электрическое поле, действующее на атом или молекулу внутри диэлектрика (назовем это поле *локальным* — $E_{\text{лок}}$), не совпадает со средним макроскопическим полем \vec{E} в диэлектрике. Каждая молекула (или атом) находится, прежде всего, в поле действия окружающих молекул. Это поле изменяется при наложении внешнего поля, т. к. молекулы поляризуются. Впервые метод расчета локального поля был предложен Лорентцем. Этот метод применим для газов, неполярных жидкостей и кристаллов кубической сингонии.

Действующее на какую-либо молекулу внутри кристалла поле $\vec{E}_{\text{лок}}$ можно представить в виде суммы:

$$\vec{E}_{\text{лок}} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3, \quad (9.61)$$

где \vec{E}_0 — внешнее поле, \vec{E}_1 — так называемое *деполяризующее поле*, обусловленное зарядами, появившимися на поверхности диэлектрика в результате поляризации образца (см. рис. 9.9),

\vec{E}_2 и \vec{E}_3 — поля, происхождение которых будет выяснено ниже.

Сумма $\vec{E}_0 + \vec{E}_1$ представляет собой макроскопическое поле в диэлектрике \vec{E} , создаваемое электрическими зарядами, расположенными вне диэлектрика (\vec{E}_0), и поляризацией диэлектрика (\vec{E}_1). Поскольку поле \vec{E}_1 направлено противоположно направлению вектора поляризации, его и называют *деполяризующим*.

Величина поля \vec{E} может быть найдена из (9.6):

$$E = \frac{P}{\epsilon_0(\epsilon - 1)}. \quad (9.62)$$

Для выяснения физического смысла полей E_2 и E_3 вырежем мысленно в диэлектрике сферу, в центре которой находится выбранная нами молекула. Радиус сферы r должен быть значительно больше расстояния между молекулами. Тогда диэлектрик, расположенный вне сферы, можно рассматривать как непрерывную среду. С другой стороны, r должен быть мал по сравнению с размерами образца. Оба эти условия удовлетворяются при r , равном нескольким десяткам межатомных расстояний.

Действие молекул, находящихся вне сферы, на рассматриваемую молекулу будем описывать полем \vec{E}_2 , а действие молекул, расположенных внутри сферы, — полем \vec{E}_3 . Идея введения такой сферы, получившей название *сферы Лорентца*, состоит в том, что поле \vec{E}_3 внутри сферы можно трактовать микроскопически, а поле E_2 , действующее со стороны оставшейся части образца, — макроскопически.

Вычислим величину поля E_2 . Для этого предположим, что все молекулы внутри сферы Лорентца, кроме выбранной нами, изъяты. Поскольку диэлектрик поляризован, на поверхности сферы имеется некоторый связанный заряд. Задача сводится к нахождению электрического поля, создаваемого поляризованной диэлектрической сферой.

Выделим на сфере элементарную поверхность dS в виде кольца, расположенного под углом θ к направлению внешнего поля. Заряд на поверхности dS обозначим через dq . Напряженность поля, созданного зарядом dq , в центре сферы

$$dE_2 = \frac{dq}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos\theta. \quad (9.63)$$

Заряд dq равен произведению плотности заряда ρ_n на площадь кольца, т. е. $dq = \rho_n dS$. Плотность заряда на сфере зависит как от величины поляризации диэлектрика, так и от угла θ :

$$\rho_n = P \cos\theta.$$

Учитывая, что $dS = 2\pi r^2 \sin\theta d\theta$, получаем

$$dq = P \cos\theta \cdot 2\pi r^2 \sin\theta d\theta.$$

Подставим полученное выражение в (9.63) и выполним интегрирование по всей поверхности сферы Лорентца:

$$E_2 = \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (9.64)$$

Вычисление напряженности поля \vec{E}_3 , т. е. поля, создаваемого молекулами, расположенными внутри сферы Лорентца, не может быть выполнено без учета структуры диэлектрика. В случае газов, неполярных жидкостей или кубических кристаллов

можно считать $\vec{E}_3=0$. Действительно, при хаотическом распределении молекул (газ, неполярная жидкость) для каждой молекулы внутри сферы Лорентца всегда можно найти другую, действие которой на выбранную нами молекулу компенсирует действие первой. В кристаллах такая компенсация возможна для высокосимметричных структур (например, кубических).

Итак, в приближении Лорентца $\vec{E}_3=0$. С учетом изложенного

$$E_{\text{лок}} = \frac{P}{\epsilon_0(\epsilon-1)} + \frac{P}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon+2}{\epsilon-1} \cdot \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (9.65)$$

Подставляя (9.65) в (9.59), находим

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_m n_m \alpha_m. \quad (9.66)$$

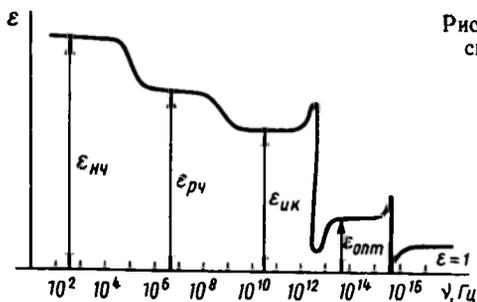
Уравнение (9.66), известное как *уравнение Клаузиуса—Мосотти*, устанавливает связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью. Еще раз подчеркнем, что оно справедливо лишь для тех кристаллических структур, для которых в силу симметрии поле $\vec{E}_3=0$.

9.10. ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Если диэлектрик помещен в постоянное электрическое поле, то все виды поляризации, присущие данному веществу, успевают установиться. В этом случае вклад в ϵ вносят как быстрые, так и медленные механизмы поляризации. В переменном электрическом поле с увеличением частоты ν начинают запаздывать сначала наиболее медленные, а затем другие виды поляризации. Это приводит к изменению диэлектрической проницаемости (к *дисперсии* ϵ).

Общий вид зависимости $\epsilon(\nu)$ показан на рис. 9.10. В области низких частот вклад в ϵ вносят все виды поляризации, однако при $\nu=10^4 \div 10^5$ Гц начинают «выключаться» различные виды объемно-зарядной поляризации, связанной с движением и накоплением на границах раздела неоднородного диэлектрика заряженных частиц (электронов, ионов). В диапазоне радиочастот (10^4 — 10^{11} Гц) перестают вносить вклад в ϵ тепловые механизмы поляризации (электронная, ионная и дипольная).

Рис. 9.10. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты



При частотах, соответствующих инфракрасной области спектра (10^{11} — 10^{15} Гц), происходит запаздывание ионной упругой и дипольной упругой поляризации. В области оптических частот (10^{15} — 10^{17} Гц) диэлектрическая проницаемость обусловлена только электронной упругой поляризуемостью. При столь высоких частотах из-за инерционности никакие другие механизмы поляризации не успевают установиться. В полях с частотами выше 10^{17} — 10^{18} Гц поляризация уже невозможна и $\epsilon = 1$.

Ясно, что, изучая зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, можно экспериментально выделить вклады различных видов поляризуемости. Так, например, вклад электронной упругой поляризации может быть найден путем измерения ϵ на оптических частотах ($\epsilon_{\text{опт}}$). Из уравнений Максвелла следует, что оптический показатель преломления вещества $n = \sqrt{\epsilon \mu}$, где μ — относительная магнитная проницаемость. На оптических частотах $\mu \approx 1$, поэтому $\epsilon_{\text{опт}} = n^2$. Таким образом, в оптическом диапазоне частот имеем

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_e \alpha_e}{3 \epsilon_0} \quad (9.66)$$

Из уравнения (9.66) могут быть найдены электронные поляризуемости атомов и ионов.

Исследование зависимости диэлектрической проницаемости от частоты или, другими словами, диэлектрических спектров дает важную информацию о свойствах диэлектриков. По этой зависимости можно сделать качественные выводы о физической природе и механизмах диэлектрической поляризации, а также получить количественные данные о вкладах этих механизмов.

9.11. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В диэлектриках с нецентросимметричной структурой кроме рассмотренных выше механизмов поляризации, индуцированной внешним полем, возможна *вынужденная поляризация*, при которой дипольный момент возникает под действием механиче-

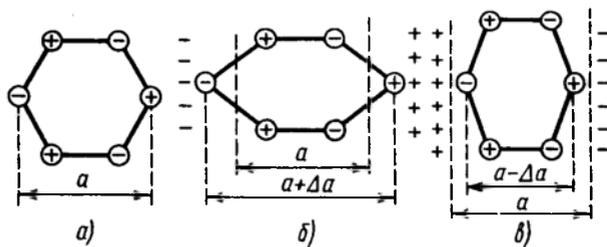


Рис. 9.11. Механизм возникновения пьезополяризации в кварце: *a* — элементарная ячейка при отсутствии внешних воздействий, *б* — ячейка растянута, *в* — ячейка сжата

ских напряжений (*пьезополяризация*), под влиянием изменения температуры (*пирополяризация*) или при воздействии излучений (*фотополяризация*). В некоторых диэлектриках поляризация может существовать и без каких-либо воздействий (*спонтанная поляризация*).

Появление поляризации в диэлектрике под действием механических напряжений называется *прямым пьезоэффектом*. Кроме прямого пьезоэффекта существует и *обратный*. Он заключается в том, что при наложении внешнего электрического поля кристалл несколько сжимается или расширяется. Пьезоэффект наблюдается во всех нецентросимметричных кристаллах. Под действием механических напряжений происходит смещение заряженных частиц и, таким образом, возникает дипольный момент. Смещение частиц в кристаллах с центром симметрии не приводит к появлению поляризованного состояния, т. к. в этом случае в силу наличия центра симметрии происходит электрическая компенсация моментов, образованных за счет смещения положительно и отрицательно заряженных частиц.

Рассмотрим механизм возникновения пьезополяризации на примере кварца. На рис. 9.11 изображена гексагональная элементарная ячейка SiO_2 , в которой имеет место чередование положительных и отрицательных ионов. Легко видеть, что в отсутствие внешних напряжений дипольный момент ячейки равен нулю. Пусть под действием механических напряжений элементарная ячейка растягивается (рис. 9.11, б). Такая деформация приводит к появлению дипольного момента $P = q \Delta a$, где q — заряд ионов, a — величина растяжения ячейки. Из рис. 9.11 видно, что при сжатии ячейки знак дипольного момента меняется: $P = -q \Delta a$. Если одноосное напряжение, например напряжение растяжения, приложено к кристаллу кварца вдоль одной из осей второго порядка, то величина дипольного момента определяется соотношением

$$P = d \sigma, \quad (9.67)$$

где d — так называемый пьезоэлектрический модуль.

В общем случае, как мы видели в главе 4, напряженное состояние характеризуется тензором второго ранга с девятью компонентами. В то же время поляризация \vec{P} — это вектор, описываемый тремя компонентами. Экспериментально установлено, что, когда произвольное напряжение действует на нецентросимметричный кристалл, то каждая компонента поляризации P_i линейно связана со всеми компонентами тензора напряжений σ_{ij} :

$$P_1 = d_{111} \sigma_{11} + d_{112} \sigma_{12} + d_{113} \sigma_{13} + d_{121} \sigma_{21} + d_{122} \sigma_{22} + d_{123} \sigma_{23} + d_{131} \sigma_{31} + d_{132} \sigma_{32} + d_{133} \sigma_{33}. \quad (9.68)$$

Аналогичные уравнения можно написать для P_2 и P_3 . Таким образом, в общем виде

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}. \quad (9.69)$$

Здесь d_{ijk} — тензор пьезоэлектрических модулей (тензор третьего ранга).

Кроме кварца пьезоэлектрическими свойствами обладают также широко используемые в технике кристаллы, как КДР — дигидрофосфат калия (KH_2PO_4), АДР — дигидрофосфат аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), а также различные виды пьезокерамики. Пьезоэлектрики находят применение в качестве мощных излучателей и чувствительных приемников ультразвука, стабилизаторов частоты, электрических фильтров высоких и низких частот, трансформаторов напряжений и тока.

Изменение поляризации в кристалле при его нагревании или охлаждении получило название *пироэлектрического эффекта*. Пироэлектрический эффект наблюдается лишь в кристаллах, обладающих особым элементом симметрии — *полярной осью*. При наличии полярной оси отсутствует центр симметрии. Таким образом, любой пироэлектрик одновременно является и пьезоэлектриком (но не наоборот). Примером пироэлектрика может служить турмалин.

В отсутствие внешнего поля изменение поляризации с температурой может иметь место только в таких диэлектриках, в которых эта поляризация существует спонтанно. Наличие спонтанной поляризации означает, что в кристалле все элементарные диполи направлены одинаково (рис. 9.12). Ясно, что это может быть только в некотором идеализированном случае при $T=0 \text{ K}$. При $T>0$ диполи за счет теплового движения частично разупорядочиваются. Это приводит к умень-

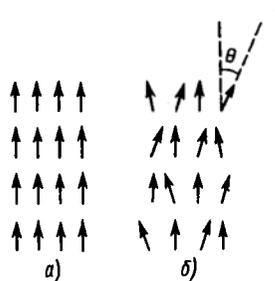


Рис. 9.12. Механизм возникновения пирополяризации: а — при $T=0 \text{ K}$, б — при $T \neq 0 \text{ K}$

шению поляризации с ростом температуры. Это *первичный, или «истинный», пироэффект*. Кроме первичного наблюдается также *вторичный, или «ложный», пироэффект*. Его происхождение связано с тепловым расширением диэлектрика. С увеличением температуры изменяются линейные размеры кристалла, и это ведет к изменению поляризации.

Как первичный, так и вторичный пироэффекты линейно зависят от температуры. В случае первичного эффекта диполи под действием теплового движения отклоняются от основного направления на некоторый средний угол θ (рис. 9.12, б). При этом поляризация изменяется на величину $\Delta P = P_0(1 - \cos \theta)$. При малых θ угол отклонения прямо пропорционален $\kappa_V T$. Отсюда $\Delta P = P_1 \Delta T$, где P_1 — величина, получившая название *пирокоэффициента*.

Для вторичного пироэффекта пропорциональность между ΔP и ΔT вытекает из линейного закона теплового расширения $\Delta l = \alpha \Delta T$ и рассмотренного выше пьезоэффекта.

Если в изменение поляризации вносят вклад оба пироэлектрических эффекта, то

$$\Delta P = (P_1 + P_2) \Delta T,$$

где P_2 — пирокоэффициент, соответствующий вторичному эффекту. Пироэлектрический эффект широко используется в технике. На основе пироэлектриков изготавливаются высокочувствительные тепловые датчики.

В некоторых нецентросимметричных кристаллах поляризация возникает или изменяется под действием интенсивных световых потоков. Это явление получило название *фотополяризации*. Фотополяризация достаточно хорошо изучена и находит техническое применение (кристаллы типа ниобата лития — LiNbO_3). Ширина запрещенной зоны в LiNbO_3 примерно 3,6 эВ. При такой широкой запрещенной зоне светом могут генерироваться носители только за счет фотоионизации примесей. При неравномерном освещении носители заряда в освещенных областях освобождаются с примесных уровней и под действием внутреннего электрического поля перемещаются в неосвещенные области, где захватываются ловушками. Таким образом, возникает перераспределение заряда. Если носителями являются электроны, то в освещенных участках создается избыток положительного заряда, в неосвещенных — отрицательного. Следовательно, в кристалле возникает электрическое поле объемного заряда, конфигурация которого определяется распределением интенсивности света. Это может быть использовано при записи голограмм.

У многих диэлектриков поляризованное состояние, созданное каким-либо способом, можно зафиксировать так, что оно сохраняется после выключения внешнего поля без всяких посторонних воздействий в течение длительного времени. Такие

диэлектрики получили название *электретов*. Электретное состояние может быть создано различными методами. В соответствии с этим электреты делятся на *термо-, фото-, электро-, магнито-, трибо-, механо- и радиоэлектреты*.

Термоэлектреты получают следующим образом. При повышенной температуре диэлектрик поляризуется в сильном внешнем поле, а затем в этом же поле охлаждается. В результате такой обработки поляризованное состояние оказывается «замороженным», поскольку время релаксации медленных тепловых механизмов при уменьшении T снижается в тысячи и миллионы раз

$$\tau \sim \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right).$$

Поляризованное состояние термоэлектрета может сохраняться в течение многих лет. Электрет создает в окружающем пространстве постоянное электрическое поле, подобно магниту, являющемуся источником постоянного магнитного поля. Электретное состояние является метастабильным. Нагрев термоэлектрета при $E=0$ приводит его к деполяризации.

Фотоэлектреты формируют из диэлектриков, обладающих повышенной фотопроводимостью, при одновременном воздействии электрического поля и света. Фотоэлектретное состояние может быть ликвидировано сильным электрическим полем.

При одновременном воздействии электрического и магнитного поля может быть получен магнитоэлектрет.

Электро-, трибо-, механо- и радиоэлектреты получают при воздействии лишь одного фактора: соответственно, сильного электрического поля, трения, механической деформации и радиационных воздействий.

9.12. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Выше отмечалось, что в ряде диэлектрических кристаллов существует спонтанная поляризация, т. е. кристалл поляризован даже в отсутствие внешнего электрического поля. Спонтанная поляризация проявляется в пьезоэлектрическом эффекте, обусловленном тепловым разупорядочиванием диполей. В обычных линейных пьезоэлектриках величина поляризации P уменьшается с ростом температуры. При этом никакие электрические поля вплоть до полей, при которых наступает пробой, не могут изменить направление вектора спонтанной поляризации. Существует, однако, большая группа диэлектриков, для которых характерно явление самопроизвольной поляризации, обладающих нелинейной зависимостью поляризации от напряженности поля и способностью к переполяризации. Такие

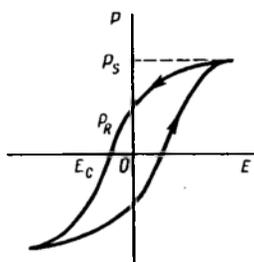


Рис. 9.13. Петля гистерезиса сегнетоэлектрика

нелинейные пьезоэлектрики называются *сегнетоэлектриками*.

Сегнетоэлектрики получили свое название от названия сегнетовой соли $\text{NaKC}_2\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — минерала, для которого впервые наблюдалась нелинейность зависимости $\vec{P}(\vec{E})$.

Наиболее детальные исследования сегнетовой соли были выполнены в 1930—1934 гг. И. В. Курчатовым с сотрудниками. Большой вклад в изучение сегнетоэлектриков внесли советские физики

под руководством Б. М. Вула. В 1944—1946 гг. Б. М. Вул и И. М. Гольдман открыли новый сегнетоэлектрик — титанат бария (BaTiO_3). Выполненное ими исследование свойств этого материала дало очень многое для понимания природы сегнетоэлектричества.

Наиболее характерной особенностью сегнетоэлектриков является то, что зависимость их поляризации \vec{P} от поля \vec{E} имеет вид петли гистерезиса (рис. 9.13). Существование гистерезиса в сегнетоэлектриках связано с наличием *сегнетоэлектрических доменов* — объемных областей, в каждой из которых дипольные моменты ориентированы одинаково, но в соседних доменах векторы \vec{P} направлены различно. Такие домены были обнаружены экспериментально в титанате бария.

Возникновение доменов можно представить себе следующим образом. Взаимодействие между соседними диполями приводит к их упорядочению в кристалле. Это стремление к упорядочению передается от диполя к диполю, так что целые макроскопические области твердого тела становятся поляризованными в определенном направлении. Однако энергетически выгодным является образование не однодоменной структуры, а многодоменной. Однодоменный кристалл создает в окружающем пространстве электрическое поле, которое, как было отмечено выше, называют деполяризующим (рис. 9.14, а). Из рис. 9.14, б видно, что уже в двухдоменном кристалле энергия деполяризующего поля будет меньше. Дальнейшее снижение энергии деполяризации наблюдается при образовании многодоменной структуры (рис. 9.14, в). Таким образом, деление сегнетоэлектрика на домены приводит к снижению энергии деполяризации. В то же время при этом возрастает энергия, связанная с образованием границ доменов — тонких слоев, разделяющих области с различным направлением поляризации. На рис. 9.14 изображены домены, в которых угол между векторами \vec{P} со-

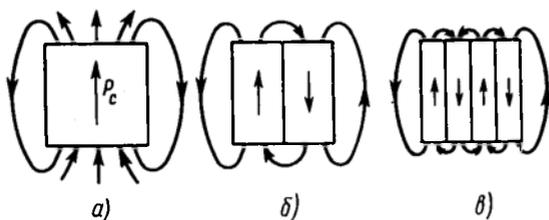


Рис. 9.14. Деление сегнетоэлектрика на домены

ставляет 180° (180-градусные домены). Эти углы могут составлять также 90° или иметь другие значения. Расчеты показывают, что толщина области, разделяющей 180-градусные домены (*доменной стенки*), не превышает нескольких ангстрем. При этом энергия стенки достаточно велика ($\sim 10^{-6}$ Дж/см²). Процесс деления на домены заканчивается, когда уменьшение энергии деполяризующего поля сравняется с увеличением поверхностной энергии доменных стенок. Суммарная поляризация сегнетоэлектрического кристалла представляет собой векторную сумму поляризаций всех доменов.

Изменение поляризации макроскопического образца сегнетоэлектрика во внешнем электрическом поле может осуществляться за счет следующих процессов: 1) поляризация каждого домена может меняться по величине; 2) векторы поляризации отдельных доменов могут изменять свое направление (поворачиваться в направлении поля); 3) наиболее выгодно ориентированные домены могут увеличиваться в размерах за счет доменов с невыгодной ориентацией, т. е. может наблюдаться смещение границ доменов. Из рис. 9.13 видно, что при опреде-

ленной величине поля \vec{E} поляризация достигает насыщения P_s . Если после достижения насыщения поле уменьшается до нуля, то сохраняется поляризация P_R , называемая *остаточной*. Для того, чтобы эту поляризацию свести к нулю, необходимо приложить внешнее поле обратного направления. Это поле E_c называют *коэрцитивной силой*. Остаточная поляризация и коэрцитивная сила зависят как от природы материала, так и от факторов, влияющих на движение доменных стенок, — размеров кристаллитов, примесей, дефектов.

Поскольку поляризация \vec{P} сегнетоэлектриков зависит от внешнего поля \vec{E} нелинейно, определить диэлектрическую проницаемость таких материалов нельзя так просто, как это было сделано выше для несегнетоэлектриков. В этом случае ϵ сама является функцией напряженности поля. Поэтому для сегнето-

Таблица 9.1

Вещество	Химическая формула	Температура Кюри, T_K, K
Ниобат лития	$LiNbO_3$	1500
Ниобат калия	$KNbO_3$	685
Титанат бария	$BaTiO_3$	400
КДР	KH_2PO_4	123
Сегнетова соль	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	297
		255

электриков вводится понятие *дифференциальной относительной диэлектрической проницаемости*:

$$\epsilon_{\text{диф}} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial D}{\partial E}. \quad (9.70)$$

Спонтанная поляризация сегнетоэлектриков сильно зависит от температуры. С повышением температуры P уменьшается и при некоторой температуре T_K , называемой *сегнетоэлектрической точкой Кюри*, P обращается в нуль. Таким образом, при $T > T_K$ тепловое движение разрушает сегнетоэлектрическое состояние и сегнетоэлектрик переходит в параэлектрическое состояние. В параэлектрической области зависимость ϵ от температуры описывается законом Кюри—Вейсса:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_K}. \quad (9.71)$$

Значения температуры Кюри для различных сегнетоэлектриков приведены в таблице 9.1. Из таблицы видно, что сегнетоэлектрический эффект в сегнетовой соли существует в очень узкой области температур.

Ряд ионных кристаллов, обладая спонтанной поляризацией, не обладает в то же время постоянным электрическим моментом. Такие кристаллы можно рассматривать как совокупность двух, вставленных одна в другую подрешеток, поляризованных в противоположных направлениях. Они получили название *антисегнетоэлектриков*. При некоторой температуре, называемой *антисегнетоэлектрической температурой Кюри*, они превращаются в параэлектрики.

Так же как пьезоэлектрики, сегнетоэлектрики находят широкое применение в разнообразных устройствах электронной техники.

9.13. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Потерями называют ту часть электрической энергии, которая превращается в диэлектрике в тепло. Поскольку диэлектрики обладают некоторой проводимостью (хотя и очень незначитель-

ной), в них выделяется джоулево тепло даже в постоянном электрическом поле. Однако под действием переменного поля диэлектрики обычно нагреваются значительно сильнее, чем под действием такого же постоянного поля. Особенно значительный нагрев наблюдается в полях высокой частоты. Выделяемое в диэлектрике тепло обусловлено не только действием сквозного тока, но и процессами установления поляризации в переменном электрическом поле. Часть потерь, обусловленная сквозным током, называется *омическими потерями*. Потери, связанные со смещением связанных зарядов, получили название *диэлектрических потерь*.

Одно из первых экспериментальных исследований диэлектрических потерь было выполнено в 1886 году в России профессором И. И. Боргманом, который показал, что нагрев стекла зависит не только от частоты, но также и от разности потенциалов на обкладках конденсатора.

Диэлектрические потери очень сильно зависят от концентрации дефектов или примесных атомов. Таким образом, изучение диэлектрических потерь может дать важную информацию о дефектах и примесном составе. С другой стороны, изменяя плотность дефектов или примесей в кристалле, можно получать диэлектрики с широким интервалом изменения диэлектрических потерь. При этом особое значение приобретает вопрос об уменьшении диэлектрических потерь. Диэлектрики, например, широко используются в микроэлектронике. Плотность элементов в интегральных схемах может достигать 10^8 — 10^7 см⁻². Ясно, что вопрос об уменьшении выделения тепла здесь исключительно важен.

В переменном поле $E + E_0 e^{i\omega t}$ через диэлектрик потечет ток, плотность которого представляет собой сумму плотности сквозного тока $j_{\text{скв}}$ и плотности тока смещения $j_{\text{см}}$:

$$j = j_{\text{скв}} + j_{\text{см}}.$$

При этом

$$j_{\text{скв}} = \sigma E; \quad j_{\text{см}} = \frac{dD}{dt} = \frac{d(\epsilon_0 \epsilon E)}{dt}. \quad (9.72)$$

В переменных электрических полях диэлектрическая проницаемость ϵ представляет собой комплексную функцию частоты

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega). \quad (9.73)$$

Физический смысл комплексной диэлектрической проницаемости заключается в том, что вектор смещения $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$ имеет две составляющие: $\epsilon' \vec{E}$ — фазе с \vec{E} и $\epsilon'' \vec{E}$, которая отстает по фазе от \vec{E} на угол $\frac{\pi}{2}$.

Поскольку

$$\frac{dD}{dt} = \epsilon_0 \epsilon^* i \omega E, \quad (9.74)$$

$$j = \sigma E + E_0 i \omega (\epsilon' - i \epsilon'') E = (\sigma + \epsilon_0 \epsilon'' \omega) E + i \epsilon_0 \epsilon' \omega E.$$

Таким образом, полная плотность тока имеет активную составляющую $j_a = \sigma E + \omega \epsilon_0 \epsilon'' E$ и реактивную составляющую $j_r = \omega \epsilon_0 \epsilon' E$, $j = j_a + i j_r$.

На практике, как правило, определяют не сами потери, а тангенс угла диэлектрических потерь. Эту величину вводят следующим образом. Построим векторную диаграмму токов для конденсатора, заполненного диэлектриком с потерями. Как известно, потери в электротехнике обычно описываются углом между векторами напряжения и тока (рис. 9.15). Поскольку угол φ мало отличается от $\frac{\pi}{2}$, эта величина не очень удобна.

Потери в диэлектриках принято характеризовать углом δ , дополняющим φ до $\frac{\pi}{2}$. Из рис. 9.15 видно, что отношение активной плотности тока к реактивной и есть тангенс угла δ :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{j_a}{j_r}. \quad (9.75)$$

Так же как и ϵ , $\operatorname{tg} \delta$ является макроскопической характеристикой диэлектрика. Так как сквозная проводимость в диэлектриках относительно мала, ею можно пренебречь. При этом

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{j_a}{j_r} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}. \quad (9.76)$$

Из теории переменного тока известно, что активная мощность (т. е. диэлектрические потери в диэлектрике)

$$W = V I \cos \varphi = V I_a = V I_r \operatorname{tg} \delta. \quad (9.77)$$

В диэлектриках с чисто электронной поляризацией (полиэтилен, полистирол, фторопласт и др.) диэлектрические потери очень малы ($\operatorname{tg} \delta \sim \sim 10^{-5} \div 10^{-4}$). В этом случае $\operatorname{tg} \delta$ не зависит от температуры и частоты вплоть до 10^9 Гц. В диэлектриках с релаксационной поляризацией $\operatorname{tg} \delta$ существенно изменяется с изменением T и ω . На основе анализа выражений для активного и реактивного токов, связанных с различными видами поляризации, можно получить информацию о вкладе того или иного механизма поляризации в диэлектрические потери.

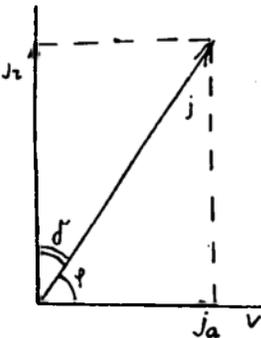


Рис. 9.15. Векторная диаграмма токов

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Аналогично тому, как в любом веществе, помещенном в электрическое поле, возникает электрический дипольный момент \vec{P} , в любом веществе, внесенном в магнитное поле, возникает магнитный момент \vec{M} . Этот магнитный момент складывается из элементарных магнитных моментов \vec{m}_0 , связанных с отдельными частицами тела $\vec{M} = \sum \vec{m}_0$. Точно так же, как существуют атомы и молекулы с постоянными электрическими моментами, имеются атомы и молекулы, обладающие магнитными моментами. В гл. 8 мы отмечали, что некоторые твердые тела обладают спонтанным электрическим моментом. Аналогично ряд материалов обладает спонтанным магнитным моментом. Другими словами, поведение различных веществ в магнитном поле в значительной степени подобно поведению диэлектриков в электрическом поле. В силу этого при изучении магнитных явлений часто проводятся соответствующие аналогии с электрическими явлениями.

10.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАГНЕТИКОВ

Термин «магнетики» применяется ко всем веществам при рассмотрении их магнитных свойств. Одной из основных характеристик любого магнетика является *намагниченность* \vec{J} , представляющая собой магнитный момент единичного объема:

$$\vec{J} = \frac{\vec{M}}{V}. \quad (10.1)$$

Намагниченность является величиной векторной. Она возрастает с увеличением индукции \vec{B} (или напряженности \vec{H}) магнитного поля:

$$\vec{J} = \chi \vec{H} = \frac{1}{\mu \mu_0} \chi \vec{B}. \quad (10.2)$$

Здесь $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — *магнитная постоянная*. Величина μ , получившая название *относительной магнитной проницаемости* среды, показывает, во сколько раз магнитная индукция поля в данной среде больше, чем магнитная индукция в вакууме. Величину χ называют *магнитной восприимчивостью*. Для многих веществ χ и μ являются скалярами.

Магнитная восприимчивость может быть как положительной, так и отрицательной. Если $\chi < 0$, то вектор \vec{J} антипараллелен вектору \vec{H} . Магнетики, обладающие таким свойством, называют *диамагнетиками*. При $\chi > 0$ вектор \vec{J} параллелен вектору \vec{H} . Магнетики, обладающие таким свойством, называют *парамагнетиками*. В большинстве случаев по модулю магнитные восприимчивости парамагнетиков превышают магнитные восприимчивости диамагнетиков. Зависимость намагниченности этих двух типов магнетиков от напряженности поля является линейной (рис. 10.1). Следует отметить, однако, что линейная зависимость $J(H)$ для парамагнетиков наблюдается только в области слабых полей и при высоких температурах. В сильных полях и при низких температурах $J(H)$ постепенно выходит на «насыщение». Как в диамагнетиках, так и в парамагнетиках в отсутствие магнитного поля намагниченность равна нулю.

Кроме диа- и парамагнетиков существует большая группа веществ, обладающих *спонтанной намагниченностью*, т. е. имеющих не равную нулю намагниченность даже в отсутствие магнитного поля. Эта группа магнетиков получила название *ферромагнетиков*. Для них зависимость $J(H)$ является нелинейной функцией, и полный цикл перемагничивания описывается *петлей гистерезиса* (рис. 10.2). В этих веществах магнитная восприимчивость сама зависит от \vec{H} .

Магнитная индукция \vec{B} связана с напряженностью магнитного поля \vec{H} соотношением

$$\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H}. \quad (10.3)$$

Заметим, что в ряде веществ направления \vec{B} и \vec{H} не совпадают

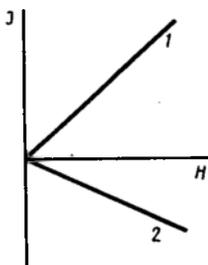


Рис. 10.1. Зависимость J от H для парамагнетиков (1) и диамагнетиков (2)

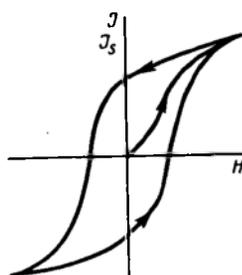


Рис. 10.2. Зависимость J от H для ферромагнетика при перемагничивании

ют. В этом случае μ является тензором. Далее мы будем рассматривать только изотропные материалы, для которых μ — простое число. Обратим внимание на то, что относительная магнитная проницаемость μ магнетиков — аналог диэлектрической проницаемости ϵ диэлектриков.

Для магнитной индукции можно записать

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{J}. \quad (10.4)$$

Отсюда с учетом (10.2) и (10.3) получаем

$$\kappa = \mu - 1. \quad (10.5)$$

Это тоже аналогично соответствующему выражению в теории диэлектриков.

Перейдем теперь к обсуждению природы диа-, пара- и ферромагнетизма. При этом отметим еще раз тот факт, что магнитную активность проявляют все тела без исключения. Следовательно, за магнитные свойства вещества ответственны элементарные частицы, входящие в состав любого атома. Такими частицами являются протоны, нейтроны и электроны. Опыт показывает, что магнитный момент ядра, состоящего из протонов и нейтронов, примерно на три порядка меньше магнитного момента электрона. Поэтому при обсуждении магнитных свойств твердых тел магнитными моментами ядер обычно пренебрегают. Не следует думать, однако, что ядерный магнетизм вообще не играет никакой роли. Имеется ряд явлений (например, ядерный магнитный резонанс), в которых эта роль чрезвычайно существенна.

Из курса атомной физики известно, что в результирующий магнитный момент свободного атома вносят вклад: а) спиновые магнитные моменты электронов; б) орбитальные магнитные моменты, связанные с движением электронов вокруг ядра. Спиновый и орбитальный магнитные моменты M_S и M_L связаны с соответствующими механическими моментами P_S и P_L гиромагнитными отношениями:

$$\frac{M_S}{P_S} = -\frac{\mu_0 e}{m}; \quad \frac{M_L}{P_L} = -\frac{\mu_0 e}{2m}. \quad (10.6)$$

Вследствие квантования механических моментов P_S и P_L квантованными оказываются и магнитные моменты. Квант магнитного момента равен *магнетону Бора*: $\mu_B = e \hbar / (2m) = 9,27 \times 10^{-24}$ А·м². Полному механическому моменту атома, определяемому как векторная сумма $\vec{P}_j = \vec{P}_L + \vec{P}_S$, соответствует полный магнитный момент атома \vec{M}_j , проекции которого на направление поля \vec{H} определяются выражением $M_{jH} = -m_j g \mu_B$.

Здесь m_j — магнитное квантовое число; g — *фактор расщепления Ланде, называемый также g -фактором*. Для чисто спинового магнетизма $g=2$, для чисто орбитального $g=1$. У всех атомов и ионов, имеющих полностью заполненные электронные оболочки, результирующие спиновые и орбитальные магнитные моменты равны нулю. Вследствие этого равен нулю и полный магнитный момент. Атомы и ионы, обладающие недостроенными внутренними оболочками (переходные и редкоземельные элементы), а также содержащие нечетное число электронов в валентной оболочке, имеют отличный от нуля результирующий магнитный момент. Не равным нулю моментом обладает также атом кислорода, у которого имеется четное число электронов, но спиновые моменты двух из них не скомпенсированы.

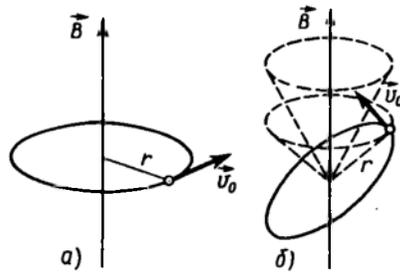
10.2. ПРИРОДА ДИАМАГНЕТИЗМА

При классификации магнетиков мы отнесли к диамагнетикам вещества, в которых намагниченность \vec{J} направлена против магнитного поля \vec{H} и связана с \vec{H} линейной зависимостью, а величина χ — постоянная, не зависящая от поля. Поскольку χ отрицательна, индукция \vec{B} в диамагнитном материале меньше, чем в вакууме. Всем перечисленным условиям удовлетворяют вещества, атомы и молекулы которых не имеют собственных магнитных моментов. Намагниченность в них индуцируется внешним магнитным полем.

Физическая природа диамагнетизма может быть понята на основе классической модели атома, в которой считается, что электроны движутся вокруг ядра по замкнутым орбитам. Каждая электронная орбита аналогична витку с током. Поведение витка с током в магнитном поле хорошо известно из теории электромагнетизма. Согласно закону Ленца, при изменении магнитного потока, пронизывающего контур с током, в контуре возникает э. д. с. индукции, в результате чего изменяется ток. Это приводит к появлению дополнительного магнитного момента, направленного так, чтобы противодействовать внешнему магнитному полю. Другими словами, индуцированный магнитный момент направлен против поля. В контуре, образуемом движущимся по орбите электроном, в отличие от обычного витка с током, сопротивление равно нулю. Вследствие этого индуцированный магнитным полем ток сохраняется до тех пор, пока существует поле. Магнитный момент, связанный с этим током, и есть диамагнитный момент.

Для вычисления диамагнитной восприимчивости рассмотрим круговую электронную орбиту радиуса r (рис. 10.3, а).

Рис. 10.3. Круговая электронная орбита в магнитном поле



Обозначим ω_0 угловую скорость движения электрона. Орбитальный магнитный момент (по аналогии с витком с током i)

$$M = iS = -\frac{e\omega_0}{2\pi} S. \quad (10.7)$$

Здесь i — ток в контуре; S — площадь орбиты. Из вышеизложенного следует, что при наложении магнитного поля угловая скорость изменится на $\Delta\omega$, что и приведет к появлению диамагнитного момента:

$$\Delta M = -\frac{eS}{2\pi} \Delta\omega. \quad (10.8)$$

Если мы определим $\Delta\omega$, то тем самым найдем индуцированный магнитный момент.

В отсутствие магнитного поля на электрон действует направленная по радиусу сила $F_0 = m\omega_0^2 r$, где m — масса электрона. Внесем электронную орбиту в магнитное поле так, чтобы вектор \vec{B} был перпендикулярен плоскости орбиты. При этом на электрон начинает действовать добавочная сила Лоренца — $F_L = e v_0 B$, также направленная по радиусу. (Здесь v_0 — линейная скорость движения электрона; B — индукция поля). Результирующая центростремительная сила $F = m\omega_1^2 r$ представляет собой сумму $F_0 + F_L$, или $m\omega_1^2 r = m\omega_0^2 r + e v_0 B$. Перепишем это соотношение в виде

$$m(\omega_1^2 - \omega_0^2)r = m r (\omega_1 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0) = e v_0 B.$$

Ясно, что угловая скорость ω_1 не может сильно отличаться от ω_0 . Таким образом,

$$m r (\omega_1 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0) \approx m r \Delta\omega 2\omega_0 = e v_0 B = e \omega_0 r B.$$

Отсюда

$$\Delta\omega = \frac{eB}{2m}. \quad (10.9)$$

Видно, что магнитное поле приводит к изменению угловой скорости движения электрона по орбите, пропорциональному индукции поля. Поскольку в выражение (10.9) не входят радиус орбиты и скорость вращения электрона, $\Delta\omega$ для любой

орбиты одинаковы. Если орбита наклонена к полю (рис. 10.3, б), т. е. угол между вектором \vec{B} и плоскостью орбиты не равен 90° , то под действием поля орбита прецессирует. Нормаль к плоскости орбиты описывает конус относительно направления \vec{B} с частотой $\Delta\omega$. Величина $\Delta\omega$ получила название *частоты Лармора*.

Из рис. 10.3, б видно, что в результате прецессии орбиты электрон совершает дополнительное круговое движение вокруг направления поля. Это и приводит к возникновению магнитного момента, который легко вычислить, комбинируя (10.8) и (10.9):

$$\Delta M = -\frac{e^2 S}{4\pi m} B. \quad (10.10)$$

Магнитный момент ΔM_a многоэлектронного атома складывается из моментов отдельных электронных орбит. Если в атоме имеется Z электронов, то

$$\Delta M_a = -\frac{Z e^2 \pi \langle a^2 \rangle}{4\pi m} B = -\frac{Z e^2 \langle a^2 \rangle}{4m} B. \quad (10.11)$$

Здесь $\langle a^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния электронов от оси, проходящей через ядро параллельно полю. Для сферически

симметричного атома $\langle a^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$. Поэтому

$$M_a = -\frac{Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m} B.$$

Если в единичном объеме вещества содержится N атомов, то намагниченность

$$J = N \Delta M_a = -\frac{N Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m} B. \quad (10.12)$$

Отсюда получаем выражение для диамагнитной восприимчивости (для единичного объема)

$$\chi = \frac{\mu_0 J}{B} = -\frac{N \mu_0 Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m}. \quad (10.13)$$

Из (10.13) следует, что диамагнитная восприимчивость не зависит от температуры и возрастает пропорционально порядковому номеру элемента. Это хорошо согласуется с экспериментом. Полагая $N = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $r = 10^{-8} \text{ см}$, получим $\chi \approx -Z \cdot 10^{-6}$.

Поскольку диамагнетизм связан с орбитальным движением электронов в атомах, он присущ всем телам без исключения, т. е. является универсальным магнитным свойством. В любых веществах независимо от их агрегатного состояния или струк-

туры, диамагнетизм присутствует. Однако часто он перекрывается более сильными магнитными эффектами — парамагнетизмом или ферромагнетизмом.

При вычислении диамагнитной восприимчивости (10.13) предполагалось, что в твердом теле все электроны связаны со своими атомами. Это, очевидно, справедливо для диэлектриков. Однако в металлах, а также в полупроводниках при высоких температурах имеются электроны проводимости. Электронный газ также проявляет магнитную активность. Поэтому при вычислении магнитной восприимчивости твердых тел, имеющих электроны проводимости, наряду с восприимчивостью атомных остовов, следует учесть магнитную восприимчивость электронного газа. Вопрос о поведении электронов проводимости в магнитном поле мы обсудим позже, а сейчас перейдем к обсуждению природы парамагнетизма.

10.3. ПРИРОДА ПАРАМАГНЕТИЗМА

В отличие от диамагнетиков в парамагнетиках намагниченность направлена по полю, т. е. $\chi > 0$. Парамагнитная восприимчивость зависит от температуры:

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (10.14)$$

Эта зависимость впервые была установлена П. Кюри и носит название *закона Кюри*. Величина C представляет собой некоторую константу, получившую название *постоянной Кюри*.

Парамагнетизмом обладают:

1) атомы и молекулы, имеющие нечетное число электронов (например, свободные атомы щелочных элементов, молекула окиси азота NO, некоторые свободные органические радикалы). У этих атомов и молекул имеется нескомпенсированный спиновый магнитный момент;

2) свободные атомы и ионы, имеющие недостроенные внутренние оболочки (например, переходные элементы Fe, Co, Ni и т. д., а также редкоземельные элементы). В этом случае с каждым атомом или ионом связан магнитный момент, обусловленный нескомпенсированностью спинов одного или нескольких электронов недостроенной d - или f -оболочки. В ряде случаев парамагнетизм обнаруживается и в твердых телах, состоящих из указанных атомов;

3) некоторые молекулы с четным числом электронов (например, O_2 и S_2). В них тоже имеется магнитный момент, связанный с нескомпенсированностью спинов двух электронов;

4) дефекты кристаллической решетки с нечетным числом электронов. Примером могут служить F -центры в щелочно-га-

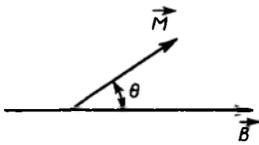


Рис. 10.4. Магнитный момент атома в магнитном поле

лоидных кристаллах, вакансии и дивакансии (в определенном зарядовом состоянии) в кремнии и т. д.;

5) металлы.

Впервые теория парамагнитной восприимчивости была создана П. Ланжевеном. Следуя Ланжевону, рассмотрим среду, содержащую N атомов в единичном объеме. Пусть каждый атом имеет постоянный маг-

нитный момент \vec{M} и взаимодействие между магнитными моментами атомов отсутствует. В отсутствие магнитного поля эти моменты ориентированы случайным образом, так что результирующая намагниченность равна нулю. При наложении магнитного поля эти моменты ориентируются в направлении поля. В результате этого появляется направленная по полю намагниченность. Ориентирующему действию поля препятствует тепловое движение.

Задача отыскания результирующего магнитного момента в магнитном поле совершенно аналогична задаче о нахождении электрического дипольного момента диэлектрика, содержащего диполи в электрическом поле. Энергия «магнитного диполя» \vec{M} в магнитном поле с индукцией \vec{B}

$$U = -M B \cos \theta = -\mu_0 M H \cos \theta, \quad (10.15)$$

где θ — угол между векторами \vec{M} и \vec{H} (рис. 10.4). Она минимальна при $\theta=0$.

Магнитный момент вещества складывается из проекций магнитных моментов отдельных атомов на направление поля. Аналогично тому, как это мы делали при рассмотрении тепловой дипольной поляризации, запишем среднее значение проекции магнитного момента:

$$\langle M \rangle = \langle M \cos \theta \rangle = M \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{-\frac{MB \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{MB \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}. \quad (10.16)$$

Вычисление среднего приводит к известному результату:

$$\langle M \rangle = M \left(\operatorname{cth} \beta - \frac{1}{\beta} \right) = M L(\beta). \quad (10.17)$$

Здесь, как и ранее, $L(\beta)$ — функция Ланжевена, а $\beta = \frac{MB}{k_B T}$.

Результирующая намагниченность

$$J = N \langle M \rangle = N M L(\beta). \quad (10.18)$$

В гл. 9 отмечалось, что при $\beta \ll 1$ функция $L(\beta) \approx \frac{\beta}{3}$. Таким образом,

$$J = \frac{N M^2}{3 k_B T} B. \quad (10.19)$$

Отсюда для парамагнитной восприимчивости получаем

$$\chi = \frac{\mu_0 J}{B} = \frac{N \mu_0 M^2}{3 k_B T}. \quad (10.20)$$

Видим, что χ обратно пропорциональна температуре, что полностью согласуется с опытом (закон Кюри). Постоянная Кюри

$$C = \frac{N \mu_0 M^2}{3 k_B}.$$

Выражения (10.19) и (10.20) получены в предположении $\beta \ll 1$, что соответствует слабым полям и не очень низким температурам. Это условие почти всегда выполняется. Только при очень сильных полях и низких температурах $\beta \gg 1$ и соотношения (10.19) и (10.20) не выполняются. Если $\beta \rightarrow \infty$, то $\operatorname{cth} \beta \rightarrow 1$, $L(\beta) \rightarrow 1$ и намагниченность выходит постепенно на насыщение: $J \rightarrow J_s = N M$. При этом все магнитные моменты атомов ориентируются строго в направлении поля. Этот результат также согласуется с опытом.

В то же время формула (10.18), из которой получено выражение для парамагнитной восприимчивости, противоречит третьему началу термодинамики. При $T \rightarrow 0$ К энтропия системы должна стремиться к нулю. Вычисление энтропии в рамках классической модели парамагнетизма Ланжевена приводит к тому, что $S \rightarrow -\infty$ при $T \rightarrow 0$ К. Причина этого противоречия заключается в том, что при выводе формулы (10.18) не учитывалось пространственное квантование магнитных моментов. Чтобы учесть его, нужно принять, что $\cos \theta$ в (10.16) изменяется не непрерывно, а дискретно.

Выше мы уже отмечали, что проекции магнитного момента атома на направление магнитного поля $M_{jH} = m_j g \mu_B$. Здесь магнитное квантовое число m_j может иметь $2j+1$ значение:

$j, j-1, \dots, -j$. С учетом этого среднее значение проекции магнитного момента на направление поля запишем в виде

$$\langle M_{jH} \rangle = \frac{g \mu_B \sum_{m_j=-j}^{+j} m_j \exp\left(\frac{g \mu_B B}{\kappa_B T} m_j\right)}{\sum_{m_j=-j}^{+j} \exp\left(\frac{g \mu_B B}{\kappa_B T} m_j\right)}. \quad (10.21)$$

Вычислив сумму, получим следующее выражение:

$$\langle M_{jH} \rangle = g \mu_B j B_j \left(\frac{j g \mu_B}{\kappa_B T} \cdot B \right) = g \mu_B j B_j(\beta), \quad (10.22)$$

где обозначено

$$\beta = \frac{j g \mu_B B}{\kappa_B T}, \quad (10.23)$$

$$B_j(\beta) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \frac{2j+1}{2j} \beta - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2j}. \quad (10.24)$$

Функция $B_j(\beta)$ — обобщенная функция Ланжевена, называемая также функцией Бриллюэна. Используя (10.22), легко найти намагниченность

$$J = N g \mu_B j B_j(\beta). \quad (10.25)$$

При $j \rightarrow \infty$ (10.25) переходит в классическую формулу Ланжевена (10.18). Действительно, если $j \rightarrow \infty$, то $\operatorname{cth}\left(\frac{\beta}{2j}\right) \approx \frac{2j}{\beta} + \dots$.

Следовательно,

$$\frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2j} \rightarrow \frac{1}{\beta} \quad \text{и} \quad B_\infty(\beta) \rightarrow \operatorname{cth} \beta - \frac{1}{\beta} = L(\beta).$$

Если магнитный момент атома обусловлен только спином электрона (орбитального момента нет), то число возможных ориентаций момента в магнитном поле уменьшается до двух ($L=0, j=S=\pm \frac{1}{2}$). При этом (10.25) принимает более простой вид

$$J = N g \mu_B \frac{1}{2} \operatorname{th} \left(\frac{g \mu_B B}{2 \kappa_B T} \right). \quad (10.26)$$

В случае слабых полей и не очень низких температур ($\beta \ll 1$) из (10.25) получим для парамагнитной восприимчивости

$$\chi = \frac{N \mu_0 \mu_B^2 g^2 j(j+1)}{3 \kappa_B T}. \quad (10.27)$$

Это выражение есть не что иное, как закон Кюри. Как и раньше, постоянная Кюри $C = \frac{N \mu_0 M^2}{3 \kappa_B}$ и только M^2 заменено на $\mu_B^2 g^2 j(j+1)$.

Определив из опыта C , при известных значениях μ_0 , κ_B и N можно вычислить эффективное число магнетонов Бора (p_{ef}), приходящихся на один атом парамагнетика:

$$p_{\text{ef}} = g \sqrt{j(j+1)}. \quad (10.28)$$

В сильных полях и при очень низких температурах намагниченность достигает насыщения:

$$J = N g j \mu_B. \quad (10.29)$$

Поскольку в этом случае $\beta \rightarrow \infty$, то $\text{cth} \frac{2j+1}{2j} \beta \rightarrow 1$,

$$\text{cth} \frac{\beta}{2j} \rightarrow 1 \text{ и } B_j(\beta) \rightarrow 1.$$

Обсудим теперь более подробно вопрос о природе магнитных моментов, вносящих вклад в парамагнетизм. Выше уже отмечалось, что магнитный момент свободного атома представляет собой векторную сумму как орбитальных, так и спиновых моментов всех электронов. Атомы с полностью заполненными оболочками имеют результирующий магнитный момент, равный нулю. Такие атомы диамагнитны.

Парамагнетизм обнаруживают атомы, имеющие неспаренные спины или нескомпенсированный момент импульса, т. е. атомы с нечетным числом электронов или с частично заполненной внутренней оболочкой. Характер заполнения электронных оболочек определяется *правилами Хунда*. Согласно этим правилам, спины электронов в оболочке всегда складываются друг с другом так, чтобы дать максимально возможные значения момента импульса и магнитного момента.

Рассмотрим, например, заполнение d -оболочки. В этой оболочке возможны 10 состояний: 5 со спином, направленным вверх, и 5 со спином, направленным вниз. Если в d -оболочке имеется 2, 3, 4 или 5 электронов, то их спины ориентированы в одном направлении, например, вверх. Это дает максимальное значение спинового момента. Шестой электрон, согласно правилам Хунда, должен иметь спин, направленный вниз. Это же относится к седьмому, восьмому, девятому и десятому электронам. Поскольку принцип Паули не допускает, чтобы в одном и том же месте в данный момент времени находились два электрона с одинаковым направлением спина, электроны с параллельными спинами разделены в пространстве.

В табл. 10.1, заимствованной из книги Ч. Киттеля, экспериментальные значения эффективного числа магнетонов Бора

Таблица 10.1. Эффективное число магнетонов Бора для ионов группы железа

Ион	Конфигурация	$\rho = \frac{p}{g\sqrt{j(j+1)}}$	ρ_{exp}	$\rho = \frac{p}{2\sqrt{S(S+1)}}$
Tc ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	1,55	1,8	1,73
V ³⁺	3d ²	1,63	2,8	2,83
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	0,77	3,8	3,87
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	0	4,9	4,90
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	5,92	5,9	5,92
Fe ²⁺	3d ⁶	6,70	5,4	4,90
Co ²⁺	3d ⁷	6,63	4,8	3,87
Ni ²⁺	3d ⁸	5,59	3,2	2,83

для ионов переходных элементов группы железа (изучались соответствующие соли) сравниваются с вычисленными по формуле (10.28). Видно, что для солей переходных элементов экспериментальные значения магнитного момента лучше согласуются с теоретическими, предсказываемыми формулой $\rho = 2\sqrt{S(S+1)}$, а не формулой (10.28). Это свидетельствует о том, что орбитальный момент в этом случае как бы совсем отсутствует. В такой ситуации говорят, что орбитальные моменты «заморожены».

10.4. ДИАМАГНЕТИЗМ И ПАРАМАГНЕТИЗМ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В предыдущих параграфах обсуждались диамагнетизм и парамагнетизм, представляющие собой, по существу, разреженный газ. Предполагалось, что каждый атом не зависит от других атомов. В результате этого удалось избежать усложнений, связанных с межатомным взаимодействием. В то же время данные табл. 10.1 свидетельствуют о том, что в случае твердых тел необходимо учитывать ряд дополнительных эффектов.

Разделим условно все твердые тела на неметаллы и металлы. Предположим, что кристаллическая решетка построена из атомов, не имеющих недостроенных внутренних оболочек. Как и в случае неметаллов, решетка проявляет диамагнетизм. На диамагнитный момент внутренних, заполненных оболочек атомов близость других атомов влияния не оказывает. Поэтому вклад этих оболочек в результирующий магнитный момент такой же, как и у изолированных атомов.

Если в неметаллическом кристалле имеются атомы с частично заполненными внутренними оболочками, то вещество представляет собой парамагнетик. Однако магнитный момент незаполненных оболочек в кристалле может отличаться от мо-

мента изолированного атома. Поэтому найти парамагнитный момент кристалла путем суммирования моментов всех входящих в него свободных атомов в большинстве случаев нельзя.

По классификации, предложенной Дж. Ван-Флеком, следует различать три типа кристаллических парамагнетиков металлов:

1. *Кристаллы со слабой межионной связью.* К ним относят твердые тела, в которых связь между ионами столь слаба, что парамагнитный момент может быть вычислен суммированием моментов свободных атомов (как в газе). Данному условию удовлетворяют многие соли редкоземельных элементов.

2. *Кристаллы с «замороженными» орбитальными моментами.* Здесь межатомные взаимодействия «замораживают» орбитальные моменты, но при этом спиновые моменты остаются практически свободными. Такая ситуация имеет место в большинстве солей металлов переходной группы железа.

3. *Кристаллы с «замороженными» орбитальными и спиновыми моментами.* К этому типу веществ относят кристаллы, в которых имеется столь сильная внутренняя магнитная связь, что межатомные силы «замораживают» как орбитальный, так и спиновый моменты. Это случается в солях переходных металлов группы платины и группы палладия.

В металлах вклад в магнитную восприимчивость кроме атомных остовов, расположенных в узлах решетки, вносят коллективизированные электроны проводимости. Экспериментальные данные свидетельствуют, например, о том, что все щелочные металлы парамагнитны. При этом их парамагнитная восприимчивость не зависит от температуры. Поскольку решетка щелочных металлов диамагнитна, парамагнетизм может быть обусловлен только парамагнетизмом электронного газа. Из независимости парамагнетизма щелочных металлов от температуры следует сделать вывод о независимости от температуры парамагнитной восприимчивости электронного газа.

Парамагнетизм электронного газа связан с наличием у электронов спинового магнитного момента, равного магнетону Бора. В магнитном поле спиновые магнитные моменты ориентируются преимущественно по полю, создавая результирующий магнитный момент. Если для вычисления этого магнитного момента воспользоваться классическими представлениями, то получим, что парамагнитная восприимчивость зависит от температуры по закону Кюри. Правильный результат дает теория, разработанная Паули, учитывающая, что электроны в металле подчиняются статистике Ферми—Дирака.

В отсутствие внешнего магнитного поля ($\vec{B}=0$) результирующий магнитный момент электронного газа при $T=0$ К равен нулю. Электроны занимают в зоне проводимости все уровни до уровня Ферми так, что на каждом уровне находится по два

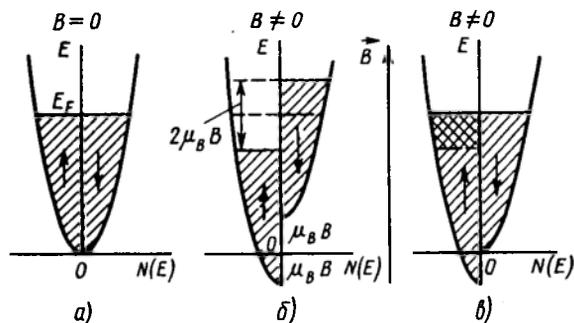


Рис. 10.5. К расчету парамагнитной восприимчивости электронов проводимости. По оси ординат отложена энергия электронов, по оси абсцисс — плотность состояний. Занятые состояния заштрихованы. Стрелками указаны направления спиновых магнитных моментов

электрона с противоположно направленными спинами. Это иллюстрирует рис. 10.5, а, где зона проводимости разделена на две полузоны, различающиеся направлением спинов.

До включения магнитного поля функция плотности состояний $N_+(E)$ электронов со спинами вверх и функции $N_-(E)$ для электронов со спинами вниз имеют вид одинаковых парабол. При этом

$$N_+(E) = N_-(E) = \frac{1}{2} N(E).$$

В магнитном поле $\vec{B} \neq 0$ полузона, в которой спиновые магнитные моменты направлены по полю, сместится вдоль оси E вниз на $\mu_B B$, а полузона с противоположным направлением спиновых магнитных моментов — вверх на $\mu_B B$. Таким образом, обе полузоны сместятся друг относительно друга на $2\mu_B B$ (рис. 10.5, б). Так как система стремится к минимуму энергии, то часть электронов из правой полузоны перетечет в левую, изменив при этом направление спина (рис. 10.5, в). В результате появится магнитный момент, направленный по полю:

$$M = \mu_B (N_+ - N_-), \quad (10.30)$$

где $(N_+ - N_-)$ — число мигрировавших электронов;

$$(N_+ - N_-) \approx N_+(E_F) \Delta E = N_+(E_F) \mu_B B. \quad (10.31)$$

Зная выражение для плотности состояний, легко получить парамагнитную восприимчивость электронного газа:

$$\chi_{ci} = \frac{3 N \mu_0 \mu_B^2}{2 E_F} \approx \frac{3 N \mu_0 \mu_B^2}{2 k_B T_F}. \quad (10.32)$$

Здесь N — число электронов проводимости в единичном объеме металла; T_F — температура вырождения электронного газа. По определению,

$$T_F = \frac{E_F}{\kappa_B} = \frac{h^2}{2 m \kappa_B} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (10.33)$$

Так как $T_F \gg T_{пл}$ (где $T_{пл}$ — температура плавления металла), χ^{el} не зависит от температуры, поскольку $\kappa_B T \ll \kappa_B T_F$.

Значение парамагнитной восприимчивости, вычисленное по (10.32), лишь немного больше, чем диамагнитная восприимчивость внутренних заполненных оболочек атомов. Поэтому полная магнитная восприимчивость нормальных (т. е. непереходных) металлов лишь немного больше нуля. Более того, имеется ряд металлов, которые, несмотря на парамагнитный вклад электронного газа, в целом диамагнитны. Это иллюстрируются табл. 10.2.

Одной из причин результирующего диамагнетизма некоторых металлов является то, что в них из-за малой плотности состояний невелик парамагнетизм электронного газа (см. (10.31)). Такая ситуация имеет место, например, в бериллии. Атомы бериллия имеют по два валентных электрона. Таким образом, валентная зона в бериллии заполнена полностью. Если бы она не перекрывалась со следующей разрешенной зоной, то бериллий был бы диэлектриком. Металлические свойства бериллия связаны с перекрытием зон. Такое перекрытие есть, но оно невелико и плотность состояний на уровне Ферми также невелика. Поэтому парамагнитная восприимчивость электронного газа мала и бериллий обнаруживает диамагнетизм.

Другой причиной результирующего диамагнетизма металлов является большое число электронных орбит в атомах и большие радиусы этих орбит (Cu, Ag, Au, Zn, Ga и т. д.).

Таблица 10.2. Магнитная восприимчивость нормальных металлов

Металл	Атомный номер элемента	$\chi \cdot 10^6$	Металл	Атомный номер элемента	$\chi \cdot 10^6$
Li	3	+1,89	Cd	48	-1,52
Na	11	+0,68	Hg	80	-2,25
K	19	+0,47	Al	13	+1,67
Rb	37	+0,33	Ga	31	-1,84
Cs	55	+0,42	In	49	-0,8
Cu	29	-0,76	α — Tl	81	-3,37
Ag	47	-2,1	Sn (белое)	50	+0,276
Au	79	-29	Sn (серое)	50	-0,184
Be	4	-1,83	Pb	82	-1,36
Mg	12	+0,95	As	33	-0,42
Ca	20	+1,7	Sb	51	-5,9
Sr	38	+2,65	Te	52	-2,0
Ba	56	+0,56	Bi	83	-13,0
Zn	30	-1,24			

Отметим, наконец, что электроны проводимости обладают не только парамагнетизмом, но и диамагнетизмом. Согласно классической теории, диамагнетизм электронного газа должен быть равен нулю. Это вытекает, например, из энергетических соображений. Магнитное поле искривляет траектории движения электронов проводимости, не изменяя, однако, модуля их скорости. Поэтому при включении магнитного поля кинетическая энергия электронов не изменяется.

Учет квантовых свойств электрона позволил Л. Д. Ландау открыть *диамагнетизм электронного газа*. Он показал, что диамагнитная восприимчивость электронного газа

$$\chi_{\text{диа}}^{\text{el}} = -\frac{N \mu_0 \mu_B^2}{2 k_B T}, \quad (10.34)$$

т. е. составляет одну треть от его парамагнитной восприимчивости.

Следовательно, полная магнитная восприимчивость электронного газа

$$\chi = \frac{N \mu_0 \mu_B^2}{k_B T}. \quad (10.35)$$

В заключение отметим, что у многих твердых парамагнетиков температурная зависимость магнитной восприимчивости описывается не законом Кюри, а *законом Кюри—Вейсса*:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}. \quad (10.36)$$

Здесь θ — некоторая температура, положительная или отрицательная. Зависимость вида (10.36) связана с появлением в этих веществах при $T = \theta$ ферромагнетизма или антиферромагнетизма.

10.5. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ. МОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОЛЕ ВЕЙССА

При классификации магнетиков мы отметили, что к ферромагнетикам относят вещества, обладающие спонтанной намагниченностью, т. е. имеющие отличную от нуля намагниченность даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Ферромагнетизм обнаруживают кристаллы только девяти химических элементов: это три *d*-металла (Fe, Co, Ni) и шесть *f*-металлов (Gd, Dy, Tb, Ho, Er, Tm). Однако, имеется огромное число ферромагнитных сплавов и химических соединений. Все эти вещества имеют различную кристаллическую структуру, отличаются значениями намагниченности насыщения и другими свойствами. Единственным общим признаком для всех ферромагнетиков является наличие атомов с недостроенными *d*- или *f*-оболочками. Эти атомы, как отмечалось выше, имеют нескомпенсированный магнитный момент. Наличие спонтанной намаг-

ниченности свидетельствует о том, что магнитные моменты атомов ориентированы не случайным образом, как в парамагнетике, а упорядоченно-параллельно друг другу.

При обсуждении природы магнитных моментов в парамагнитных солях переходных элементов мы отмечали, что орбитальные моменты электронов $3d$ -оболочки «заморожены». Следует ожидать поэтому, что ферромагнетизм связан с упорядочением спиновых моментов. Эта гипотеза, высказанная впервые русским ученым Б. Розингом в 1892 г., была подтверждена в экспериментах Эйнштейна—де Гааза и Барнетта, выполненных в 1915 г. В опыте Эйнштейна—де Гааза, схема которого приведена на рис. 10.6, наблюдали вращение ферромагнитного образца (т. е. возникновение механического момента) при изменении магнитного момента, обусловленного внешним магнитным полем. Изменение магнитного момента цилиндрического образца 4 осуществлялось за счет пропускания тока в соленоиде 3. При этом образец поворачивался и закручивал нить 1. По углу α можно определить гиромагнитное отношение. Оказалось, что

$$\frac{M}{P} = - \frac{\mu_0 e}{m},$$

т. е. оно совпадает с гиромагнитным отношением для спинового механического и магнитного моментов электрона.

Барнетт, наоборот, наблюдал намагничивание железного стержня при быстром его вращении. Найденное из этого опыта отношение $\frac{M}{P}$ также совпадало с гиромагнитным отношением

спиновых моментов. Таким образом, ясно, что в ферромагнетиках упорядочиваются нескомпенсированные спиновые магнитные моменты атомов с недостроенными внутренними оболочками. Какова природа этого магнитного упорядочения?

Для того, чтобы объяснить существование спонтанного магнитного момента, П. Вейсс высказал предположение о существовании в ферромагнетике *внутреннего молекулярного поля* \vec{B}_i . Согласно Вейссу, это поле, подобно внешнему магнитному полю \vec{B} в парамагнетике, создает в кристалле ферромагнетика па-

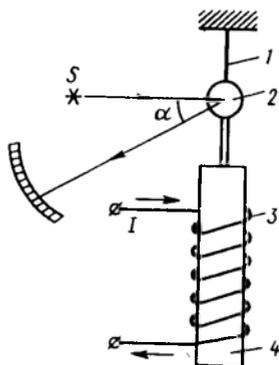


Рис. 10.6. Схема опыта Эйнштейна — де Гааза: 1 — упругая нить подвеса, 2 — зеркальце, 3 — соленоид, 4 — ферромагнитный образец, S — источник света

раллельную ориентацию магнитных моментов атомов при $\vec{B}=0$. Предполагается, что поле \vec{B}_i пропорционально намагниченности, т. е.

$$\vec{B}_i = \lambda \mu_0 \vec{J}. \quad (10.37)$$

Величина λ получила название *постоянной молекулярного поля*.

Таким образом, полное поле, действующее на атом в ферромагнетике:

$$\vec{B}_{\text{ef}} = \vec{B} + \lambda \mu_0 \vec{J}. \quad (10.38)$$

Найти магнитную восприимчивость теперь не сложно. Нужно рассмотреть поведение магнитных моментов атомов \vec{M} в магнитном поле \vec{B}_{ef} . Результат нам уже известен, если учесть полученную ранее формулу (10.26) и произвести в ней замену \vec{B} на \vec{B}_{ef} . Для слабых полей и не очень низких температур получим приближенно:

$$J = \frac{N M^2}{3 \kappa_B T} (B + \lambda \mu_0 J), \quad (10.39)$$

где $M^2 = \mu_B^2 g^2 j(j+1)$. Отсюда

$$J = \frac{N M^2 B}{3 \kappa_B T \left(1 - \lambda \mu_0 \frac{N M^2}{3 \kappa_B T} \right)} = \frac{N M^2 B}{3 \kappa_B \left(T - \frac{N \lambda \mu_0 M^2}{3 \kappa_B} \right)} \quad (10.40)$$

или

$$\chi = \frac{N M^2 \mu_0}{3 \kappa_B \left(T - \frac{N \lambda \mu_0 M^2}{3 \kappa_B} \right)} = \frac{C}{T - \theta}. \quad (10.41)$$

Здесь, как и ранее, $C = \frac{N \mu_0 M^2}{3 \kappa_B}$ а параметр $\theta = \frac{N \lambda \mu_0 M^2}{3 \kappa_B}$, имеющий размерность температуры, называется температурой Кюри. Выражение (10.41) представляет собой закон Кюри—Вейсса.

Проанализируем, что произойдет, если в формуле (10.41) положить $T \leq \theta$. Казалось бы, что магнитная восприимчивость χ становится бесконечной (при $T = \theta$), а затем отрицательной. Для ответа на вопрос, что фактически происходит в этом случае, необходимо вернуться к соотношению (10.26) и решить уравнение

$$J = N \langle M \rangle = \frac{1}{2} N g \mu_B \text{th} \left[\frac{g \mu_B}{2 \kappa_B T} (B + \lambda \mu_0 N \langle M \rangle) \right]. \quad (10.42)$$

Здесь, как и при записи выражения (10.26), предположено, что

магнитный момент атома обусловлен только спином электрона.

Пусть $V=0$. Для $T>\theta$ уравнение (10.42) имеет решение $\langle M \rangle = 0$. Таким образом, при $T>\theta$ ферромагнетик ведет себя как обычный парамагнетик. При $T<\theta$ появляется еще одно решение $\langle M \rangle \neq 0$. Этот второй корень уравнения (10.42) можно найти графически (рис. 10.7). Результирующий магнитный момент единичного объема, т. е. намагниченность, стремится при $T \rightarrow 0$ К к значению

$$J_s = \frac{N g \mu_B}{2}. \quad (10.43)$$

Это означает, что все спины ориентированы параллельно, т. е. имеет место ферромагнитное упорядочение (в отсутствие внешнего магнитного поля). С повышением температуры самопроизвольная намагниченность уменьшается, а затем исчезает при температуре Кюри. Такое поведение хорошо согласуется с опытом. Введение Вейссом внутреннего молекулярного поля позволило объяснить многие свойства ферромагнетиков. Однако природа самого поля долгое время оставалась неизвестной. Предположение о том, что силы, ориентирующие спиновые магнитные моменты в ферромагнетике, имеют чисто магнитное происхождение, было экспериментально опровергнуто в 1927 г. Я. Г. Дорфманом.

10.6. ОПЫТ ДОРФМАНА

Если поле Вейсса действительно имеет магнитную природу, то оно должно быть очень большим. Энергия взаимодействия этого поля с магнитным моментом атома примерно равна средней тепловой энергии, приходящейся на один атом в точке Кюри (поскольку при $T=\theta$ магнитный порядок разрушается). Для многих ферромагнетиков температура Кюри составляет несколько сотен или даже превышает тысячи кельвин. Таким образом,

$$E_{вз} \approx k_B \theta \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 10^3 \text{ К} = 1,38 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Поскольку $E_{вз} \approx \mu_B V_i$,

$$V_i = \frac{1,38 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}}{0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/Тл}} \approx 10^3 \text{ Тл}.$$

Я. Г. Дорфман предпринял попытку измерить V_i . Схема опыта Дорфмана представлена в двух проекциях на рис. 10.8. От источника 1 узкий пучок электронов пропускали через тон-

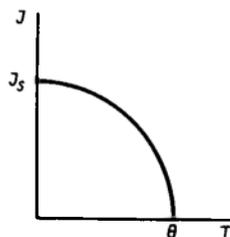


Рис. 10.7. Зависимость самопроизвольной намагниченности ферромагнетика от температуры

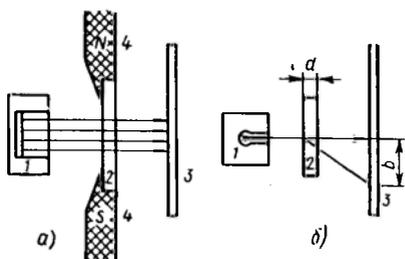


Рис. 10.8. Схема опыта Дорфмана:
 1 — источник электронов, 2 — тонкая
 фольга никеля, 3 — фотопластинка, 4 —
 полюса электромагнита

параллельно внешнему полю \vec{B} , т. е. перпендикулярно скорости электронов в пучке (рис. 10.8, а). Если это внутреннее поле \vec{B}_i имеет магнитную природу, то пучок электронов при прохождении через фольгу должен отклоняться под действием суммарного поля $\vec{B} + \vec{B}_i$. Это должно привести к смещению следа электронов на фотоснимке. При выбранных Дорфманом условиях опыта ожидалось получить смещение $b \approx 10$ мм (рис. 18.8, б). Однако оказалось, что отклонение пучка электронов значительно меньше ($b \approx 0,3$ мм). Это отклонение соответствовало воздействию поля $B \approx 1$ Тл, т. е. значению магнитной индукции в образце. Отсюда был сделан вывод о немагнитной природе молекулярного поля Вейсса. Выполненные впоследствии опыты по отклонению электронов и мезонов в образцах железа и железо-кобальтового сплава полностью подтвердили результат, полученный Дорфманом.

Таким образом, оставалось предположить, что поле \vec{B} имеет электрическую природу. Однако в рамках классической теории объяснить такое, казалось бы, чисто магнитное явление, как ферромагнетизм, какими-либо электрическими взаимодействиями не удалось. Только квантовая механика смогла решить эту задачу.

10.7. ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЕГО РОЛЬ В ВОЗНИКНОВЕНИИ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА

Гиромагнитные опыты Эйнштейна-де Гааза и Барнетта показали, что в ферромагнетиках самопроизвольная намагниченность обусловлена спиновым магнетизмом электронов, а из опыта Дорфмана следовало, что взаимодействие между электронами соседних атомов с недостроенными оболочками, при-

кую ($d \approx 20$ мкм) фольгу никеля 2, помещенную между полюсами электромагнита 4. На фотопластинке 3 регистрировали след пучка. При постановке опыта предполагалось, что если фольга намагничена до насыщения параллельно ее поверхности, то молекулярное поле \vec{B}_i ориентировано во всем образце

водящее к ферромагнетизму, имеет немагнитную природу.

В 1928 г. Френкель и чуть позже Гейзенберг установили, что ферромагнетизм — это особое свойство системы электростатически взаимодействующих электронов. При обсуждении парамагнетизма электронного газа мы уже видели, что его энергия самым тесным образом связана с намагниченностью. Это является следствием принципа Паули. Минимум энергии свободного электронного газа наблюдается в том случае, когда спины электронов полностью скомпенсированы.

Френкель и Гейзенберг показали, что при наличии сильного электростатического взаимодействия между электронами энергетически выгодным может оказаться состояние с параллельной ориентацией спинов, т. е. намагниченное состояние. Детальные квантово-механические расчеты электрического взаимодействия двух электронов с учетом их спинового момента приводят к следующему выводу. Результирующая энергия взаимодействия наряду с чисто классическим кулоновским членом содержит еще добавочный специфический квантовый член, зависящий от взаимной ориентации спинов. Эта добавочная энергия получила название обменной. В простейшем случае взаимодействия двух электронов ее можно представить в виде

$$E_{ex} = -A (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2), \quad (10.44)$$

где A — параметр, имеющий размерность энергии и называемый обменным интегралом; $\vec{\sigma}_1$ и $\vec{\sigma}_2$ — единичные векторы спинов. Если $A > 0$, то минимуму энергии соответствует параллельная ориентация спинов: $(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) = 1$. При $A < 0$ минимум энергии наблюдается при антипараллельной ориентации $(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) = -1$.

Обменную энергию в случае взаимодействия большого числа электронов (как это имеет место в твердом теле) можно выразить часто в виде, аналогичном (10.44):

$$E_{ex} = - \sum_{i,j} A_{i,j} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j). \quad (10.45)$$

Здесь \vec{S}_i и \vec{S}_j — результирующие спины взаимодействующих атомов.

Обменный интеграл в простейшем случае двухэлектронной системы представляет собой полуразность энергий синглетного и триплетного состояний:

$$A = \frac{1}{2} (E_s - E_t). \quad (10.46)$$

Напомним, что синглетное состояние — это состояние с нулевым результирующим спином $S=0$, а триплетное — со спином $S=1$. При $A > 0$ имеем $E_t < E_s$ и в основном триплетном состоя-

нии спины обоих электронов параллельны. Этот случай соответствует ферромагнитному упорядочению. При $A < 0$, наоборот, $E_s < E_t$, т. е. спины антипараллельны. В этом случае говорят об антиферромагнетизме.

Для объяснения явления ферромагнетизма в квантовой теории используются два основных подхода. Один из них основан на предложенной Френкелем модели коллективизированных электронов, подчиняющихся статистике Ферми—Дирака. Эта модель учитывает обменное взаимодействие. В теории показано, что при некоторой плотности электронного газа возможно появление самопроизвольного намагниченного состояния вне зависимости от того, что кинетическая энергия электронов при этом увеличивается. Напомним еще раз, что увеличение кинетической энергии связано с тем, что, в силу принципа Паули, электроны с параллельной ориентацией спина не могут занимать один энергетический уровень. Поэтому при перевороте спина электрон вынужден занять состояние с большей энергией. В настоящее время, однако, существует мнение, что газ электронов проводимости, по-видимому, не является ферромагнитным ни при каких условиях. Строгое доказательство этого пока отсутствует. В то же время ни в одном эксперименте не было обнаружено ферромагнетизма металлов, не содержащих атомов или ионов с недостроенными d - или f -оболочками. Появление ферромагнетизма в системе d - или f -электронов связано с аномально высокой (по сравнению с s -электронами) плотностью состояний в d - и f -зонах.

Во втором подходе, разработанном Гейзенбергом, предполагается, что магнитные моменты, образующие упорядоченную ферромагнитную (или антиферромагнитную) структуру, локализованы около узлов кристаллической решетки. В этой модели ферромагнетизм связан с упорядочением магнитных моментов соседних ионов с недостроенными d - или f -оболочками. Обменное взаимодействие электронов соседних ионов получило название *прямого обмена*. Оно связано с перекрытием распределений заряда различных «магнитных» ионов (т. е. ионов с недостроенными d - или f -оболочками). Однако во многих сплавах и химических соединениях «магнитные» ионы отделены друг от друга немагнитным ионом (т. е. ионом, у которого все электронные оболочки заполнены полностью). В этом случае обменное взаимодействие между «магнитными» ионами может осуществляться через электроны общего для них немагнитного иона. Такой вид обмена получил название *сверхобмена*.

С. П. Шубин и С. В. Вонсовский установили, что кроме прямого обмена и сверхобмена к ферромагнетизму может привести *косвенный обмен* локализованных электронов через электроны проводимости. Косвенный обмен наиболее характерен для редкоземельных металлов и сплавов. Различные виды обменного взаимодействия схематически показаны на рис. 10.9.

Значение и знак обменного интеграла зависят от расстояния между атомами. Это хорошо видно из выражения для A , полученного при решении задачи о взаимодействии двух атомов в молекуле водорода:

$$A = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi_a^*(1)\psi_b(1)\psi_b^*(2)\psi_a(2) dV_1 dV_2. \quad (10.47)$$

Здесь $\psi_a(1)$ — волновая функция электрона 1 в поле ядра атома a ; $\psi_b(2)$ — волновая функция электрона 2 в поле ядра атома b и т. п.; r — расстояние между электронами в молекуле; r_{a2} и r_{b1} — расстояния от ядра атома a до электрона 2 и от ядра атома b до электрона 1, соответственно (рис. 10.10). Поскольку в выражении для A входят как положительные, так и отрицательные члены, знак обменного интеграла может быть как положительным, так и отрицательным (в зависимости от межатомного расстояния).

На рис. 10.11 показана зависимость обменного интеграла от отношения межатомного расстояния R к радиусу a недостроенной электронной оболочки. Из рисунка следует, что из переходных металлов группы железа ферромагнетизм может существовать лишь в железе (в α -модификации), кобальте и никеле. γ -Fe, Mn и другие элементы этой группы не должны обладать ферромагнетизмом. Это подтверждается и опытом. В то же время имеется и ряд сплавов марганца, а также химических соединений, например MnSb, MnVb и др., которые проявляют ферромагнитные свойства. В этих веществах атомы Mn находятся на больших расстояниях друг от друга, чем в кристалле чистого марганца, и поэтому обменный интеграл становится положительным.

Вычисление обменной энергии для системы, содержащей N атомов, представляет собой достаточно сложную задачу. В первом приближении предполагают, что обменный интеграл отличен от нуля только для атомов i и j — ближайших соседей в кристаллической решетке, а для более далеких атомов $A_{ij} \rightarrow 0$. Обозначим $A_{ij} = A$ (здесь i и j — соседние узлы). Вычисление среднего значения обменной энергии в соответствии с (10.45) при-

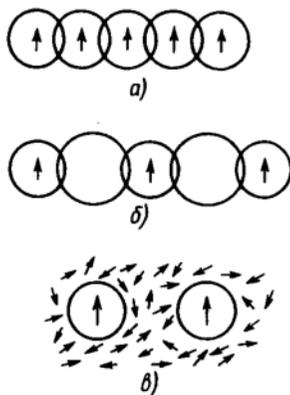


Рис. 10.9. Схематическое изображение прямого обмена (а), сверхобмена (б), косвенного обмена (в)

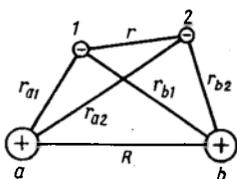


Рис. 10.10. Схематическое изображение молекулы водорода

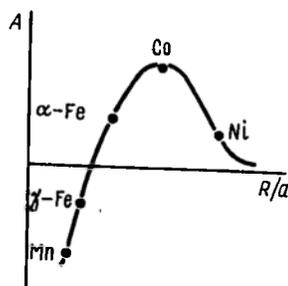


Рис. 10.11. Зависимость обменного интеграла A от отношения межядерного расстояния R к радиусу a недостроенной внутренней оболочки

водит к следующему результату:

$$E_{ex} = -N z A y^2, \quad (10.48)$$

где z — координационное число, $y = \frac{J}{N \mu_B}$ — относительная намагниченность. Из (10.48) следует, что минимуму энергии отвечает состояние $y = \pm 1$, т. е. состояние с намагниченностью насыщения.

Итак, условиями, благоприятными для возникновения ферромагнетизма, являются:

- 1) наличие локализованных магнитных моментов, например, в атомах с недостроенными d - или f -оболочками;
- 2) обменный интеграл должен быть положительным;
- 3) плотность состояний в d - или f -зонах должна быть велика, для того чтобы возрастание кинетической энергии, связанное с заполнением электронами более высоких свободных уровней (принцип Паули!), не превысило уменьшения энергии за счет обменного взаимодействия.

Отметим, что локализованные магнитные моменты могут быть связаны не только с «магнитными» атомами. Так, А. Ф. Хохлов и П. В. Павлов наблюдали возникновение ферромагнитного упорядочения в аморфном кремнии. Здесь нет атомов с недостроенными внутренними оболочками, однако имеются оборванные ковалентные связи. На каждой такой связи локализован неспаренный электрон. В обычных условиях концентрация оборванных связей в аморфном кремнии невелика ($\sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$), поэтому взаимодействия между локализованными на связях магнитными моментами нет. Такое вещество представляет собой парамагнетик. Однако при высокой плотности оборванных связей, которую можно создать, облу-

чая аморфный кремний ускоренными ионами инертных газов, возникает обменное взаимодействие, приводящее к ферромагнетизму.

10.8. СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ

Строго параллельная ориентация спинов в ферромагнетике наблюдается лишь при 0 К. Такое расположение спинов соответствует минимуму энергии. Результирующая намагниченность при этом равна намагниченности насыщения \vec{J}_s . С повышением температуры ферромагнетика его энергия возрастает за счет появления «перевернутых» спинов. В отличие от *основного состояния* (при $T=0$ К) состояние с «перевернутым» спином является *возбужденным*. Если соседние спины связаны взаимодействием вида (10.45), то поворот в обратную сторону одного из спинов требует затрат дополнительной энергии $\Delta E \approx \approx 4AS^2$. Другими словами, из-за обменного взаимодействия состояние с перевернутым магнитным моментом в одном из узлов решетки является энергетически невыгодным. Соседние спины стремятся вернуть «перевернутый» спин в исходное положение. Обменное взаимодействие приводит при этом к тому, что соседний спин переворачивается сам. По кристаллу пробегает волна переворотов спинов. Существование таких волн было установлено в 1930 г. Ф. Блохом. Сами волны получили название *спиновых*.

Возбуждения значительно меньшей энергии образуются в том случае, когда все спины поворачиваются лишь частично. Такая спиновая волна схематически изображена на рис. 10.12. Из рисунка видно, что спиновые волны представляют собой колебания относительной ориентации спинов в кристалле. Они сходны с упругими волнами в кристалле (фононами). Спиновые волны также квантованы. Квант энергии спиновой волны получил название *магнон*. При повышении температуры число магнонов возрастает, а результирующий магнитный момент ферромагнетика соответственно уменьшается. При малой плотности магнонов взаимодействие их друг с другом можно не

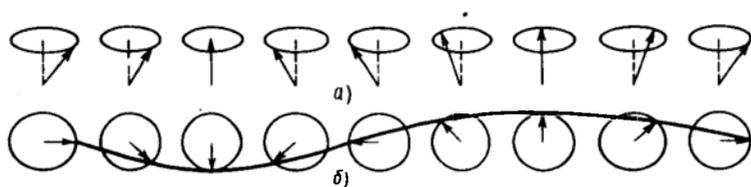


Рис. 10.12. Спиновая волна: *а* — вид цепочки спинов сбоку, *б* — вид сверху

учитывать и, следовательно, магноны можно считать идеальным газом. Газ магнонов, так же как и газ фононов, подчиняется статистике Бозе—Эйнштейна. Если известны статистические свойства магнонов, то можно найти зависимость числа возбуждаемых магнонов от температуры. Оказалось, что число магнонов растет с температурой пропорционально $T^{3/2}$. Соответственно пропорционально $T^{3/2}$ убывает намагниченность ферромагнетика:

$$J(T) = J_s \left[1 - \beta \left(\frac{T}{\theta} \right)^{3/2} \right] \quad (10.49)$$

при $T \ll \theta$. Здесь J_s — намагниченность насыщения; $\beta \approx 1$ — коэффициент.

Соотношение (10.49) называют *законом $T^{3/2}$ Блоха*. Измерения температурных зависимостей намагниченности ферромагнетиков подтверждают справедливость (10.49).

Магноны, как и другие квазичастицы, вносят вклад в теплоемкость, в рассеяние электронов и т. п.

Подробное изложение теории спиновых волн приводится в кн.: Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971.

10.9. АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ И ФЕРРИМАГНЕТИЗМ

Кроме ферромагнетиков существует большая группа магнитоупорядоченных веществ, в которых спиновые магнитные моменты атомов с недостроенными оболочками ориентированы антипараллельно. Антипараллельная ориентация спиновых магнитных моментов, как мы видели, возникает при отрицательном обменном взаимодействии ($A < 0$). Так же, как и в ферромагнетиках, магнитное упорядочение имеет место здесь в интервале температур от 0 К до некоторой критической θ_N , называемой *температурой Нееля*. Если при антипараллельной ориентации локализованных магнитных моментов результирующая намагниченность кристалла равна нулю, то имеет место *антиферромагнетизм*. Если при этом полной компенсации магнитного момента нет, то говорят о *ферримагнетизме*. Различные типы магнитного упорядочения иллюстрируются рис. 10.13. Наиболее типичными ферримагнетиками являются *ферриты* — двойные окислы металлов состава $MO \cdot Fe_2O_3$, где M — двухвалентный металл (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , F^{2+} , Mn^{2+}).

Ферриты имеют кубическую структуру типа шпинели $MgAl_2O_4$. В элементарной ячейке содержатся 8 формульных единиц, т. е. 32 атома кислорода, 8 атомов двухвалентного металла M и 16 атомов трехвалентного железа. Атомы кислорода образуют плотную упаковку. Рассмотрим, например, железный феррит, или магнетит ($FeO \cdot Fe_2O_3$). Восемь октаэдрических пустот в элементарной ячейке магнетита заняты трехвалентными

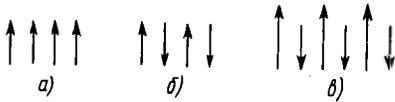


Рис. 10.13. Упорядочение спиновых моментов: *а* — ферромагнитное, *б* — антиферромагнитное, *в* — ферромагнитное

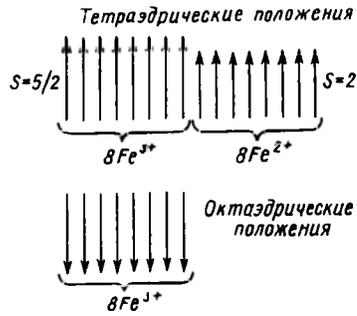


Рис. 10.14. Схематическое расположение спиновых магнитных моментов в магнетите $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

ионами Fe^{3+} , а в 16 тетраэдрических пустотах располагаются восемь Fe^{2+} и восемь Fe^{3+} . Магнитные моменты трехвалентных ионов, расположенных в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, попарно антипараллельны друг другу, так что наблюдаемый магнитный момент обусловлен лишь ионами Fe^{2+} (рис. 10.14).

Большинство ферриманетиков относятся к ионным кристаллам и поэтому обладают низкой электропроводностью. В сочетании с хорошими магнитными свойствами (высокая магнитная проницаемость, большая намагниченность насыщения и т. д.) — это важное преимущество по сравнению с обычными ферромагнетиками. Именно это качество позволило использовать ферриты в технике сверхвысоких частот, где они произвели целый переворот. Обычные ферромагнитные материалы, обладающие высокой проводимостью, здесь применяться не могут из-за очень высоких потерь на образование вихревых токов.

Вещества, в которых имеет место скомпенсированный ферриманетизм, представляют собой антиферромагнетики. На рис. 10.15 в качестве примера показано упорядоченное расположение спинов ионов Mn^{2+} в наиболее характерном антиферромагнетике MnO . Магнитная структура окиси марганца была определена методом дифракции нейтронов. При низких температурах ($T < \theta_N$) наблюдается антипараллельная ориентация спиновых магнитных моментов в соседних плоскостях (111).

С повышением температуры намагниченность каждой из подрешеток антиферромагнетика уменьшается так, что при всех температурах имеет место взаимная компенсация магнитных моментов подрешеток. В точке Нееля намагниченность каждой

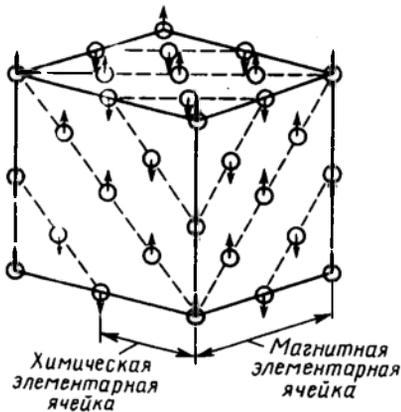


Рис. 10.15. Магнитная структура антиферромагнетика MnO . Показаны только ионы Mn^{2+} . Ионы кислорода O^{2-} здесь не изображены

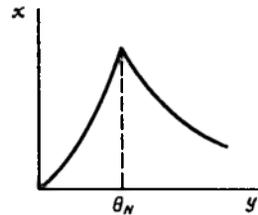


Рис. 10.16. Зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетика от температуры

подрешетки становится равной нулю и антиферромагнетик переходит в парамагнитное состояние.

Зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетика от температуры имеет вид, изображенный на рис. 10.16. При $T > \theta_N$ восприимчивость описывается законом Кюри—Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_N} \quad (10.50)$$

В заключение отметим, что обменное взаимодействие в антиферро- и ферромагнетиках является косвенным. В обменном взаимодействии принимают участие электроны магнитно нейтральных ионов кислорода, серы и т. п., расположенных между «магнитными» ионами.

10.10. ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ДОМЕНЫ

Выше нами было установлено, что в ферромагнетике при $T < \theta$ все спиновые моменты атомов с недостроенными d - или f -оболочками ориентируются параллельно друг другу. В результате этого намагниченность макроскопического образца должна быть близка к намагниченности насыщения. Опыт показывает, однако, что намагниченность случайно взятого куска ферромагнетика часто оказывается равной нулю. При помещении этого образца в магнитное поле результирующий магнитный момент возрастает и в достаточно слабых полях достигает насыщения.

Первое качественное объяснение такого поведения ферро-

магнетиков было дано в 1910 г. П. Вейссом на основе высказанной им гипотезы о существовании в ферромагнетике областей спонтанной намагниченности — доменов. Теоретическое обоснование гипотезы Вейсса было дано Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем.

Вейсс предположил, что макроскопический образец ферромагнетика разбивается на множество доменов, каждый из которых намагничен до насыщения, но намагниченности отдельных доменов ориентированы различным образом. Намагниченность тела как целого представляет собой векторную сумму намагниченностей отдельных доменов. На рис. 10.17 изображены доменные структуры, соответствующие нулевой результирующей намагниченности.

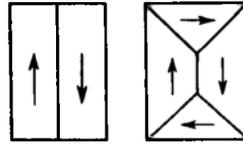


Рис. 10.17. Ферромагнитный образец с нулевой результирующей намагниченностью

Прямое экспериментальное доказательство существования доменов было получено много лет спустя. В 1931 г. Н. С. Акулов и независимо от него Ф. Биттер предложили метод наблюдения границ доменов. Метод Акулова — Биттера заключается в следующем. На отполированную поверхность ферромагнитного образца наносят коллоидный раствор мелкого ферромагнитного порошка и под микроскопом наблюдают образующиеся фигуры. Частицы ферромагнитного порошка концентрируются вдоль линий, представляющих собой границы доменов. В настоящее время для наблюдения доменной структуры используют также методы, основанные на эффектах Фарадея (вращение плоскости поляризации света при прохождении через ферромагнитный образец) и Керра (вращение плоскости поляризации света при отражении от намагниченного образца).

Заметим, что разбиение ферромагнетика на домены аналогично рассмотренному в гл. 9 разбиению на домены сегнетоэлектрика. Домены образуются также в антиферромагнетиках, антисегнетоэлектриках и сверхпроводниках.

Намагниченность ферромагнитного образца, имеющего нулевой результирующий магнитный момент при $\vec{H}=0$, происходит за счет изменения формы и ориентации доменов (рис. 10.18). В слабых полях наблюдается увеличение объема «выгодно» расположенных относительно внешнего поля доменов, за счет доменов с «невыгодной» ориентацией, т. е. имеет место процесс смещения границ доменов. Процесс намагничивания в слабых полях обратим. Если внешнее поле снять, то домены восстановят исходную форму и размеры. Увеличение поля приводит к тому, что рост выгодно ориентированных доменов осуществляется тоже за счет необратимых процессов. Обратимому смещению границ доменов могут, например, препятствовать дефекты крис-

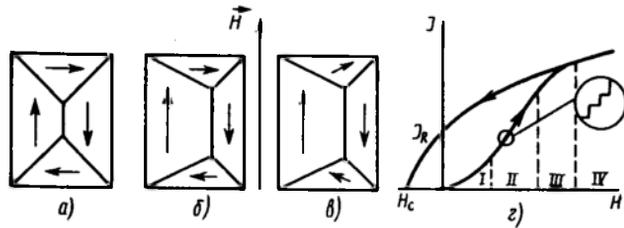


Рис. 10.18. Процесс намагничения ферромагнетика: а — $H=0$; б — смещение границ доменов; в — процесс вращения, г — кривая намагничения (I — обратимое смещение границ, II — необратимое смещение, III — процессы вращения, IV — парапроцессы)

таллической структуры. Чтобы преодолеть их воздействие, граница домена должна получить от внешнего поля достаточно большую энергию. Если снять намагничивающее поле, то дефекты помешают границам доменов вернуться в исходное положение. Процессы необратимого смещения границ доменов обуславливают эффект Баркгаузена, заключающийся в том, что

при плавном увеличении напряженности поля значение \vec{J} возрастает в ферромагнетике не плавно, а скачкообразно (рис. 10.18, г).

В области высоких полей намагничение осуществляется за счет поворота намагниченностей доменов по направлению поля. При этом постепенно намагниченность выходит на так называемое техническое насыщение (участок III). После достижения технического насыщения наблюдается очень медленное возрастание намагниченности. Оно обусловлено тем, что при $T \neq 0$ К не все спины внутри доменов ориентированы строго параллельно. В сильных полях достигается параллельная ориентация магнитных моментов. Этот процесс получил название *парапроцесса*.

Теория процессов смещения была разработана в 1938 г. Е. И. Кондорским, а теория процессов вращения Н. С. Акуловым.

Предположим, что образец намагничен до насыщения. Попробуем размагнитить его, уменьшая постепенно внешнее поле до нуля. Изменение намагниченности не будет теперь описываться кривой, которая наблюдалась при намагничении образца (рис. 10.18, г). Из-за того, что произошло необратимое

смещение границ доменов при $H=0$, сохранится некоторая намагниченность J_R , получившая название *остаточной*. Для достижения нулевой намагниченности требуется приложить размагничивающее поле \vec{H}_c , называемое *коэрцитивной силой*. Когда

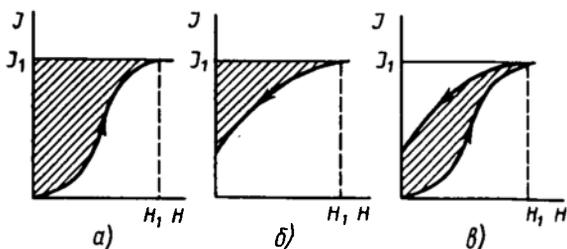


Рис. 10.19. К расчету потерь энергии при перемагничении ферромагнетика: *а* — энергия, приобретаемая ферромагнетиком при намагничении, *б* — энергия, которая выделяется при размагничении, *в* — потерянная энергия

поле \vec{H} достигает больших отрицательных значений, образец намагничивается до насыщения в противоположном направлении. Полный цикл перемагничения при изменении поля от $-H$ до H описывается *петлей гистерезиса*, изображенной на рис. 10.2.

Рис. 10.18, г, на котором изображена часть петли гистерезиса, наглядно показывает, что процесс размагничения отстает от уменьшающегося поля. Это значит, что энергия, полученная ферромагнетиком при намагничении, не полностью отдается в процессе размагничения. Часть энергии теряется. Найдем значение потерянной энергии. Пусть при $\vec{H}=0$ образец был не намагничён (т. е. $\vec{J}=0$). Магнитная энергия, накапливаемая образцом при увеличении поля от $\vec{H}=0$ до $\vec{H}=\vec{H}_1$, определяется выражением

$$E = \int_0^{J_1} \mu_0 H dJ. \quad (10.51)$$

Здесь J_1 — намагниченность, достигаемая при поле H_1 . Полная накопленная энергия пропорциональна площади заштрихованного участка на рис. 10.19, а. При уменьшении поля до нуля кривая $J(H)$ идет так, как показано на рис. 10.19, б. Выделяющаяся при размагничении энергия пропорциональна площади, заштрихованной на этом рисунке. Разность этих двух площадей, т. е. площадь, заштрихованная на рис. 10.19, в, пропорциональна энергии, оставшейся в ферромагнетике. Аналогичные рассуждения можно провести и для других участков петли гистерезиса. Таким образом, петля гистерезиса является очень важной характеристикой ферромагнитных материалов, так как она позволяет рассчитать энергетические потери в устройствах, в которых используются эти материалы.

По виду петли гистерезиса все ферромагнитные материалы можно разделить на две большие группы — *магнитомягкие* и *магнитотвердые*. К магнитомягким относят материалы, имеющие низкие значения коэрцитивной силы ($H_c < 800$ А/м), к магнитотвердым — материалы с большой коэрцитивной силой ($H_c > 4$ кА/м). Магнитомягкие материалы применяются в основном для изготовления сердечников трансформаторов, магнитотвердые — для изготовления постоянных магнитов.

Обсудим теперь вопрос: почему образуются ферромагнитные домены? Ответ на этот вопрос дали Ландау и Лифшиц. Они показали, что образование доменной структуры является следствием существования в ферромагнитном образце конкурирующих вкладов в полную энергию тела. Полная энергия E ферромагнетика складывается из: 1) обменной энергии E_{ex} ; 2) энергии кристаллографической магнитной анизотропии E_k ; 3) энергии магнитострикционной деформации E_λ ; 4) магнитоупругой энергии E_σ ; 5) магнитостатической энергии E_0 ; 6) магнитной энергии E_m . Таким образом,

$$E = E_{ex} + E_k + E_\lambda + E_\sigma + E_0 + E_m. \quad (10.52)$$

Обменная энергия. Она определяется выражением (10.45). Минимуму обменной энергии в ферромагнетике соответствует состояние однородной намагниченности.

Энергия кристаллографической магнитной анизотропии. Анализ кривых намагничения ферромагнитных монокристаллов показывает, что в ферромагнитном монокристалле существуют *направления (или оси) легкого и трудного намагничения*. Так, например, направление $[100]$ в кубических кристаллах железа является осью легкого намагничения, а $[111]$ — осью трудного намагничения (рис. 10.20).

Физическую природу магнитной анизотропии впервые установил Н. С. Акулов. В ферромагнитном кристалле имеются взаимодействия, которые ориентируют намагниченности вдоль определенных кристаллографических направлений (осей легкого намагничения). К этому приводит перекрытие электронных орбит: спиновые моменты взаимодействуют с орбитальными из-за наличия спин-орбитальной связи, а орбитальные моменты, в свою очередь, взаимодействуют с кристаллической решеткой за счет существующих в ней электростатических полей и перекрытия волновых функций соседних атомов.

Энергия магнитострикционной деформации. Магнитострикция — это изменение размеров тела при намагничении. Например, никель при намагничении до насыщения сжимается в направлении намагничения и увеличивается в размерах в поперечном направлении. Железо, наоборот, в слабых полях удлиняется в направлении намагничения. Величина $\frac{\Delta l}{l} = \lambda_s$, по-

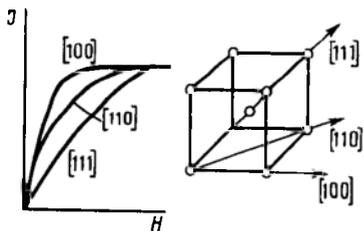


Рис. 10.20 Примерный вид кривых намагничивания монокристалла железа в различных направлениях

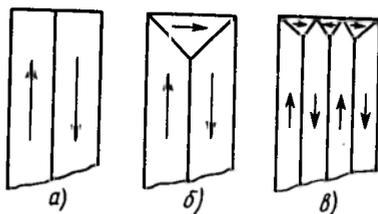


Рис. 10.21. Доменная структура ферромагнетика

лучила название *константы магнитострикции* (здесь Δl — изменение длины образца при намагничении до насыщения, l — его исходная длина). Энергия магнитострикционной деформации

$$E_\lambda = E_J \lambda_s^2 / 2, \quad (10.53)$$

где E_J — модуль Юнга. Магнитострикционный эффект является обратимым. Это означает, что если размеры ферромагнитного образца изменяются при намагничении, то при изменении размеров под действием упругих напряжений изменяется его намагниченность.

Рассмотрим в качестве примера влияние магнитострикционных эффектов на доменную структуру железа. Домены в железе намагничены до насыщения вдоль направлений типа $[100]$. Вследствие магнитострикции они несколько удлинены в направлении намагниченности. Пусть это направление совпадает с осью $[100]$. Тогда домены несколько сжаты в поперечных направлениях $[010]$ и $[001]$. Два соседних домена с противоположными векторами намагниченности ($[100]$ и $[\bar{1}00]$) не обладают упругой энергией, так как у них λ_s одинаковы (рис. 10.21, а). Энергия ферромагнитного образца, изображенного на рис. 10.21, а, понижается при образовании домена в форме трехгранной призмы, замыкающего магнитный поток (рис. 10.21, б). Замыкающий домен намагничен в направлении, перпендикулярном намагниченности первых двух доменов, т. е. по оси $[010]$. Поэтому он стремится удлиниться в направлении $[010]$. Таким образом, в замыкающем домене сосредоточивается некоторый запас магнитоупругой энергии. Эта энергия пропорциональна объему замыкающего домена. На рис. 10.21, в показана доменная структура, в которой за счет уменьшения объема замыкающих доменов и образования новых плоских доменов магнитоупругая энергия уменьшена. Однако

данная структура обладает большой энергией доменных границ. Если остальные факторы не оказывают существенного влияния, то образуется такое число доменов, при котором достигается минимум суммы этих двух энергий.

Магнитостатическая энергия. Она определяется выражением

$$E_0 = \frac{\mu_0 N_p J^2}{2}, \quad (10.54)$$

где N_p — величина, называемая *размагничивающим фактором*. Появление энергии E_0 связано с тем, что при наличии свободных полюсов возникает размагничивающее поле. Магнитостатическая энергия уменьшается, если образец разбивается на антипараллельные намагниченные домены. Значение E_0 может быть уменьшено практически до нуля при образовании доменов, замыкающих магнитные потоки внутри ферромагнитного вещества.

Магнитная энергия. Эта энергия ферромагнетика во внешнем магнитном поле \vec{H} :

$$E_m = -\mu_0 (\vec{J} \cdot \vec{H}). \quad (10.55)$$

Минимуму полной энергии ферромагнетика (10.52) соответствует не насыщенная конфигурация, а некоторая доменная структура.

Домены отделены друг от друга границами, в которых осуществляется изменение ориентации спинов. Структура границы, называемой также *стенкой Блоха*, играет важную роль в процессах намагничивания. Полный переворот спинов от направления в одном домене к направлению в соседнем домене не может осуществляться скачком в одной плоскости (рис. 10.22, а). Образование такой резкой границы привело бы к очень большому проигрышу в обменной энергии. Если же поворот спинов происходит постепенно и захватывает много атомных плоскостей (рис. 10.22, б), то проигрыш в обменной энергии меньше.

Пусть переворот спина распределен между n плоскостями. Тогда при переходе через доменную границу направления соседних спинов отличаются на угол $\frac{\pi}{n}$. Согласно (10.45), обменная энергия двух соседних спинов имеет не минимальное значение $-A S^2$, а равна $-A S^2 \cos\left(\frac{\pi}{n}\right)$. Так как полный переворот спина на 180° осуществляется за n шагов, то на это потребуется затрата энергии

$$\Delta E_{ex} = n \left[-A S^2 \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) - (-A S^2) \right]. \quad (10.56)$$

При достаточно больших n имеем $\cos\left(\frac{\pi}{n}\right) \approx 1 - \frac{\pi^2}{2n^2}$. Тогда

$$\Delta E_{\text{ex}} \approx \frac{\pi^2}{2n} A S^2. \quad (10.57)$$

Это значение в $\frac{2n}{\pi^2}$ раз меньше, чем проигрыш в энергии при скачкообразном (как на рис. 10.22, а), перевороте спинов. Толщина стенки Блоха увеличивалась бы беспрестанно, если бы не магнитная анизотропия, препятствующая этому. Спины в доменной границе ориентированы в подавляющем большинстве не вдоль осей легкого намагничивания. Поэтому доля энергии анизотропии, связанная со стенкой Блоха, увеличивается примерно пропорционально ее толщине. Баланс между обменной энергией и энергией анизотропии определяет толщину доменной стенки. В железе эта толщина составляет примерно 300 постоянных решеток.

В последнее время в связи с микроминиатюризацией радиоэлектронной аппаратуры проявляется большой интерес к изучению и использованию для обработки информации специфических доменных структур — *полосовых, цилиндрических доменов (ЦМД)* и ряда других. Долгое время микроминиатюризация магнитных элементов и устройств значительно отставала от микроминиатюризации полупроводниковых устройств. Однако в последние годы здесь достигнуты большие успехи. Они связаны с возможностью использования единичного магнитного домена в качестве элементарного носителя информации. Обычно таким носителем информации является ЦМД. Он формируется при определенных условиях в монокристаллических пластинках или пленках некоторых ферритов.

Доменная структура тонких ферромагнитных пленок весьма специфична. Характер доменов и границ между ними существенно зависит от толщины пленки. При малой толщине из-за того, что размагничивающий фактор в плоскости пленки на много порядков меньше, чем в направлении нормали к ней, намагниченность располагается параллельно плоскости

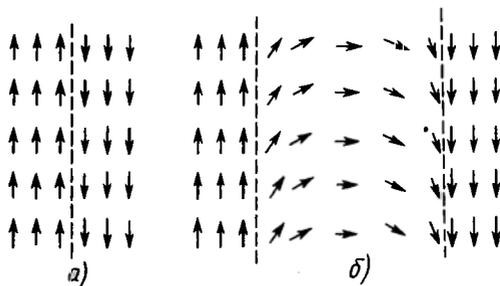


Рис. 10.22. Изменение направления спинов на границе доменов (а) (в стенке Блоха). Проигрыш в обменной энергии меньше для границы, охватывающей много атомных плоскостей (б)

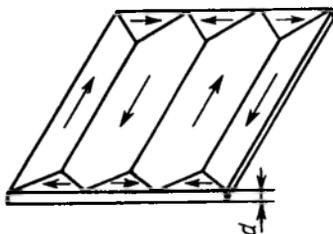


Рис. 10.23. Домены в тонкой ферромагнитной пленке

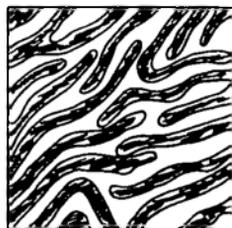


Рис. 10.24. Доменная структура в «закритической» пленке. Заштрихованные и светлые полосовые домены намагничены в противоположных (по нормали к пленке) направлениях

пленки. В этом случае образования доменов с противоположными направлениями намагничивания по толщине пленки не происходит. Доменная структура в этом случае может быть подобна изображенной на рис. 10.23. В пленках, толщина которых больше некоторой критической $d_{кр}$, возможно образование доменов полосовой конфигурации. Пленка разбивается на длинные узкие домены шириной от долей микрометра до нескольких микрометров, причем соседние домены намагничены в противоположных направлениях вдоль нормали к поверхности (рис. 10.24). Такие магнитные пленки получили название «закритических». Толщина $d_{кр}$ находится в пределах 0,3—10 мкм.

Приложение внешнего магнитного поля, направленного перпендикулярно плоскости пленки с полосовыми доменами, приводит к изменению размеров и формы доменов. При увеличении поля происходит уменьшение длины полосовых доменов, а затем наименьший домен превращается в цилиндрический. В некотором интервале значений внешнего магнитного поля в пленке могут существовать как полосовые домены, так и ЦМД. Дальнейшее увеличение поля приводит к тому, что ЦМД уменьшается в диаметре, а оставшиеся полосовые домены превращаются в цилиндрические. ЦМД могут исчезнуть (*коллапсировать*) при достижении некоторого значения поля и, таким образом, вся пленка намагнитится однородно. Впервые ЦМД наблюдались в пленках ортоферритов — веществах, имеющих химическую формулу $RFeO_3$, где R — редкоземельный элемент.

ЦМД могут быть использованы для создания запоминающих и логических устройств. При этом наличие домена в данной точке пленки соответствует значению «1», а отсутствие — значению «0». Для хранения и передачи информации с помощью ЦМД нужно уметь формировать домены, хранить их, перемещать в заданную точку, фиксировать их присутствие

или отсутствие (т. е. считать информацию), а также разрушать ненужные ЦМД. Исследования и разработки в данном направлении дают основание считать, что устройства с ЦМД будут служить основной элементной базой ЭВМ новых поколений.

10.11. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Магнитный резонанс — это избирательное (резонансное) поглощение энергии переменного электромагнитного поля электронной или ядерной подсистемами вещества, находящегося в постоянном магнитном поле. Поглощение связано с квантовыми переходами между дискретными энергетическими уровнями, возникающими в этих подсистемах под действием постоянного магнитного поля. Ниже мы кратко рассмотрим два типа магнитных резонансов — *электронный парамагнитный резонанс* (ЭПР) и *ядерный магнитный резонанс* (ЯМР).

Электронный парамагнитный резонанс. Его наблюдают во всех веществах, в которых имеются неспаренные (нескомпенсированные) электроны. Для выяснения физической природы ЭПР рассмотрим изолированный атом (или ион), обладающий результирующим магнитным моментом. При наложении на атом с полным моментом импульса j внешнего магнитного поля H_0 происходит квантование магнитного момента атома. Каждый уровень с определенным квантовым числом j расщепляется на $2j+1$ подуровня с разными значениями магнитного квантового числа m_j (*зеemanовское расщепление*):

$$E_m = g \mu_B \mu_0 H_0 m_j. \quad (10.58)$$

Здесь g — фактор Ланде; $-j \leq m_j \leq j$. В простейшем случае, когда мы имеем дело с чисто спиновым моментом, $g=2$. Для орбитального момента $g=1$.

Расстояние между эквидистантными подуровнями

$$\Delta E_m = g \mu_B \mu_0 H_0. \quad (10.59)$$

Под действие переменного магнитного поля частоты ν между подуровнями возможны квантовые переходы. Правила отбора для магнитного квантового числа ($\Delta m_j = \pm 1$) допускают переходы только между соседними подуровнями. Таким образом,

$$h \nu = \Delta E_m = g \mu_B \mu_0 H_0. \quad (10.60)$$

Если частота ν такова, что условие (10.60) выполняется, наблюдается интенсивное поглощение энергии электромагнитного поля. Формула (10.60) представляет собой условие элементарного магнитного резонанса атома (или иона). Из (10.60) сле-

дует, что для полей H_0 , обычно используемых в экспериментах, когда $\mu_0 H \approx 1$ Тл, резонансная частота составляет примерно 30000 МГц, что соответствует длине волны $\approx 10^{-2}$ м.

Перейдем теперь от изолированной парамагнитной частицы к макроскопическому телу, содержащему большое число таких частиц. Здесь очень важным является не только то, что имеется много магнитных моментов, но и то, что они взаимодействуют между собой и с окружением. Эти взаимодействия приводят к установлению термодинамического равновесия, если оно, в силу каких-либо причин, окажется нарушенным. Внутренние взаимодействия в парамагнетике влияют также на вид энергетического спектра, возникающего под действием поля H_0 . Если бы такого влияния не было, то система энергетических уровней по-прежнему определялась бы формулой (10.58) и существовала бы только одна линия поглощения, определяемая соотношением (10.60). Однако у многих парамагнетиков, в особенности у тех, где магнетизм не является чисто спиновым, система магнитных подуровней перестает быть эквидистантной. Вследствие этого вместо одной линии поглощения возникает несколько. В этом случае говорят, что проявляется *тонкая структура спектра электронного парамагнитного резонанса*. Отметим также, что вследствие внутреннего взаимодействия могут изменяться правила отбора. Возможными становятся переходы не только между соседними земановскими уровнями. Все это значительно усложняет вид спектра ЭПР. На энергетический спектр большое влияние оказывают, кроме того, внутренние электрические поля, связанные с неоднородностью вещества, дефекты структуры, примеси и т. д.

Явление ЭПР было предсказано в 1923 г. Я. Г. Дорфманом и экспериментально обнаружено в 1944 г. Е. К. Завойским. В настоящее время ЭПР используется как один из мощнейших методов изучения твердого тела. На основе интерпретации спектров ЭПР получают информацию о дефектах, примесях в твердых телах и электронной структуре, о механизмах химических реакций и т. д.

Ядерный магнитный резонанс. Он представляет собой избирательное поглощение энергии электромагнитного поля, связанное с квантовыми переходами в ядерной подсистеме вещества, находящейся в постоянном магнитном поле. Атомное ядро с отличным от нуля моментом I , помещенное в магнитное поле H_0 , также испытывает пространственное квантование. Каждый энергетический уровень расщепляется на $2I+1$ подуровня с энергиями

$$E = g_N \mu_N \mu_0 H_0 m_I. \quad (10.61)$$

Здесь $\mu_N = |e| \hbar / (4 \pi M)$ — ядерный магнетон Бора, M — масса ядра.

Поглощение энергии электромагнитного поля частоты ν наступает при выполнении условия

$$h\nu = g_N \mu_N \mu_0 H_0, \quad (10.62)$$

аналогичного условию (10.60) для ЭПР. Так как масса ядра примерно в 10^3 раз больше массы электрона, $\mu_N \approx 10^{-3} \mu_B$. Это приводит к тому, что резонансная частота ЯМР заметно меньше частоты ЭПР. В случае протона, например, в поле $\mu_0 H_0 = 1$ Тл, она составляет 42,6 МГц.

Метод ЯМР нашел наиболее широкое применение не в физике твердого тела, а в органической химии, где он успешно применяется в основном для определения структуры сложных молекул.

Кроме ЭПР и ЯМР в твердых телах могут существовать еще и другие типы магнитных резонансов: циклотронный резонанс, электронный ферромагнитный резонанс, электронный антиферромагнитный резонанс. Подробное описание этих явлений можно найти в книге С. В. Вонсовского.

ГЛАВА 11

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

В 1911 г., проводя эксперименты по исследованию влияния примесей на остаточное сопротивление металлов, голландский физик Г. Камерлинг-Оннес обнаружил новое явление, получившее название *сверхпроводимости*. Изучая зависимость сопротивления ртути от температуры, он установил, что при очень низких температурах сопротивление образца обращалось в нуль. Сам по себе этот факт не казался неожиданным. Согласно существовавшим в то время представлениям, и как оказалось правильным, сопротивление очень чистых металлов определяется движением атомов. Поэтому в чистых металлах следовало ожидать плавного уменьшения сопротивления до нуля при понижении температуры до 0 К. Неожиданным оказалось то, что исчезновение сопротивления происходило скачком в температурном интервале в несколько сотых долей градуса. Как выяснилось впоследствии, такое «сверхпроводящее» состояние при низких температурах наблюдается примерно у половины металлических элементов, большого числа металлических соединений, у ряда полупроводников и оксидов.

Почти полвека обнаруженное Камерлинг-Оннесом явление оставалось загадкой. Микроскопическая теория сверхпроводимости была создана Дж. Бардином, Л. Купером и Дж. Шриффером только в 1957 г. Эта теория, получившая название теории БКШ, достаточно сложна, и в рамках настоящей книги мы приведем лишь краткий обзор физических идей, лежащих в ее основе, а также основные результаты. Прежде, однако, целесо-

образно остановиться на обсуждении свойств сверхпроводников, изученных в различных экспериментах.

11.1. НУЛЕВОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

В предыдущих главах (гл. 6, 8) мы обсуждали механизм электропроводности металлов. Ток в металле переносится электронами проводимости, которые описываются функцией Блоха. Эти блоховские электроны, представляющие собой плоские волны, модулированные с периодом решетки, обладают свойством проходить через идеальную периодическую решетку без рассеяния. Это означает, что если через идеальный кристалл пропустить ток (т. е. сообщить электронам проводимости суммарный импульс в определенном направлении), он будет течь без сопротивления. Однако любые нарушения идеальной периодичности кристалла приводят к рассеянию электронов, т. е. к появлению некоторого сопротивления. Основным механизмом рассеяния при высоких температурах ($T \gg \theta_D$) является рассеяние на фононах. При понижении температуры концентрация фононов уменьшается, процессы рассеяния происходят реже и сопротивление кристалла уменьшается линейно. При $T \ll \frac{\theta_D}{3}$ сопротивление изменяется, как T^5 . В области низких

температур ($T \ll \theta_D$) основной вклад в сопротивление дает рассеяние на примесях и дефектах, не зависящее от температуры.

Таким образом, при изучении температурных зависимостей удельного сопротивления металлов следовало ожидать получения кривых $\rho(T)$, подобных изображенному на рис. 11.1. Однако то, что наблюдал Г. Камерлинг-Оннес при низких температурах для ртути было не похоже на ожидаемое снижение сопротивления. При температуре 4,2 К удельное сопротивление скачком обращалось в нуль (рис. 11.2).

Неожиданным также оказалось и то, что добавление примесей к ртути не приводило к появлению остаточного сопротивления $\rho_{пр}$, т. е. образцы также переходили в сверхпроводящее состояние. Температура T_c , при которой сопротивление резко обращается в нуль, получила название *температуры сверхпроводящего перехода* или *критической температуры*.

Мы уже несколько раз использовали выражения «сопротивление обращается в нуль» или «исчезновение сопротивления». Однако встает вопрос, насколько правомерно говорить об исчезновении сопротивления? Ясно, что в любом эксперименте невозможно совершенно точно доказать равенство сопротивления нулю. Можно лишь говорить, что сопротивление становится ниже предела чувствительности аппаратуры и таким образом его не удастся измерить.

В первых экспериментах по сверхпроводимости, когда ис-

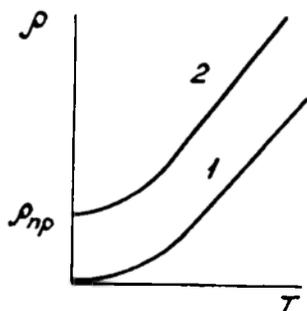


Рис. 11.1. Ожидаемые зависимости удельного сопротивления металлов от температуры: 1 — для идеального металла. 2 — для металла с примесями или дефектами

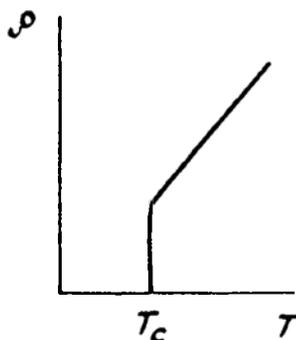


Рис. 11.2. Исчезновение сопротивления при низких температурах

пользовалась обычная методика измерения сопротивления (измерялось падение напряжения на образце при протекании через него электрического тока) было лишь установлено, что сопротивление при $T=T_c$ уменьшается более чем в тысячу раз. Однако уже в 1914 г. Камерлинг-Оннес применил более чувствительную методику. Он измерял затухание тока в замкнутом сверхпроводящем кольце*. Если проводник, из которого сделано кольцо, обладает сопротивлением, то энергия, запасенная в таком кольце, постепенно превращается в джоулево тепло. Ток при этом уменьшается в соответствии с выражением (11.1):

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{R}{L} t\right). \quad (11.1)$$

где L — индуктивность кольца, R — его сопротивление, t — время, I_0 — начальный ток.

Таким образом, надо лишь следить за изменением тока. Обычно для этого измеряют магнитное поле, созданное циркулирующим током, и таким образом, определяют затухание тока со временем. Измерение магнитного поля не ведет к потере энергии в кольце и поэтому можно увидеть, будет ли ток протекать по кольцу бесконечно.

По оценкам Кеммерлинг-Оннеса удельное сопротивление

* Ток в кольце можно создать следующим образом. Поместим кольцо из сверхпроводящего материала при $T > T_c$ в магнитное поле. Затем охладим кольцо до $T < T_c$ и выключим поле. Возникающее при этом изменение магнитного потока через кольцо приведет к возникновению в нем индукционного тока.

свинца в сверхпроводящем состоянии не превышало 10^{-16} Ом·см, тогда как при T , превышающей T_C , т. е. в нормальном состоянии, свинец имел $\rho=10^{-9}$ Ом·см. В настоящее время с использованием очень чувствительных методов измерения тока в сверхпроводящем кольце установлено, что скачок сопротивления составляет по крайней мере 14 порядков. Удельное сопротивление металла в сверхпроводящем состоянии оценивается не более чем 10^{-23} Ом·см, т. е. оно в 10^{17} раз меньше удельного сопротивления меди при комнатной температуре. Время, требуемое для затухания тока, наведенного в таком сверхпроводящем кольце, составляет не менее 100000 лет. Таким образом, можно с полным правом считать, что в сверхпроводящем состоянии электрическое сопротивление действительно исчезает. Следует заметить однако, что на переменном токе при $T < T_C$ небольшие потери существуют на всех частотах.

Заметим в заключение, что нулевое сопротивление, которым при $T=0$ К должен был бы обладать гипотетический идеальный кристалл, не является сверхпроводимостью. Введение в такой кристалл примесей приводит к возникновению остаточного сопротивления. Переход в сверхпроводящее состояние может произойти и в сильно загрязненном кристалле.

11.2. ТЕМПЕРАТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО ПЕРЕХОДА

В течение короткого времени после открытия явления сверхпроводимости Камерлинг-Оннесу удалось показать, что не только ртуть, но и другие металлы, например, свинец и олово, переходят при низких температурах в сверхпроводящее состояние. Как уже отмечалось выше, в настоящее время сверхпроводимость обнаружена примерно у половины металлических элементов и огромного числа соединений и сплавов. Измеренные значения критических температур T_C для металлических элементов приведены в таблице 11.1. Видно, что T_C для таких сверхпроводников лежат в интервале от нескольких тысячных Кельвина до температуры несколько меньших 10 К.

Многие металлические элементы не переходили в сверхпроводящее состояние вплоть до самых низких температур, при которых проводились измерения (несколько тысячных Кельвина). Так, сверхпроводимость пока не обнаружена у всех металлов первой группы, кроме цезия, который становится сверхпроводником при $T_C=1,5$ К под давлением 110 кбар. Под давлением переходят в сверхпроводящее состояние и ряд других элементов, например, As, Ba, Bi, Ce, Ge, Sb, P, Se и др.

Есть теоретические предсказания, что натрий и калий могут быть сверхпроводниками при температурах меньше, чем 10^{-5} К. Однако до настоящего времени нет достаточно обоснованного ответа на вопрос: могут ли все металлы (немагнитные) пере-

Таблица 11.1.* Температура сверхпроводящего перехода
для металлических элементов

Элемент	T_c, K	Элемент	T_c, K
Ai	1,19	Re	1,7
Be	0,026	Ru	0,5
Cd	0,55	Sn	3,72
Ga	1,09	Ta	4,39
Hg	4,15	Tc	7,8
In	3,40	Th	1,37
Ir	0,14	Ti	0,39
La	4,8	Tl	2,39
Mg	0,92	U(α)	0,68
Nb	9,2	U(γ)	1,8
Os	0,65	V	5,3
Pb	1,3	W	0,012
	7,2	Zn	0,9
		Zr	0,55

* Данные взяты из книги: В. Буккель. Сверхпроводимость. М.: Мир, 1975.

ходить в сверхпроводящее состояние при достаточно низких температурах.

Ферромагнитные металлы не являются сверхпроводниками. Более того, малейшие загрязнения сверхпроводящих металлов парамагнитными атомами (например, атомами Fe, Co, Mn и др.) могут полностью подавить сверхпроводимость.

Обнаружено также, что атомы примеси или структурные нарушения приводят к тому, что переход в сверхпроводящее состояние становится более плавным. Так, например, в структурно совершенных образцах чистого галлия переход наблюдается в интервале температур, равном 10^{-5} К. В загрязненных или дефектных кристаллах область перехода расширяется до $\approx 4 \cdot 10^{-2}$ К.

В настоящее время сверхпроводимость обнаружена у огромного числа сплавов и соединений. Критические температуры для некоторых из них приведены в таблице 11.2.

До 1986 г. наиболее высокотемпературным сверхпроводником оставался Nb₃Ge, имеющий $T_c = 23,4$ К. В 1986 г. Дж. Беднорц и К. Мюллер установили, что система La—Ba—Cu—O испытывает сверхпроводящий переход при $T_c \approx 35$ К. Это открытие положило начало бурному исследованию высокотемпературных сверхпроводников. К настоящему времени твердо установлено, что в системе Tl—Ba—Ca—Cu—O наблюдается переход при температуре 125 К. Характерно, что высокотемпературными сверхпроводниками являются не металлические соединения, а оксиды, обладающие в нормальном состоянии очень низкой электропроводностью. К моменту написания этой

Т а б л и ц а 11.2. Температура сверхпроводящего перехода некоторых сплавов и соединений

Соединение	T_c, K	Соединение	T_c, K
TiO ₂	3,44	La _{2-x} Ba _x CuO ₄₋₆	35
La ₃ In	10,4	La _{2-x} Sr _x CuO ₄₋₆	40
Nb ₃ Au	11,5	YBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₆	90
MoN	12,0	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₆	85
NbN	16,0	BiSrCa _{n-1} Cu _n O _x	120
Nb ₃ Al	17,5	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	125
Nb ₃ Sn	18,5	(0 < b < 1)	
Nb ₃ Al _{0,8} Ge _{0,2}	20,9		
Nb ₃ Ge	23,4		

книги в литературе появились сообщения об обнаружении сверхпроводников с $T_c=168, 180$ и даже 240 К. Однако в контрольных экспериментах такие значения T_c не были подтверждены.

11.3. ИДЕАЛЬНЫЙ ДИАМАГНЕТИЗМ

В 1933 году В. Мейсснер и Р. Оксенфельд, изучая распределение магнитного потока вокруг оловянных и свинцовых образцов, охлажденных в магнитном поле ниже температуры их сверхпроводящих переходов, обнаружили, что при $T < T_c$ магнитный поток выталкивается из образца (рис. 11.3). Таким образом, было установлено, что в сверхпроводящем состоянии образцы становятся идеальными диамагнетиками, в которых магнитная индукция $\vec{B}=0$. Как выяснилось впоследствии, идеальный диамагнетизм присущ всем сверхпроводникам ($T < T_c$). Явление, заключающееся в том, что внутри сверхпроводника магнитная индукция равна нулю, получило название *эффекта Мейсснера—Оксенфельда*.

Отметим, что этот результат не является просто следствием исчезновения сопротивления, хотя в идеальном проводнике (с $\rho=0$) при определенных условиях и может возникнуть подобный эффект.

Действительно, из закона Ома $\vec{E}=\rho \cdot \vec{j}$ следует, что при конечном значении \vec{j} и $\rho \rightarrow 0$ электрическое поле в образце должно быть равно нулю. При этом условии, как видно из уравнения Максвелла,

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{d\vec{B}}{dt} \quad (11.2)$$

должно быть $\frac{d\vec{B}}{dt}=0$, т. е. магнитная индукция в образце

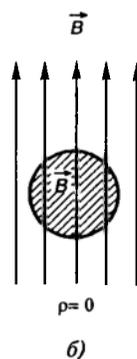
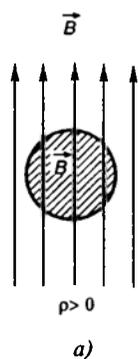
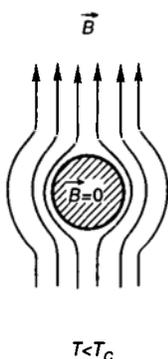
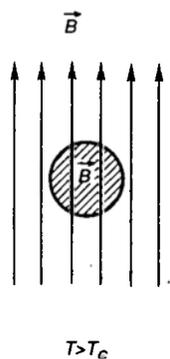


Рис. 11.3. Выталкивание магнитного потока из сверхпроводящего образца

Рис. 11.4. Идеальный проводник в магнитном поле

должна остаться такой, какой была до перехода к состоянию с $\rho=0$.

Предположим, что образец, который при охлаждении может перейти к гипотетическому состоянию с нулевым сопротивлением, помещен в магнитное поле \vec{B} при температуре выше переходной (рис. 11.4, а). Поскольку для большинства металлов (кроме ферромагнетиков) относительная магнитная проницаемость μ очень мало отличается от единицы, магнитная индукция внутри образца фактически равна магнитной индукции приложенного магнитного поля. Именно это значение \vec{B} должно сохраниться при переходе к состоянию с $\rho=0$ (рис. 11.4, б).

Таким образом, сверхпроводники — это нечто большее, чем идеальные проводники. Кроме нулевого сопротивления они обладают еще одним фундаментальным свойством — идеальным диамагнетизмом.

Исчезновение магнитного поля внутри сверхпроводника связано с появлением при его охлаждении ниже T_c в магнитном поле незатухающих поверхностных токов, которые создают внутри образца магнитное поле, равное по величине и противоположное по знаку внешнему полю. Результатом является полная компенсация магнитного поля внутри образца.

В то же время магнитное поле не может быть вытолкнуто из всего объема сверхпроводника вплоть до самой поверхности, т. к. это означало бы, что на поверхности магнитное поле падает скачком от величины B до нуля. Для обеспечения такого скачка поля необходимо иметь на поверхности образца бесконечную плотность тока, что, естественно, невозможно. Следовательно, магнитное поле немного проникает в сверхпроводник

с поверхности. Магнитное поле падает от величины B на самой поверхности практически до нуля в тонком приповерхностном слое толщиной λ . Именно в этом слое текут незатухающие экранирующие токи. Величина λ называется глубиной проникновения и имеет обычно порядок 10^{-5} — 10^{-6} см.

Идеальный диамагнетизм сверхпроводника, т. е. его свойство выталкивать магнитный поток из своего объема, приводит к тому, что внутри сверхпроводника не может протекать электрический ток, т. к. он создавал бы внутри сверхпроводящего образца магнитное поле. Из этого следует, что не только экранирующие токи, но и ток, создаваемый внешним источником (например, батареей), должен протекать в тонком поверхностном слое, в который проникает магнитное поле.

11.4. КРИТИЧЕСКОЕ МАГНИТНОЕ ПОЛЕ

Выталкивание магнитного поля из сверхпроводника, о котором говорилось выше, наблюдается только в слабых полях. Если же напряженность магнитного поля превышает некоторую *критическую величину* H_c , то сверхпроводящее состояние разрушается, т. е. образец переходит в нормальное состояние, в котором поле проникает внутрь образца. Это *критическое магнитное поле* уменьшается от некоторого значения H_{c0} при $T=0$ К до нуля при $T=T_c$. Экспериментально было обнаружено, что критические поля для различных сверхпроводников уменьшаются с ростом температуры в соответствии с выражением:

$$H_c(T) = H_{c0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (11.3)$$

На рис. 11.5 графически изображена зависимость $H_c(T)$, называемая фазовой диаграммой сверхпроводника. Область под

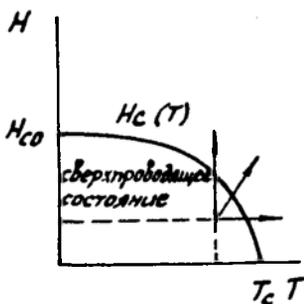


Рис. 11.5. Зависимость критического магнитного поля от температуры

кривой $H_c(T)$ соответствует сверхпроводящему состоянию, область над кривой — нормальному состоянию. Ясно, что сверхпроводник можно перевести в нормальное состояние, увеличивая либо температуру, либо магнитное поле, либо и то и другое одновременно (показано стрелками). Разрушение сверхпроводимости магнитным полем является обратимым. Различные сверхпроводники имеют различные критические поля H_{c0} . Это можно видеть из таблицы 11.3.

Зная H_{c0} и T_c (таблица 11.1) и пользуясь формулой (11.3), можно найти критическое поле сверхпровод-

Таблица 11.3. Значения H_{c0} для различных сверхпроводников

Сверхпроводник	H_{c0} , А/м
Al	0,79
Cd	0,24
Ga	0,41
In	2,2
Hg	3,3
Os	0,5
Re	1,6
Ta	6,6
Tl	1,4
Sn	2,4

ника при любой температуре.

По характеру проникновения магнитного поля в сверхпроводники последние подразделяют обычно на два вида.

Сверхпроводники 1 рода. Проникновения в них магнитного поля не происходит до тех пор, пока напряженность поля не превысит значение $H_C(T)$. Если поле больше этого значения, то весь образец возвращается в нормальное состояние и имеет место полное проникновение поля.

Сверхпроводники 2 рода. В этих сверхпроводниках существует два критических поля $H_{c1}(T)$ и $H_{c2}(T)$. При поле, меньшем нижнего критического значения $H_{c1}(T)$, магнитный поток не проникает в образец. Если магнитное поле превышает верхнее критическое значение $H_{c2}(T)$, то весь образец переходит в нормальное состояние и наблюдается полное проникновение поля. При $H_{c1} < H < H_{c2}$ происходит частичное проникновение магнитного потока, возникает так называемое *смешанное состояние*, при котором, как предположил А. А. Абрикосов, и это впоследствии было доказано экспериментально, поле проникает в сверхпроводящий образец в виде тонких вихревых нитей. Таким образом, в образце создается сложная структура из чередующихся нормальных и сверхпроводящих областей.

Смешанное состояние в сверхпроводнике 2-го рода называют иногда *фазой Шубникова*.

На рисунках 11.6 и 11.7 показано изменение магнитной индукции B внутри сверхпроводников 1-го и 2-го рода соответственно при возрастании напряженности H приложенного магнитного поля.

Магнитная индукция внутри нормальных металлов (неферромагнитных), для которых $\mu=1$, пропорциональна напряженности магнитного поля $B=\mu_0 H$ (пунктирная линия). Поскольку, однако, в сверхпроводнике наблюдается идеальный диамагнетизм (за исключением тонкого приповерхностного слоя тол-

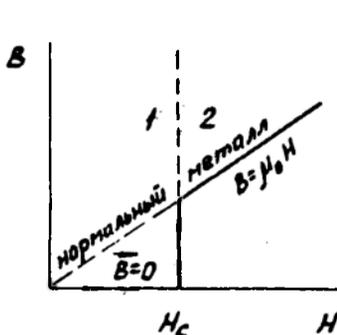


Рис. 11.6. Магнитное поле внутри сверхпроводника первого рода во внешнем поле H . 1 — сверхпроводящее, 2 — нормальное состояние

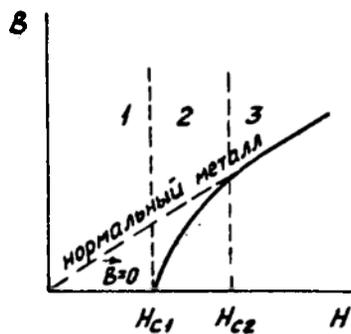


Рис. 11.7. Среднее магнитное поле в сверхпроводнике второго рода во внешнем магнитном поле H : 1 — сверхпроводящее, 2 — смешанное, 3 — нормальное состояние

щиной λ), магнитная индукция в образце остается равной нулю при всех полях с напряженностью, меньше H_c (или H_{c1} для сверхпроводников 2-го рода). При $H=H_c$ наблюдается переход сверхпроводника 1-го рода в нормальное состояние и магнитная индукция внутри образца становится отличной от нуля.

В сверхпроводниках 2-го рода в интервале $H_{c1} < H < H_{c2}$ формируется смешанное состояние. Если поле превышает H_c (H_{c2} — для сверхпроводника 2-го рода), то сверхпроводник ведет себя как нормальный металл.

Существование для сверхпроводников критического магнитного поля H_c приводит к тому, что через сверхпроводник нельзя пропустить ток, плотность которого превышает некоторое критическое значение j_c . При плотности тока, большей j_c , сверхпроводимость разрушается. Протекающий по сверхпроводнику ток создает магнитное поле. Напряженность этого поля тем больше, чем больше плотность тока. При достижении напряженности H_c сверхпроводящее состояние разрушается.

11.5. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

При изучении сверхпроводящего состояния вполне естественно встал вопрос: не связано ли возникновение сверхпроводимости с какими-либо изменениями кристаллической структуры? Иначе говоря, зависит ли сверхпроводимость от решетки атомных остовов или она связана с электронной системой?

Исследование кристаллической структуры сверхпроводни-

ков рентгеновскими методами показало, что при понижении температуры металла ниже T_c не происходит никаких изменений ни в симметрии решетки, ни в ее параметрах. Более того, было установлено, что свойства твердого тела, зависящие от колебаний кристаллической решетки, такие, как температура Дебая и решеточный вклад в теплоемкость — одни и те же в нормальной и сверхпроводящей фазах. Все это позволило сделать вывод, что сверхпроводимость не связана с какими-либо изменениями кристаллической структуры.

С другой стороны, в 1950 г. Е. Максвелл и независимо от него Ч. Рейнольдс с сотрудниками установили, что образцы сверхпроводника, изготовленные из различных изотопов, обладают различными критическими температурами. При этом критическая температура оказывается обратно пропорциональной корню квадратному из массы изотопа

$$T_c \sim \frac{1}{\sqrt{m}}. \quad (11.4)$$

Таким образом, *изотопический эффект* свидетельствует о том, что хотя кристаллическая решетка при переходе в сверхпроводящее состояние и не изменяется, она играет существенную роль в возникновении сверхпроводимости. Зависимость T_c от массы изотопа дает основание предположить, что для сверхпроводимости важное значение имеют колебания решетки. Других причин зависимости T_c от числа нейтронов в ядре атома нет.

11.6. ЭЛЕКТРОННЫЙ ВКЛАД В ТЕПЛОЕМКОСТЬ

В главе 6 было показано, что температурная зависимость теплоемкости нормального (несверхпроводящего) металла в области низких температур определяется формулой (6.66):

$$C = \gamma_D T^3 + \gamma_{el} T,$$

где первый член представляет собой теплоемкость решетки, второй — теплоемкость фермиевского электронного газа. Поскольку вблизи 0 К теплоемкость, связанная с колебаниями решетки, спадает быстрее электронной теплоемкости, при $T \ll$

$\ll \frac{\theta_D}{10}$ доминирует электронный вклад и в области низких температур теплоемкость нормального металла линейно растет с температурой (рис. 6.11).

Охлаждение сверхпроводника приводит, во-первых, к тому, что при $T = T_c$ теплоемкость сначала скачком увеличивается, а затем уменьшается (рис. 11.8). Скачок теплоемкости при T_c происходит без появления скрытой теплоты. Это означает, что

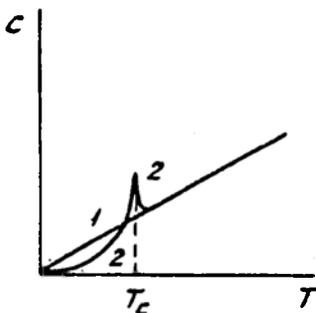


Рис. 11.8. Низкотемпературная теплоемкость нормального (1) и сверхпроводящего (2) металла

сверхпроводящий переход является фазовым переходом второго рода.

Во-вторых, при $T < T_c$ зависимость теплоемкости от температуры описывается выражением вида

$$C = \gamma_D T^3 + a e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (11.5)$$

Решеточный (фононный) вклад в теплоемкость остается таким же, как для нормального металла, а вклад электронного газа существенно изменяется. Он описывается уже не линейным по температуре членом, а экспоненциальной зависимостью вида $\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$. Такой зависимости следует ожидать для системы, у которой возбужденные энергетические состояния отделены от основного состояния энергетической щелью 2Δ . С этим мы сталкивались уже при обсуждении собственной проводимости полупроводников. Все это означает, что *сверхпроводимость связана с какими-то коренными изменениями поведения электронов проводимости*. Если из эксперимента попытаться оценить ширину энергетической щели, возникающей в спектре электронов, то она, оказывается, имеет порядок $k_B T_c$.

11.7. ПОГЛОЩЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Еще в 30-х годах указывалось на то, что сверхпроводящее состояние может быть разрушено с помощью электромагнитного излучения соответствующей частоты. При этом излучение должно быть поглощено сверхпроводником. Проведенные впоследствии эксперименты подтвердили данные предположения. На рис. 11.9 схематически изображена частотная зависимость коэффициента поглощения электромагнитных волн в сверхпроводнике. Видно, что существует некоторая критическая частота

$\sim 10^{11}$ Гц, выше которой излучение поглощается сверхпроводником. Дальше мы увидим, что аналогичный «край поглощения» наблюдается также в полупроводниках. Там он связан с перебросом электронов через энергетическую щель (запрещенную зону). Наличие «края поглощения» в сверхпроводниках свидетельствует также о существовании в энергетическом спектре электронов некоторой энергетической щели. В отличие от полупроводников ширина этой щели, определенная по «краю поглощения», в сверхпроводниках очень незначительна ($\sim 10^{-4}$ эВ). Если эту величину выразить через $k_B T$, то T должна быть порядка нескольких кельвинов. Это соответствует критическим температурам сверхпроводящего перехода.

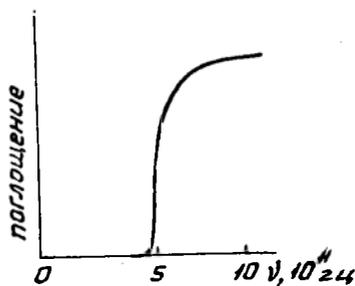


Рис. 11.9. Зависимость поглощения электромагнитного излучения в сверхпроводнике от частоты

Таким образом, эксперименты по поглощению электромагнитного излучения сверхпроводниками, так же как и низкотемпературные исследования теплоемкости, однозначно указывают на изменение энергетического спектра электронов проводимости при переходе в сверхпроводящее состояние. Результатом этих изменений является возникновение в спектре энергетической щели. Заметим, что существует также и ряд других экспериментов, подтверждающих факт существования энергетической щели. Зона проводимости металла в нормальном и сверхпроводящем состояниях показана на рис. 11.10. Энергетическая щель шириной 2Δ возникает на границе, разделяющей заполненные состояния от незаполненных, т. е. около уровня Ферми. Электроны, возбуждаемые над щелью (за счет тепловой энергии, поглощения электромагнитного излучения или каким-либо другим способом), ведут себя как нормальные.

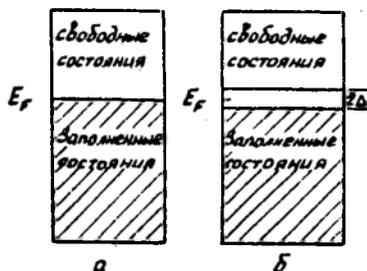


Рис. 11.10 Зона проводимости металла в нормальном (а) и сверхпроводящем (б) состояниях при $T=0\text{K}$

При $T=0$ К в сверхпроводнике над щелью таких нормальных электронов нет. Оказалось, что ширина щели зависит от температуры. Она максимальна при $T=0$ К и обращается в нуль, т. е. щель исчезает при $T=T_c$.

11.8. КВАНТОВАНИЕ МАГНИТНОГО ПОТОКА

Выталкивание магнитного потока из сверхпроводника, которое обсуждалось выше, наблюдается в том случае, когда сверхпроводящий образец является сплошным. Предположим теперь, что сверхпроводник имеет сквозную полость. Если с этим образцом попытаться повторить эксперимент, изображенный на рис. 11.3, то результат будет таким, как показано на рис. 11.11. При температурах выше T_c магнитный поток проходит как через сам образец, так и через полость. Охлаждение образца до температур ниже T_c приведет к тому, что вещество станет идеальным диамагнетиком и магнитный поток будет вытолкнут из него. Несмотря на отсутствие магнитного потока в веществе поток в полости останется.

Выше мы говорили, что магнитный поток в сверхпроводящем материале уничтожается за счет возникающих незатухающих поверхностных токов, которые создают намагниченность, направленную против внешнего поля. Эти токи, обозначенные на рисунке через i_1 , должны также уничтожить и магнитный поток в полости. Однако, как показывает эксперимент, этот поток существует, следовательно, он должен создаваться токами i_2 , текущими в противоположном токам i_1 направлении по поверхности полости.

Поскольку в сверхпроводящем состоянии сопротивление контура равно нулю, токи будут незатухающими. Если теперь выключить внешнее магнитное поле, то магнитный поток внутри полости будет поддерживаться этими незатухающими токами.

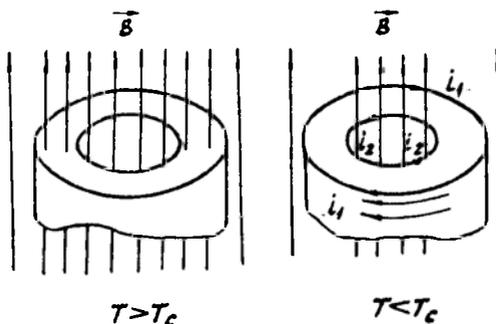


Рис. 11.11. Сверхпроводник со сквозной полостью в магнитном поле

Считая, что сверхпроводимость представляет собой сугубо квантовое явление, Ф. Лондон в 1950 г. предположил, что захваченный магнитный поток должен быть равен целому числу «квантов потока $\Phi_0 L$ », причем

$$\Phi_0 L = \frac{h}{e}. \quad (11.6)$$

Здесь, как и ранее, h — постоянная Планка, e — заряд электрона.

При этом предполагалось, что сверхпроводящий ток переносится отдельными электронами. В экспериментах, выполненных десятью годами позже, это предположение о *квантовании магнитного потока* блестяще подтвердилось. Однако оказалось, что измеренный квант потока, получивший название *флюксона*, равен постоянной Планка, деленной на двойной заряд электрона

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ Вб}. \quad (11.7)$$

Эти эксперименты свидетельствовали о том, что сверхпроводящий ток переносится частицами с зарядом $2e$. Такими частицами являются связанные пары электронов, получившие название *куперовских пар*.

Что означает сам факт квантования потока? Ведь приложенное поле не обязательно должно быть таким, чтобы созданный им магнитный поток через сквозную полость был точно равен целому числу флюксонов $m \Phi_0$. Дело, однако, в том, что при переходе образца в сверхпроводящее состояние величина возникающего тока, циркулирующего по поверхности полости и поддерживающего магнитный поток в этой полости, точно равна силе тока, соответствующего ближайшему целому числу флюксонов. Если, например, приложенное поле создает в отверстии поток $\left(m + \frac{1}{3}\right) \Phi_0$, то в сверхпроводящем состоянии возникает ток, создающий поток в этом отверстии, равный $m \Phi_0$. Если же напряженность поля была такова, что для нормального состояния создавался поток $\left(m + \frac{3}{4}\right) \Phi_0$, то после сверхпроводящего перехода величина циркулирующего тока будет такой, чтобы созданный ею магнитный поток в отверстии был $(m+1) \Phi_0$.

Все это свидетельствует о сильной корреляции куперовских пар между собой. Эксперимент дает основание считать, что все куперовские пары, участвующие в образовании сверхпроводящего тока, имеют одно и то же квантовое число n . При переходе к следующему квантовому числу n_1 все куперовские пары должны перейти в цовое состояние. Если бы отдельная пара могла повысить свое квантовое число на единицу, в то время

как все остальные пары остались бы в прежнем состоянии, то связанное с этим изменение магнитного потока было бы намного меньше, чем показывает эксперимент.

До сих пор речь шла о квантовании магнитного потока в сверхпроводнике со сквозной полостью. В то же время магнитный поток в виде флюксонов или связок из них проникает в сверхпроводник, если в нем имеются пронизывающие нормальные области (в смешанной фазе сверхпроводников 2-го рода).

11.9. ЭФФЕКТЫ ДЖОЗЕФСОНА

В 1962 г. Б. Джозефсоном теоретически были предсказаны эффекты слабой сверхпроводимости, получившие название *эффектов Джозефсона*, которые впоследствии были обнаружены и экспериментально. Эффекты Джозефсона, так же как и эффект квантования магнитного потока подтверждают, что сверхпроводимость является чисто квантовым эффектом, проявляющимся в макроскопических масштабах, и что между носителем сверхпроводящего тока — куперовскими парами — существует жесткая фазовая корреляция.

Различают *стационарный* и *нестационарный* эффекты Джозефсона. Стационарный эффект заключается в том, что сверхпроводящий ток может течь в отсутствие электрического поля через зазор между сверхпроводниками, заполненный изолятором, если толщина слоя изолятора достаточно мала (1—2 нм). Это означает, что куперовские пары, с помощью которых переносится сверхпроводящий ток, могут туннелировать из одного сверхпроводника в другой через слой диэлектрика. Туннельный ток проходит через зазор без падения напряжения, если его плотность не превышает некоторой критической величины, которая является характеристикой туннельного контакта. Этот сверхпроводящий ток чувствителен к наличию любого магнитного поля. Он обращается в нуль всегда, когда полный магнитный поток в диэлектрическом зазоре равен целому числу квантов потока Φ_0 . Эта зависимость джозефсоновского тока от магнитного поля дается выражением

$$I = I_0 \frac{\sin \pi \Phi / \Phi_0}{\pi \Phi / \Phi_0}, \quad (11.8)$$

где I_0 — величина тока, зависящая от свойств контакта и не зависящая от поля, Φ — полный магнитный поток в туннельном контакте.

Если плотность туннельного тока превышает критическое значение, то на контакте возникает разность потенциалов V и

при этом, как предсказал Джозефсон, должен появиться высокочастотный переменный ток с частотой

$$\omega = \frac{2eV}{\hbar}. \quad (11.9)$$

Это нестационарный эффект Джозефсона. Вскоре после предсказания этот переменный джозефсоновский ток был обнаружен экспериментально. В нестационарном эффекте Джозефсона мы сталкиваемся с весьма интересным явлением, когда постоянное электрическое поле может вызвать переменный ток.

Как следует из макроскопической теории сверхпроводимости, эффекты Джозефсона определяются фазами куперовских пар в обоих сверхпроводниках и соотношением между ними.

11.10. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Необычные свойства сверхпроводников, такие как нулевое сопротивление, выталкивание магнитного поля, эффекты Джозефсона и ряд других, уже многие годы привлекают внимание создателей новой техники. Очень заманчиво использовать сверхпроводники в электротехнике и энергетике. Сегодня из-за наличия сопротивления подводящих проводов теряется от 30 до 40 % производимой электроэнергии. Это потери на джоулево тепло. Если бы осуществить передачу электроэнергии по сверхпроводящим проводам, это было бы равносильно увеличению ее выработки более чем на треть. На основе сверхпроводников можно было бы создавать генераторы и электродвигатели с более высоким КПД. С помощью сверхпроводящих соленоидов уже сейчас создаются огромные магнитные поля, которые используются для удержания плазмы в экспериментальных установках для управляемого термоядерного синтеза. Очень сильные магнитные поля нужны для создания транспортных средств на магнитной подушке. Эффекты Джозефсона уже находят применение в приборостроении. Джозефсоновские переходы смогут служить основой для создания сверхбыстродействующих ЭВМ нового поколения и других электронных устройств. Можно назвать целый ряд областей техники, где применение сверхпроводников дало бы огромный эффект. Однако практическое использование сверхпроводников до сих пор сдерживается из-за трех основных факторов. Этими факторами являются: низкие температуры сверхпроводящего перехода, существование критического магнитного поля и критического тока.

Ограничения по критическому магнитному полю и критическому току важны при создании сильноточных устройств. В приборах, использующих такие эффекты, как эффект Джозефсона, эти ограничения не столь существенны. До недавних пор

(до 1987 г.) наибольшую величину поля H_{C2} , равную 8000 А/м, имел сверхпроводник PbMo_6S_8 ($T_C=15$ К). В настоящее время рекордсменом по критическому полю, по-видимому, является соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, для которого H_{C2} оценивается в 13000 А/м. Максимальный критический ток I_C составляет $10^5 \div 10^6$ А/см² для Nb_3Sn . Эти значения H_{C2} и I_C достаточно велики и не являются сегодня барьером на пути технического применения сверхпроводников.

Наиболее важной проблемой с момента открытия сверхпроводимости и по сегодняшний день является проблема повышения критической температуры. Из таблиц 11.1 и 11.2 видно, что все сверхпроводники, за исключением открытых в 1986 г. высокотемпературных керамик, имеют очень низкие значения T_C . Таким образом, для получения сверхпроводимости требовалось их охлаждение с использованием очень дорогого и «неудобного» в работе хладагента — жидкого гелия, имеющего температуру кипения 4,2 К. Долгие годы было мечтой получить сверхпроводники с T_C , превышающей температуру кипения жидкого азота (77 К). Жидкий азот в больших количествах производится промышленностью, является весьма дешевым, с ним достаточно просто работать. Еще лучше было бы получить сверхпроводники с критической температурой, близкой к комнатной.

Первый успех на этом пути, как отмечалось выше, был достигнут в 1986 г. Беднорцем и Мюллером, установившими, что керамика La—Ba—Cu—O переходит в сверхпроводящее состояние при охлаждении ниже 35 К. За это открытие, положившее начало бурному исследованию *высокотемпературных сверхпроводников*, в 1987 г. Беднорц и Мюллер были удостоены Нобелевской премии по физике.

Исследованные образцы представляли собой смесь нескольких фаз и имели поликристаллическую структуру. Большинство исследователей высокотемпературных сверхпроводников используют для названия таких материалов термин «керамика».

Уже в январе 1987 г. была определена фаза, ответственная за сверхпроводимость в системе La—Ba—Cu—O . Эта фаза описывается химической формулой $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. Критическая температура T_C зависит от состава и максимальна при $x \approx 0,2$. Одновременно сверхпроводящий переход при $T_C=36$ К наблюдался для стронциевой керамики $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$. Через два месяца на керамике Y—Ba—Cu—O в фазе с химической формулой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ была достигнута температура сверхпроводящего перехода $T_C \approx 92$ К. Таким образом, был преодолен «азотный» барьер (77 К), что привело к еще более интенсивным исследованиям высокотемпературных сверхпроводников.

К моменту написания данной книги наиболее высокой до-

становлено, что критической температурой сверхпроводящего перехода была $T_c=125$ К, которая наблюдается в керамике $Tl-Ba-Ca-Cu-O$. Нет сомнения, что со временем будут получены сверхпроводники с более высокой T_c .

К настоящему времени исследованы структура, а также электрические, магнитные, термодинамические, оптические и другие свойства различных керамик, представляющих собой высокотемпературные сверхпроводники. Несмотря на сложность картины физических свойств и противоречивость ряда полученных результатов, можно сделать некоторые обобщения.

1. В отличие от обычных сверхпроводников, являющихся в нормальном состоянии металлами или металлическими сплавами, новые высокотемпературные сверхпроводники представляют собой оксиды металлов, в определенной степени похожие на соединения с ионной связью. Эти металлооксидные соединения очень трудно получить в виде монокристаллов. Существующая технология их изготовления позволяет изготавливать только керамику, представляющую собой совокупность кристаллов («зерен»), относительно слабо связанных друг с другом.

Получив первые обнадеживающие результаты на соединениях $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ и $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, ученые сразу же начали поиск аналогичных по составу сверхпроводников. Путем замены лантана и стронция на другие элементы третьей и второй групп таблицы Менделеева, а также варьированием состава было создано большое число высокотемпературных сверхпроводящих керамик. Критические температуры сверхпроводящего перехода для некоторых таких металлооксидов приведены в таблице 11.4. Видно, что к настоящему времени создано большее число соединений, обладающих критической температурой выше температуры кипения жидкого азота.

2. В нормальном состоянии (при $T > T_c$) эти соединения имеют удельное сопротивление, значительно большее, чем у обычных металлов. Так, типичным значением для них при T несколько выше T_c является $\rho \approx 400-800$ мкОм·см (у меди даже при комнатной температуре $\rho \approx 1,55$ мкОм·см). В то же время при $T > T_c$ удельное сопротивление этих керамик увеличивается с ростом температуры, что свидетельствует о металлическом характере проводимости. Выполненные фотоэмиссионным методом исследования поверхности Ферми некоторых из этих материалов свидетельствуют о том, что мы действительно имеем дело с материалами, обладающими многими важными признаками металла.

3. Все изученные металлооксиды имеют резко выраженную слоистую структуру тетрагональной или ромбической симметрии с чередованием слоев вдоль оси c . На рис. 11.12 в качестве примера показана структура соединения $YBa_2Cu_3O_7$, а также наиболее высокотемпературного сверхпроводника

Таблица 11.4. Значения T_c для некоторых высокотемпературных сверхпроводников

Соединение	T_c , К
$La_{2-x}M CuO_4$ $M = Ba, Sr$ или Ca $x \approx 0,15$	30–35
$YBa_2Cu_3O_{6+x}$	98
$LaBa_2Cu_3O_{6+x}$	91
$NdBa_2Cu_3O_{6+x}$	91
$SrBa_2Cu_3O_{6+x}$	94
$EuBa_2Cu_3O_{6+x}$	94
$GdBa_2Cu_3O_{6+x}$	95
$HoBa_2Cu_3O_{6+x}$	93
$ErBa_2Cu_3O_{6+x}$	94
$TmBa_2Cu_3O_{6+x}$	86
$LuBa_2Cu_3O_{6+x}$	91
$Tl_2Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+4}$ $n=1$	80
$n=2$	100
$n=3$	125
$Tl_1Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+3}$ $n=2$	75
$n=3$	105
$Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O$	80–100

$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Схематически структура этих сверхпроводников изображена на рис. 11.13. Общим элементом конструкции для этих соединений, а также других металлооксидов является слой CuO_2 , называемый купратным слоем. В ряде соединений кроме купратных слоев имеются также цепочки $Cu-O$. В зависимости от элементов между слоями CuO_2 , т. е. от состава промежуточных слоев, ион меди в купратном слое может иметь

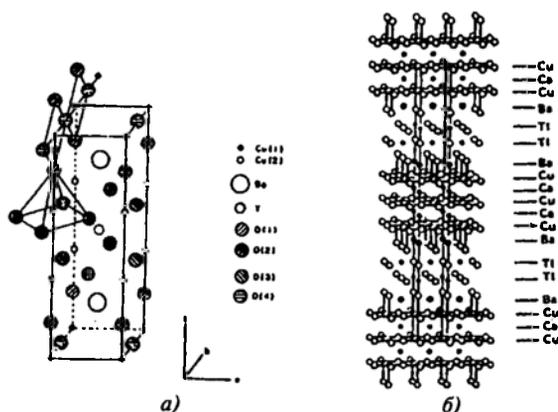


Рис. 11.12. Кристаллическая структура соединений $YBa_2Cu_3O_7$ (а) и $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (б)

различное число ближайших атомов кислорода. Есть достаточно много оснований считать, что слои CuO_2 играют очень важную роль в возникновении высокотемпературной сверхпроводимости. Слоистостью структуры объясняется анизотропия ряда свойств сверхпроводников.

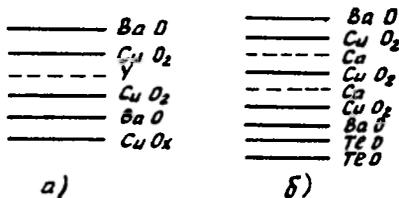


Рис. 11.13. Схематическое изображение структур $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (а) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (б) в виде чередующихся слоев

4. Как показывают рентгено-

структурные исследования, кристаллическая структура высокотемпературных сверхпроводников не изменяется при переходе через T_C . Этот факт свидетельствует о том, что в высокотемпературных сверхпроводниках, так же как в обычных, явление сверхпроводимости не связано какими-либо изменениями структуры.

5. Так же как в обычных сверхпроводниках, здесь обнаружена зависимость T_C от массы атомов, входящих в структуру керамики (изотопический эффект). Так, например, замена изотопов ^{16}O на ^{18}O в лантановой керамике приводило к понижению T_C на 0,5 К. Аналогичные результаты получены на иттриевых сверхпроводниках. Изотопический эффект в новых сверхпроводниковых материалах дает основание предполагать, что здесь, как и в обычных сверхпроводниках, определенную роль в возникновении сверхпроводимости играют колебания решетки.

6. Переход к состоянию с нулевым удельным сопротивлением осуществляется в более широком температурном интервале, чем в низкотемпературных сверхпроводниках. Так, например, в первой работе Беднорца и Мюллера сообщалось, что резкое падение удельного сопротивления оксида $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ с $x=0,2$ и $x=0,15$ начиналось при 35 К и ρ достигало нулевого значения при $T \approx 25$ К. Температура начала падения ρ и ширина интервала, в котором достигалось его нулевое значение, были различными для различных образцов и зависели от способа их приготовления. Более узкий интервал перехода к нулевому сопротивлению наблюдался в керамике $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ с $x=0,2$ и составлял 1,4 К. Большая размытость перехода в высокотемпературных сверхпроводниках по сравнению с обычным объясняется наличием в керамике различных фаз, имеющих различные критические температуры.

7. Поведение в магнитном поле высокотемпературных сверхпроводников похоже на поведение обычных сверхпроводников. В них также наблюдается идеальный диамагнетизм (эффект Мейсснера—Оксенфельда). Сверхпроводимость разрушается

магнитным полем, если его величина больше некоторой критической. По характеру исчезновения сверхпроводимости в магнитном поле эти материалы относятся к сверхпроводникам 2-го рода, причем в ряде из них наблюдается рекордно большая величина $H_{C2}(0)$. В то же время глубина проникновения магнитного поля λ здесь значительно больше, чем в низкотемпературных сверхпроводниках. Так, в иттриевой керамике она составляет $\sim 2 \cdot 10^3$ А. Этот результат свидетельствует о том, что плотность носителей здесь невелика.

Так же, как в обычных сверхпроводящих материалах, наблюдается квантование магнитного потока. Магнитный поток через отверстие в сверхпроводнике оказывается точно равным целому числу флюксонов Φ_0 . При этом $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$, что является прямым доказательством существования в высокотемпературных сверхпроводниках куперовских пар с зарядом $2e$.

8. В отличие от обычных сверхпроводников в высокотемпературных металлооксидах наблюдается магнитное упорядочение антиферромагнитного типа. При этом следует выделить антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов, локализованных на редкоземельных элементах, как это имеет место в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и его аналоге $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Упорядочение наступает при температуре Нееля $T_N \leq 2$ К, т. е. при температуре, значительно меньшей, чем T_C ($T_N \ll T_C$). Существует также антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов, связанных с ионами меди, как в керамиках типа Y—Ba—Cu—O , так и в La—Sr—Cu—O . Наиболее изученным в этом отношении является оксид $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Температура Нееля здесь очень сильно зависит от x , т. е. от состава. Для $x=0$, т. е. для La_2CuO_4 , $T_N=240$ К, а по электрическим свойствам соединение La_2CuO_4 является изолятором. При увеличении x керамика становится сверхпроводящей (для $x \geq 0,06$), а температура Нееля резко падает. Для x выше, чем 0,06, сверхпроводимость и антиферромагнетизм существуют одновременно. При этом $T_N \ll T_C$. Таким образом, ясно, что необычный магнетизм и высокотемпературная сверхпроводимость связаны друг с другом.

Отметим также, что введение в керамику $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ большого числа «магнитных» ионов R с большими эффективными магнитными моментами, таких как Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , не приводило к разрушению сверхпроводимости.

9. Так же как для обычных сверхпроводников, здесь удалось реализовать джозефсоновское туннелирование сверхпроводящих носителей тока через тонкий слой диэлектрика. В частности, в джозефсоновских переходах на основе Y—Ba—Cu—O при температуре жидкого азота была получена очень убедительная картина осцилляций максимального джозефсоновского

тока в зависимости от магнитного поля. Определенный из экспериментов по эффекту Джозефсона квант магнитного потока оказался равным $\frac{h}{2e}$ что указывает на перенос тока куперовскими парами с зарядом $2e$.

10. Ранее мы обсуждали, что, как показывают эксперименты по поглощению электромагнитного излучения и измерения температурной зависимости теплоемкости обычных сверхпроводников, в энергетическом спектре электронов проводимости на уровне Ферми появляется энергетическая щель шириной 2Δ . Согласно теории БКШ, которая будет обсуждаться ниже, для обычных сверхпроводников выполняется соотношение

$$\frac{2\Delta}{\kappa_B T_C} \approx 3,5. \quad (11.10)$$

Многие эксперименты, выполненные на высокотемпературных сверхпроводниках, также указывают на появление энергетической щели. К сожалению, значения ширины щели, полученные в разных экспериментах для одного и того же сверхпроводника, сильно отличаются друг от друга. Так, из экспериментов по инфракрасному поглощению в образцах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ следует, что $\frac{2\Delta}{\kappa_B T_C} \approx 2,4 \div 2,7$. В то же время джозефсоновское тунне-

лирование для того же самого материала дает значения $\frac{2\Delta}{\kappa_B T_C}$ от 5 до 10.

При исследовании температурных зависимостей теплоемкости высокотемпературных сверхпроводников, так же как для обычных сверхпроводников, при $T=T_C$ обнаруживается скачок теплоемкости. Однако в области низких температур ($T < T_C$) зависимость $c(T)$ здесь линейная, а не экспоненциальная. Этот линейно зависящий от температуры вклад в теплоемкость сверхпроводящих электронов может быть связан с исчезновением энергетической щели вдоль части поверхности Ферми.

Подводя итог обзору свойств высокотемпературных сверхпроводников, можно констатировать, что в некотором отношении они подобны обычным сверхпроводникам, но есть и существенные отличия.

11.11. ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ Ф. и Г. ЛОНДОНОВ

Первой теорией, достаточно хорошо описавшей электромагнитные свойства сверхпроводников, была теория Ф. Лондона и Г. Лондона, опубликованная в 1935 году. Лондоны, основываясь на «двухжидкостной» модели сверхпроводника, предложенной годом раньше К. Гортером и Х. Казимиром, получили уравне-

ния, называемые в настоящее время *уравнениями Лондонов*. Эти уравнения представляют собой некоторые условия, необходимые для возникновения идеального диамагнетизма (эффекта Мейсснера—Оксенфельда) в проводнике с нулевым сопротивлением.

Напомним, что идеальный диамагнетизм не является простым следствием исчезновения сопротивления. Как было показано в разделе 11.3, если в проводнике с $\rho \neq 0$ было поле \vec{V} , то после обращения сопротивления в нуль это поле \vec{V} должно сохраняться. Таким образом, объяснить выталкивание магнитного поля из сверхпроводника ($\vec{V}=0$) можно только при введении некоторых дополнительных условий.

Отсутствие электрического сопротивления означает, что электроны движутся, не испытывая рассеяния на дефектах и колебаниях решетки. В этом случае можно было бы ожидать, что теплопроводность сверхпроводника, обусловленная электронами, станет бесконечно большой. Однако, как показывает опыт, она остается конечной и не испытывает скачка при $T=T_c$. Для объяснения этого противоречия Гортер и Казимир высказали предположение о существовании в сверхпроводнике двух типов электронов — «нормальных» с концентрацией $n_n(T)$ и «сверхпроводящих» с концентрацией $n_s(T)$. Полная концентрация электронов проводимости $n=n_n+n_s$. Концентрация сверхпроводящих электронов уменьшается с повышением температуры и обращается в нуль при $T=T_c$. При $T \rightarrow 0$ К она стремится к плотности всех электронов. В соответствии с этой двухжидкостной моделью движение сверхпроводящих электронов дает незатухающий электрический ток, а конечное значение теплопроводности обеспечивается нормальными электронами.

Так как сверхпроводящие электроны не испытывают сопротивления, они переносят весь ток, возбужденный с помощью сколь угодно слабого электрического поля. При этом нормальные электроны вклада в ток практически не дают. Поэтому далее существование нормальных электронов можно не учитывать. Для этих условий и Ф. и Г. Лондоны получили уравнение, связывающее сверхпроводящий ток с плотностью \vec{j} и электрическое поле \vec{E} , а также уравнение для магнитного поля \vec{V} , обусловленного током \vec{j} .

Пусть в сверхпроводнике мгновенно возникло электрическое поле \vec{E} . Сверхпроводящие электроны будут ускоряться в этом поле и возникнет ток с плотностью

$$\vec{j} = -e n_s \vec{V}_s. \quad (11.11)$$

В отличие от обычного (несверхпроводящего) металла, где скорость дрейфа электронов зависит от механизма рассеяния и определяется временем релаксации τ , здесь никакого рассеяния нет. Поэтому сверхпроводящие электроны свободно ускоряются и их средняя скорость \vec{V}_s может быть найдена из уравнения движения

$$m \frac{d\vec{V}_s}{dt} = -e \vec{E}. \quad (11.12)$$

Объединяя (11.11) и (11.12), получим

$$\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{e^2 n_s}{m} \vec{E}. \quad (11.13)$$

Это уравнение отражает свойство сверхпроводника, связанное с нулевым сопротивлением: существование постоянного тока $\vec{j} = \text{const}$ при отсутствии электрического поля.

Чтобы получить уравнение для магнитного поля, вспомним, что магнитное поле связано с электрическим полем и током уравнениями Максвелла. Уравнение Максвелла

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (11.14)$$

как известно, представляет собой закон электромагнитной индукции Фарадея. Подставляя сюда \vec{E} из (11.13), получим соотношение между плотностью тока \vec{j} и магнитным полем \vec{B} :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{4\pi}{c} \lambda^2 \text{rot } \vec{j} + \vec{B} \right] = 0, \quad (11.15)$$

где обозначено

$$\lambda^2 = \frac{m c^2}{4\pi n_s e^2}. \quad (11.16)$$

Уравнение (11.15) совместно с другим уравнением Максвелла

$$\text{rot } \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (11.17)$$

определяют магнитные поля и плотности тока, которые могут существовать в проводнике с нулевым сопротивлением. Заметим, что уравнение (11.17) записано для случая медленных изменений полей во времени, когда можно пренебречь токами смещения.

Подставив \vec{j} из (11.17) в уравнение (11.15) и учитывая

тождество векторного анализа $\text{rot rot } \vec{B} = -\Delta \vec{B} + \nabla \text{div } \vec{B}$, а также принимая во внимание, что $\text{div } \vec{B} = 0$, получим

$$\frac{\partial}{\partial t} [\lambda^2 \Delta \vec{B} - \dot{\vec{B}}] = 0 \quad (11.18)$$

или

$$\Delta \dot{\vec{B}} - \frac{1}{\lambda^2} \dot{\vec{B}} = 0. \quad (11.19)$$

Мы получили дифференциальное уравнение, которому должно удовлетворять поле $\dot{\vec{B}}$. Его решением для полубесконечного образца является

$$\dot{\vec{B}}(x) = \dot{\vec{B}}(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) = \dot{\vec{B}}_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (11.20)$$

где $\dot{\vec{B}}(0) = \dot{\vec{B}}_0$ — значение $\dot{\vec{B}}$ на поверхности проводника. (Существует еще одно решение $\dot{\vec{B}}_0 \exp\left(+\frac{x}{\lambda}\right)$,

но оно стремится к бесконечности с ростом x и не имеет физического смысла).

Таким образом, сделав пока только одно предположение об отсутствии сопротивления, мы получили, что при углублении в

сверхпроводник $\dot{\vec{B}}$ падает по экспоненте. Отсюда следует, что

в глубине проводника с $\rho = 0$ изменение магнитного поля $\dot{\vec{B}} = 0$, т. е., если до перехода в состояние с идеальной проводимостью

в проводнике было поле \vec{B} , после перехода оно сохранится. Другими словами, мы еще раз пришли к тому, что исчезновение сопротивления, т. е. идеальная проводимость, еще не есть сверхпроводимость. Здесь нет эффекта Мейсснера—Оксенфельда.

В то же время наблюдаемый на опыте эффект Мейсснера—Оксенфельда показывает, что внутри сверхпроводника магнит-

ное поле всегда равно нулю. Поэтому не только $\dot{\vec{B}}$, но и само \vec{B} должно быстро спадать при удалении от поверхности вглубь образца.

Лондоны предположили, что уравнение (11.19) может пра-

вильно описать магнитные свойства сверхпроводника, если его

применить не только к \vec{B} , но и к самому \vec{B} :

$$\Delta \vec{B} - \frac{1}{\lambda^2} \vec{B} = 0. \quad (11.21)$$

Если это так, то магнитное поле спадает вглубь сверхпроводника по закону

$$B(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right). \quad (11.22)$$

так что внутри образца поле \vec{B} будет равно нулю.

Напомним, что уравнение (11.19) было получено из (11.15). Требуемое для обоснования идеального диамагнетизма уравнение (11.21) также получается из (11.15) при более жестком условии. Выражение в квадратных скобках в уравнении (11.15) должно быть равно нулю. Это приводит к соотношению

$$\operatorname{rot} \vec{j} = -\frac{c}{4\pi} \frac{1}{\lambda^2} \vec{B}. \quad (11.23)$$

Это уравнение совместно с уравнением (11.13) известны как уравнения Лондонов. По существу, уравнения Лондонов представляют собой ограничения, наложенные на обычные уравнения электромагнетизма и введенные для того, чтобы предсказываемые на основе этих уравнений свойства согласовывались с экспериментальными результатами.

На рисунке 11.14 показано, как поле \vec{B} проникает вглубь сверхпроводника. В соответствии с (11.22), внутри сверхпроводника поле спадает экспоненциально и на расстоянии $x \approx \lambda$ достигает значения, равного $\frac{1}{e} B_0$. Величина λ получила название лондоновской глубины проникновения. Из формулы (11.16) следует, что λ определяется концентрацией сверхпроводящих электронов n_s , которая зависит от температуры. Эта зависимость хорошо описывается формулой

$$\lambda(T) = \left(\frac{m c^2}{4\pi e^2 n_s(T)} \right)^{1/2} = \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2}. \quad (11.24)$$

Считая, что при $T=0$ К все электроны становятся сверхпроводящими, т. е. $n_s(0) = n \approx 10^{22}$ см⁻³, получим значения лондоновской глубины проникновения $\lambda(0) \approx 10^{-6}$ см. Таким образом, при $T \ll T_c$ магнитное поле проникает в сверхпроводник на глубину нескольких атомных слоев.

Зная теперь характер изменения магнитного поля (см.

(11.22)), из уравнения (11.17) можно получить распределение тока в сверхпроводнике

$$I_y = \frac{c B_0}{4 \pi \lambda} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right). \quad (11.25)$$

Видно, что ток будет течь только в приповерхностном слое толщиной порядка λ , где отлично от нуля магнитное поле. Таким образом, можно констатировать, что идеальный диамагнетизм сверхпроводника является следствием возникновения поверхностных токов, текущих без сопротивления. Эти токи циркулируют так, что создаваемый ими магнитный поток внутри сверхпроводника равен по величине и противоположен по знаку потоку, создаваемому внешним магнитным полем.

На основе теории Лондонов можно объяснить связь между критическим током в сверхпроводнике и критическим магнитным полем. Выше мы отмечали, что сверхпроводимость разрушается, когда плотность сверхпроводящего тока превышает критическую величину \vec{j}_c . Эта плотность тока складывается из плотности тока \vec{j}_i , текущего по сверхпроводнику от внешнего источника, и плотности экранирующих токов \vec{j}_H , защищающих образец от внешнего магнитного поля

$$\vec{j} = \vec{j}_i + \vec{j}_H. \quad (11.26)$$

Сверхпроводимость разрушается, если $\vec{j} > \vec{j}_c$. При увеличении напряженности приложенного магнитного поля возрастает магнитный поток $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ в приповерхностном слое и экранирующие токи увеличиваются в соответствии с (11.25). Если приложенное поле \vec{H} станет достаточно сильным, экранирующие токи достигнут такого значения, что $\vec{j} = \vec{j}_i + \vec{j}_H$ превысит \vec{j}_c . Сверхпроводимость при этом будет разрушена. Соответствующее магнитное поле и есть критическое поле H_c .

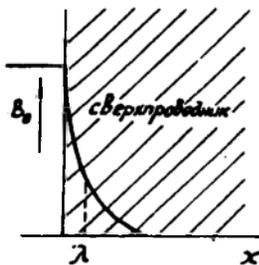


Рис. 11.14. Изменение магнитного поля у поверхности сверхпроводника

Как видно, теория Лондонов, основанная на двухжидкостной модели Гортера и Казимира, является феноменологической теорией и достаточно хорошо описывает некоторые наблюдаемые на опыте необычные с классической точки зрения свойства сверхпроводников. Однако она не отвечает на главные вопросы: какова микроскопическая природа сверхпроводящего состояния, что пред-

ставляют собой «сверхпроводящие» электроны и т. д. Оставаясь, по существу, в рамках классической физики, Лондоны не могли ответить на эти вопросы. Выше было отмечено, что в сверхпроводимости важную роль играют квантовые эффекты.

11.12. ТЕОРИЯ ГИНЗБУРГА—ЛАНДАУ

В 1950 году В. Л. Гинзбург и Л. Д. Ландау построили теорию сверхпроводимости, основанную на квантовой механике. Их теория также является феноменологической, поскольку в ней принимаются определенные предположения, доказательством справедливости которых является то, что они правильно описывают некоторые свойства сверхпроводников.

Полное описание этой теории выходит за рамки данной книги. Поэтому здесь, так же как и при дальнейшем обсуждении микроскопической теории Бардина — Купера — Шриффера, мы остановимся только на основных идеях и полученных результатах.

В теории Гинзбурга — Ландау предполагается, что вся совокупность сверхпроводящих электронов описывается волновой

функцией $\Psi(\vec{r})$ от одной пространственной координаты. Выше мы отмечали, что, вообще говоря, волновая функция n электронов в твердом теле есть функция n координат $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$.

Введением функции $\Psi(\vec{r})$ устанавливалось когерентное согласованное поведение всех сверхпроводящих электронов. Действительно, если все n_s электронов ведут себя совершенно одинаково, согласованно, то для описания их поведения достаточно той же самой волновой функции, что и для описания поведения одного электрона, т. е. функции от одной переменной. Величину $|\Psi(\vec{r})|^2$ можно рассматривать как плотность сверхпроводящих электронов, которая обращается в нуль при $T=T_c$.

Теория Гинзбурга — Ландау исходит далее из того, что переход из нормального состояния в сверхпроводящее в отсутствие внешнего поля является фазовым переходом II рода (см. § 11.6). Теория таких переходов была разработана Ландау несколько раньше. В этой теории присутствовал некоторый параметр порядка, который в новой фазе (в нашем случае — в сверхпроводящей фазе) должен монотонно возрастать от нуля при $T=T_c$ до единицы при $T=0$ К. В качестве этого параметра

Гинзбург и Ландау выбрали функцию $\Psi(\vec{r})$.

Далее задача сводилась к нахождению функции $\Psi(\vec{r})$ и векторного потенциала поля $\vec{A}(\vec{r})$, которые соответствуют ми-

нимуму свободной энергии сверхпроводящей фазы при определенных граничных условиях. В результате минимизации свободной энергии по Ψ и по \vec{A} были получены уравнения, получившие название уравнений Гинзбурга — Ландау.

На основе решения этих уравнений были объяснены и предсказаны многие свойства сверхпроводников, в том числе идеальный диамагнетизм, квантование магнитного потока и ряд других.

Несмотря на то, что теория Гинзбурга — Ландау, получившая дальнейшее развитие в работах А. А. Абрикосова и Л. П. Горькова, описывала многие свойства сверхпроводников, она не могла дать понимания явления сверхпроводимости на микроскопическом уровне.

11.13. ПРИТЯЖЕНИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОНАМИ

В 1957 году Дж. Бардин, Л. Купер и Дж. Шриффер опубликовали теорию (теорию БКШ), раскрывшую микроскопический механизм сверхпроводимости. Исходным пунктом этой теории является возникновение *притяжения между электронами* вблизи поверхности Ферми.

Из приведенных выше свойств сверхпроводников следует, что сверхпроводимость связана с какими-то изменениями в поведении электронов проводимости. Эти изменения проявляются в том, что в энергетическом спектре электронов появляется энергетическая щель шириной 2Δ . «Сверхпроводящие» электроны представляют, по существу, частицы с зарядом $2e$. Поведение «сверхпроводящих» электронов является определенным образом скоррелированным. При этом кристаллическая решетка участвует в создании сверхпроводящего состояния.

Одна из основных трудностей в создании теории сверхпроводимости заключалась в том, что было неясно, какое взаимодействие в системе электронов проводимости приводит к согласованному поведению электронов. Мы знаем, что электроны проводимости в металле обладают энергиями в несколько электронвольт ($\sim E_F$), а сверхпроводящее состояние в большинстве сверхпроводников разрушается при $k_B T \approx 10^{-4}$ эВ. Таким образом, нужно было найти весьма слабое взаимодействие с участием решетки, которое способно привести к упорядочению электронной системы, несмотря на большие энергии электронов.

Теоретический анализ показал, что таким взаимодействием является притяжение между электронами, которое осуществляется через колебания решетки. На возможность возникновения притяжения между электронами за счет обмена фононами указал в 1950 г. Г. Фрелих. Как представить себе такое взаимо-

действие? В узлах кристаллической решетки металла находятся положительно заряженные атомные остовы. Электрон в такой решетке стремится притянуться к себе положительные ионы. Таким образом, в окружающей электрон области происходит скопление положительных зарядов. Принято говорить, что под действием отрицательного заряда электрона решетка поляризуется. Такая поляризация показана на рис. 11.15. Второй электрон, находящийся неподалеку, притягивается к поляризованной области, а следовательно, к первому электрону.

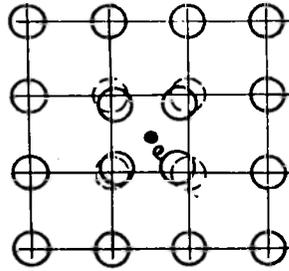


Рис. 11.15. Поляризация кристаллической решетки электроном.

Конечно, между электронами существует и кулоновское отталкивание, однако, если притяжение окажется сильнее отталкивания, то результирующим взаимодействием будет притяжение.

Поскольку электроны в металле обладают значительными скоростями, поляризация решетки не является статической. Возникающая при движении электрона поляризация зависит от того, насколько быстро решетка может откликнуться на поляризующее воздействие электрона. Существенным является время, в течение которого в решетке атомных остовов может произойти сдвиг. Другими словами, поляризуемость решетки зависит от частоты собственных колебаний атомов.

Взаимодействие электронов через решетку проще всего представить как результат испускания фонона одним электроном и поглощения его другим.

Рассмотрим металл при $T=0$ К. Как взаимодействуют электроны через фононы, если при абсолютном нуле температуры никаких фононов нет?

Пусть электрон, имеющий квазиимпульс \vec{P}_1 (или волновой вектор \vec{k}_1), движется по кристаллу. В какой-то момент времени он возбудил колебание решетки (т. е. испустил фонон), а сам при этом перешел в другое состояние с квазиимпульсом \vec{P}_1' (или волновым вектором \vec{k}_1'). В процессе испускания электроном фонона квазиимпульс сохраняется:

$$\vec{P}_1 = \vec{P}_1' + \vec{q}, \quad (11.27)$$

где \vec{q} — квазиимпульс фонона, величина которого $q = \frac{\hbar \omega_q}{v_{зв}}$

где ω_q — частота фонона, $v_{зв}$ — скорость звука. Этот фонон почти мгновенно окажется поглощенным вторым электроном.

имеющим до взаимодействия квазиимпульс \vec{P}_2 . В результате поглощения фонона второй электрон перейдет в состояние \vec{P}_2' . При этом

$$\vec{P}_2 + \vec{q} = \vec{P}_2' \quad (11.28)$$

Таким образом, в результате обмена фононами, схематически изображенного на рис. 11.16, электроны из состояний \vec{P}_1 и \vec{P}_2 , (\vec{k}_1 и \vec{k}_2) перешли в состояния \vec{P}_1' и \vec{P}_2' , (\vec{k}_1' и \vec{k}_2'). Значит, произошло рассеяние электронов друг на друге. При этом

$$\vec{P}_1 + \vec{P}_2 = \vec{P}_1' + \vec{P}_2' \quad (11.29)$$

или

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_1' + \vec{k}_2'$$

Но рассеяние двух частиц может осуществляться только в том случае, если они взаимодействуют. Если возникшее за счет обмена фононами электрон-электронное притяжение превысит кулоновское отталкивание, то результатом взаимодействия между электронами будет притяжение. Таким образом, возникает возможность образования связанных пар электронов. При этом энергия всего коллектива электронов понизится. Возникает новое состояние электронной системы, переход в которое энергетически выгоден.

Фонон, которым обмениваются электроны, называют *виртуальным фононом*. В отличие от реального фонона он связан с поляризацией решетки и может существовать только при переходе от одного электрона к другому. В противоположность реальным фононам виртуальные фононы не могут распространяться в решетке независимо от этих электронов. Предложив механизм притяжения электронов через фононы, Фрелих теоретически предсказал изотопический эффект, который и был открыт в том же 1950 г. Зависимость критической температуры от массы изотопа свидетельствует о том, что важная роль принадлежит динамике ионов, расположенных в узлах решетки.

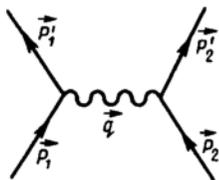


Рис. 11.16. Взаимодействие электронов через фононы

Данные таблицы 11.1 также свидетельствуют о связи сверхпроводимости с электрон-фононным взаимодействием. Чем сильнее в нормальном металле электрон-фононное взаимодействие, тем меньше его проводимость. Так, например, свинец является плохим проводником, но в то же время из-за сильного электрон-фононного взаимодействия он

обладает высокой (для чистых металлов) критической температурой. Благородные металлы являются прекрасными проводниками. У них слабое электрон-фононное взаимодействие. Они не переходят в сверхпроводящее состояние даже при самых низких температурах, достигнутых в настоящее время.

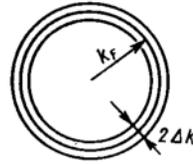


Рис. 11.17. Через фононы взаимодействуют лишь электроны, лежащие в слое толщиной $2\Delta k$ около поверхности Ферми.

Теперь зададим вопрос: все ли электроны притягиваются друг к другу? Чтобы понять это, вернемся к нашим электронам. В процессе испускания фонона первый электрон переходит из состояния k_1 в состояние

k_1' . Очевидно, что последнее должно быть свободно. Вследствие принципа Паули такое возможно лишь вблизи поверхности

Ферми, представляющей собой сферу радиуса k_F в k -пространстве. Таким образом, могут взаимодействовать через фононы лишь электроны, лежащие в достаточно узком сферическом слое $2\Delta k$ около поверхности Ферми (рис. 11.17). Остальные электроны не взаимодействуют. Толщина этого слоя $2\Delta k$ определяется дебаевской энергией $\hbar\omega_D$:

$$\frac{\Delta k}{k_F} \sim \frac{\hbar\omega_D}{E_F} \quad (11.30)$$

где
$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}.$$

Для электронов, имеющих энергию вне этого интервала, решетка движется слишком медленно и не успевает откликнуться на поляризующее действие движущегося электрона.

11.14. КУПЕРОВСКИЕ ПАРЫ

Следующий, очень важный шаг на пути создания микроскопической теории сверхпроводимости был сделан в 1956 г. Л. Купером.

Прежде чем говорить о результатах, полученных Купером, еще раз напомним об основном состоянии нормального металла. В нормальном металле при $T=0$ К наименьшей энергией обладает состояние, при котором все электроны проводимости в k -пространстве занимают ячейки внутри сферы Ферми. Все ячейки k -пространства вне сферы Ферми свободны. Такое состояние всего коллектива электронов имеет место для электронов, не взаимодействующих друг с другом.

Зная, что обмен фононами может привести к притяжению электронов, Купер рассмотрел задачу о взаимодействии друг с

другом только двух электронов из всего коллектива. При этом считалось, что остальные электроны образуют основное состояние, т. е. в соответствии с принципом Паули заполняют всю сферу Ферми. Предполагалось, что при взаимодействии сохраняется полный импульс и спин пары.

Расчет показал, что в этом случае поведение взаимодействующих электронов резко отличается от поведения таких же электронов, если последние изолированы от всех других электронов. При наличии заполненной сферы Ферми образуется связанное состояние взаимодействующих электронов при любом, сколь угодно слабом притяжении. (Для образования связанного состояния из электронов, взаимодействующих в отсутствие других электронов, необходимо, чтобы притяжение было больше некоторого минимального значения). Оказалось, что наименьшей энергией связанная пара будет обладать в том случае, если составляющие ее электроны имеют антипараллельные спины и равные, но противоположно направленные импульсы. Такая пара электронов, получившая название куперовской пары, обозначается $\{\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow\}$.

Если предположить, что сверхпроводимость каким-то образом связана с куперовскими парами, то естественно считать, что энергия связи пары составляет величину $\Delta \sim \kappa_B T_C$, где, как и раньше, T_C — температура сверхпроводящего перехода. Учитывая соотношение неопределенностей $\delta x \cdot \delta p \sim \hbar$, где δp — разброс импульса электронов, участвующих в формировании пары, δx — неопределенность координаты, можно оценить размер пары. Для этого заметим, что волновая функция пары представляет собой суперпозицию одноэлектронных волновых функций с соответствующими энергиями, лежащими в области Δ вблизи E_F . Поэтому разброс импульсов плоских волн, участвующих в образовании пары, задается условием

$$\Delta \approx \kappa_B T_C = \delta E = \delta \left(\frac{p^2}{2m^*} \right) = \left(\frac{p_F^2}{m^*} \right) \delta p \approx v_F \delta p. \quad (11.31)$$

Таким образом,

$$\delta x \equiv \zeta_0 \sim \frac{\hbar}{\delta p} \sim \frac{\hbar v_F}{\Delta} \sim \frac{1}{\kappa_F} \frac{E_F}{\kappa_B T_C}. \quad (11.32)$$

Для типичных значений $E_F \sim 10$ эВ, $\kappa_F \sim 10^8$ см⁻¹ и $T_C = 10$ К получаем $\zeta_0 = 10^{-4}$ см. Это означает, что электроны в куперовской паре разнесены на макроскопически большие расстояния порядка $10^3 \div 10^4$ периодов кристаллической решетки. Если теперь допустить, что другие электроны тоже могут образовывать куперовские пары, то становится ясно, что при плотности электронов в металле $\sim 10^{22}$ см⁻³ внутри области, занимаемой любой парой, т. е. внутри сферы с радиусом ζ_0 , окажутся центры многих миллионов других куперовских пар. Величина ζ_0 получила название *длины когерентности*.

11.15. ТЕОРИЯ БАРДИНА—КУПЕРА—ШРИФФЕРА

Бардин, Купер и Шриффер обобщили результаты Купера, полученные для взаимодействия только двух электронов, на случай, когда *все электроны образуют связанные пары*. Такая модель является более общей, чем модель Купера. В теории БКШ каждый электрон играет двойную роль. С одной стороны, в силу принципа Паули, он создает ограничения на разрешенные значения волновых векторов других электронов, и это дает возможность электронам образовывать связанные пары, несмотря на слабость притяжения. С другой стороны, сам этот электрон входит в состав одной из куперовских пар.

В теории БКШ была построена волновая функция основного состояния всего коллектива электронов. Считая, что электроны образуют куперовские пары, эту волновую функцию можно было выбрать в виде произведения одинаковых парных функций и, в соответствии с принципом Паули, антисимметризовать ее относительно перестановки пространственных координат и спинов любых двух электронов. При таком виде волновой функции каждый электрон входит в состав одной из куперовских пар и в то же время обеспечивает, благодаря принципу Паули, ограничения на разрешенные состояния других электронов. Энергия основного состояния была найдена вариационным методом.

Основное состояние БКШ отличается от основного состояния нормального металла. Выше мы уже отмечали, что в результате взаимодействия, связывающего электроны в пары, часть электронов из состояний под поверхностью Ферми должна перейти в состояния над ней. Взаимодействие заключается в рассеянии электронов из занятого парного состояния $\{\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow\}$ в свободное $\{\vec{k}'\uparrow, -\vec{k}'\downarrow\}$. В результате такого рассеяния первое из этих состояний с энергией $2E(\vec{k}) < 2E_F$ освобождается, а состояние с энергией $2E(\vec{k}) > 2E_F$ будет занятым. Это означает, что кинетическая энергия системы электронов повысится, но если суммарная отрицательная потенциальная энергия притяжения, отсутствующая в нормальном металле, будет больше, чем повышение кинетической, то описанное перераспределение будет устойчивым (т. к. оно будет энергетически выгодным). Это и происходит при переходе в сверхпроводящее состояние.

Взаимодействие электронов через обмен фононом в квантовой механике определяется матричным элементом электрон-фононного взаимодействия $M_{\alpha-\phi}$ и разницей в энергиях между начальным и конечным состояниями

$$V = \frac{M_{\alpha-\phi}^2}{[E(\vec{k}) - E(\vec{k} + \vec{q})]^2 - (\hbar \omega_q)^2} \quad (11.33)$$

Полученное выражение обычно положительно, но в интервале энергий $|E(\vec{k}) - E(\vec{k} + \vec{q})| < \hbar \omega_q$ оно отрицательно, что и соответствует притяжению между электронами. Притяжение максимально, когда частота фонона равна максимальной, т. е. когда $\omega_q = \omega_{\max} = \omega_D$. Таким образом, наиболее эффективно притягиваются электроны, располагающиеся в слое толщиной $\sim \hbar \omega_D$ вблизи E_F .

В теории БКШ взаимодействие (11.33) заменяется более простым выражением

$$V = \begin{cases} V_0 & \text{при } |E(\vec{k}) - E(\vec{k}')| \leq \hbar \omega_D, \\ 0 & \text{при } |E(\vec{k}) - E(\vec{k}')| > \hbar \omega_D, \end{cases} \quad (11.34)$$

которое резко упрощает расчеты.

Энергетическая щель и критическая температура. Как показано в теории БКШ, энергия системы за счет электрон-фононного взаимодействия понижается на величину, равную

$$\frac{1}{2} N(E_F) \Delta^2(0),$$

где $N(E_F)$ — плотность состояний электронов на поверхности Ферми (без учета спина) для нормального металла, а $\Delta(0)$ — параметр, имеющий размерность энергии. Последний называют параметром энергетической щели, или просто энергетической щелью. Энергетическая щель при нулевой температуре в теории БКШ определяется выражением

$$\Delta(0) = 2 \hbar \omega_D \exp \left[- \frac{1}{V_0 \cdot N(E_F)} \right]. \quad (11.35)$$

Произведение $V_0 \cdot N(E_F)$ является безразмерным. Оно играет роль параметра связи, определяющего интенсивность взаимодействия электронов. Важно отметить, что формула (11.35) получена в приближении слабой связи $V_0 \cdot N(E_F) \ll 1$.

Таким образом, при $T=0$ К минимальной энергии в сверхпроводнике, т. е. основному состоянию, уже не соответствует полностью заполненная сфера Ферми. В теории БКШ вероятность заполнения парного состояния $\{\vec{k}\uparrow, -\vec{k}\downarrow\}$ при $T=0$ К для значений $E(\vec{k})$, близких к E_F , дается выражением

$$f = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{E(\vec{k}) - E_F}{[(E(\vec{k}) - E_F)^2 + \Delta(0)]^{1/2}} \right]. \quad (11.36)$$

На рис. 11.18 приведен график зависимости вероятности заполнения состояний от энергии при $T=0$ К для нормального ме-

талла и сверхпроводника. Область «размытия» распределения по энергии определяется параметром $\Delta(0)$. Для наиболее типичных значений температуры Дебая $\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} = 100$ К и $V_0 \cdot N(E_F) \approx 0,3$ $\Delta(0)$ составляет $4 \cdot 10^{-4}$ эВ, что по порядку величины совпадает с $k_B T_C$ для большинства низкотемпературных сверхпроводников.

Из детальных расчетов следует, что сверхпроводящее состояние возникает при критической температуре, определяемой соотношением

$$k_B T_C = 1,13 \hbar \omega_D \exp \left[- \frac{1}{V_0 \cdot N(E_F)} \right]. \quad (11.37)$$

Отсюда получается не зависящее от феноменологических параметров V_0 и $N(E_F)$ соотношение

$$\frac{2 \Delta(0)}{k_B T_C} = 3,52, \quad (11.38)$$

которое, как показывает опыт, хорошо выполняется для низкотемпературных сверхпроводников и хуже — для высокотемпературных.

Теория предсказывает также, что вблизи T_C энергетическая щель изменяется с температурой по закону

$$\Delta(T) = 1,74 \Delta(0) \left[1 - \frac{T}{T_C} \right]^{1/2}. \quad (11.39)$$

При $T = T_C$ щель исчезает.

В теории БКШ оценивается энергия, необходимая для создания в сверхпроводнике, находящемся в основном состоянии, двух неспаренных электронов с импульсами $\vec{k}\uparrow$ и $\vec{k}'\downarrow$. Эта минимальная энергия разрыва пары равна $2\Delta(0)$. Таким образом, можно сказать, что возбужденные состояния в сверхпроводнике, соответствующие неспаренным электронам, отделены от основного состояния щелью $2\Delta(0)$. Если куперовским парам каким-либо образом сообщается энергия $\geq 2\Delta(0)$, эти пары разрушаются.

Предположив, что сверхпроводимость связана с куперов-

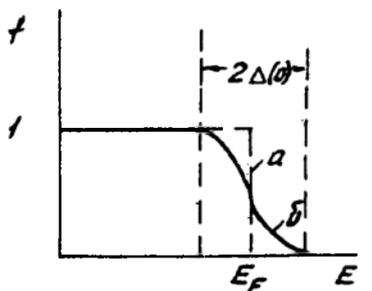


Рис. 11.18. а) Вероятность того, что в основном состоянии нормального металла одноэлектронное состояние с энергией E занято; б) вероятность того, что двухэлектронное состояние $\{k\uparrow, -k\downarrow\}$ заполнено. Это соответствует основному состоянию сверхпроводника. В обоих случаях $T = 0$ К

скими парами, Бардин, Купер и Шриффер сумели объяснить существование критической температуры, скачок теплоемкости при $T=T_c$ и зависимость $c(T)$ при $T < T_c$, квантование магнитного потока, существование критического тока и магнитного поля и многие другие свойства сверхпроводников. В рамках теории БКШ объясняется и то свойство, благодаря которому сверхпроводники получили свое название, т. е. отсутствие электрического сопротивления. Кстати, именно это свойство труднее всего поддается описанию.

В отличие от электронов, имеющих полуцелый спин, куперовская пара — это, по существу, новая частица, имеющая спин, равный нулю. Такие частицы подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна. Для них не существует запрета Паули. Бозе-частицы обладают замечательным свойством: они в сколь угодно большом количестве могут находиться в одном состоянии, причем, чем больше их оказывается в этом состоянии, тем труднее какой-либо из частиц выйти из данного состояния. Происходит так называемая бозе-конденсация. Что же означает требование, чтобы все куперовские пары находились в одном состоянии? Это значит, что все пары должны соответствовать друг другу по всем физическим параметрам. Рассмотрим на-

пример, импульс пары. Суммарный импульс пары $\{\vec{P}\uparrow, -\vec{P}\downarrow\}$ в отсутствие внешнего воздействия равен нулю. Это справедливо для каждой пары, и поэтому наше требование общей корреляции выполняется автоматически и, казалось бы, не означает ничего нового. Однако ситуация резко изменится, если поместить всю совокупность куперовских пар в электрическое поле. В поле куперовские пары будут ускоряться, т. е. получат результирующий импульс. Из-за взаимосвязи между парами этот импульс должен быть абсолютно одинаковым для всех пар. Наше требование запрещает любой куперовской паре обмениваться импульсом с решеткой, поскольку в этом случае пара перешла бы в другое состояние, что исключается. Конечно, электроны, образующие куперовскую пару за счет обмена виртуальным фононом, постоянно рассеивают друг друга, но, поскольку при этом их полный импульс сохраняется, ток не изменится. Это означает, что перенос заряда через решетку осуществляется без сопротивления.

В рамках теории БКШ объясняются также многие свойства высокотемпературных сверхпроводников. На спаривание электронов указывает квантование магнитного потока в высо-

котемпературных сверхпроводниках с квантом $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$, а

также джозефсоновские эксперименты. Достаточно легко объясняются эффект Мейсснера—Оксенфельда и существование критических значений тока и магнитного поля. На определен-

ное участие решетки в спаривании электронов указывает изотопический эффект. Труднее поддаются объяснению высокие значения критической температуры сверхпроводящего перехода.

Оценим максимально возможную T_C в теории БКШ. Это легко сделать, воспользовавшись формулой (11.37). Максимальная энергия фононов $\omega_{\max} = \omega_D$ определяется из характеристической температуры Дебая $\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$. Для различных металлов θ_D лежит в интервале от 100 до 500 К. Напомним, что формула (11.37) получена в приближении слабой связи: $g = V_0 \cdot N(E_F) \ll 1$. Если допустить, что $g = 0.3$, то для $\theta_D = 500$ К получим $T_C \approx 25$ К.

Эта оценка показывает, что для сверхпроводников с высокой температурой перехода используемое в теории БКШ приближение слабой связи непригодно. В работах Г. М. Элиашберга и ряда других физиков проведено обобщение теории БКШ на случай сильной связи: $g \approx 1$.

1. Предполагалось, что в электрон-электронное взаимодействие эффективный вклад дают не только фононы с дебаевской частотой, но и виртуальные фононы со всеми частотами. Интенсивность взаимодействия в этом случае становится зависящей от частоты фононов, т. е. $g = g(\omega)$.

Теория показала, что при этом температура сверхпроводящего перехода выражается приближенно формулой

$$T_C = \frac{\hbar \tilde{\omega}}{k_B} \cdot \exp \left[- \frac{1}{g(\tilde{\omega})} \right]. \quad (11.40)$$

Несмотря на то, что это выражение похоже на формулу (11.37), здесь имеются очень существенные отличия. В отличие от

(11.37), $\tilde{\omega}$ здесь не максимально возможная, т. е. дебаевская частота, а некоторая характерная для данного сверхпроводника частота, вычисление которой требует детального знания всего колебательного спектра. Кроме того, константа связи g теперь сильно зависит от частоты: $g(\tilde{\omega}) \sim \tilde{\omega}^2$.

Следствием этого является очень сильная зависимость T_C от структуры колебательного спектра. Из (11.40) следует также, что более высоких

T_C следует ожидать при меньших частотах $\tilde{\omega}$. Этот вывод прямо противоположен выводу теории со слабой связью, где T_C определялась только дебаевской частотой ω_D в предэкспоненциальном множителе и большими значениям ω_D соответствовали более высокие критические температуры.

Таким образом, усиление электрон-фононного взаимодейст-

вия приводит к повышению критической температуры. Теория с сильной связью ($g \approx 1$) хорошо описывает свойства таких сверхпроводников, как свинец ($T_C = 7,2$ К), ниобий ($T_C = 9,26$ К) и ряда других. Однако объяснить наблюдаемые в сверхпроводящих керамиках критические температуры ~ 100 К и более в рамках этой теории не просто. Дело в том, что «средняя» частота $\tilde{\omega}$, являющаяся характеристикой всего колебательного спектра твердого тела, входит в выражение для T_C так, что и при очень малых, и при очень больших $\tilde{\omega}$ температура перехода стремится к нулю. Предсказать же максимально возможную T_C из формулы (11.40) достаточно сложно, т. к. $g(\tilde{\omega})$ зависит от многих величин, характеризующих свойства конкретного сверхпроводника в нормальном состоянии, которые точно неизвестны.

Объяснить существование высоких T_C можно, если допустить, что существуют какие-либо другие механизмы спаривания электронов, кроме фононного. Эти взаимодействия должны быть более сильными, чем взаимодействие через колеблющуюся кристаллическую решетку. На момент написания этой книги не сложилось единого мнения о том, какие это механизмы. На решение этой проблемы направлены сегодня усилия многих ученых.

ГЛАВА 12.

• ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

12.1. ВИДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СВЕТА С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Оптические свойства твердых тел, или, точнее говоря, физические процессы, протекающие в кристаллах при их взаимодействии с электромагнитным излучением в оптическом диапазоне длин волн, весьма разнообразны. Взаимодействие света с твердым телом можно разделить на два типа: взаимодействие с сохранением энергии кванта света и взаимодействие с превращением энергии кванта.

К первому типу взаимодействия относят пропускание, отражение, рассеяние света, вращение плоскости поляризации и т. п. Сохранение энергии кванта (фотона) означает, что при взаимодействии с твердым телом отсутствует эффект передачи энергии.

Во взаимодействиях второго типа энергия фотона передается твердому телу, в результате чего могут генерироваться различные квазичастицы. Эти взаимодействия условно можно раз-

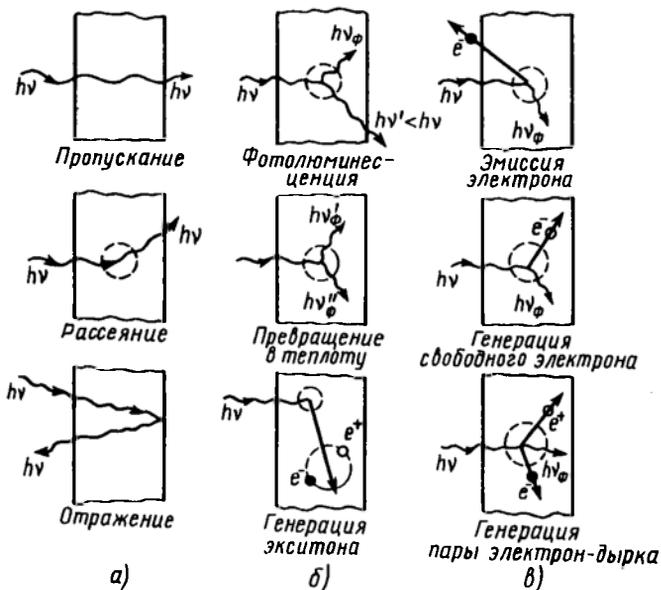


Рис. 12.1. Взаимодействие света с твердым телом: *а* — процессы с сохранением энергии кванта, *б* и *в* — процессы с передачей энергии кванта твердому телу (*б* — неэлектрические, *в* — электрические)

делить на две группы: неэлектрические (А) и электрические (В).

Группу А составляют явления, в которых в результате взаимодействия фотонов с твердым телом рождаются квазичастицы, не имеющие электрического заряда — фононы, экситоны, другие фотоны.

В группу В входят явления, получившие название фотоэлектрических. В них энергия фотонов поглощается твердым телом и при этом генерируются свободные электроны, дырки или пары электрон-дырка, наблюдается фотоэлектронная эмиссия, возникают различные поверхностные и объемные явления с участием заряженных частиц и т. п. Различные виды взаимодействия света с твердым телом схематически изображены на рис. 12.1.

Взаимодействия с сохранением энергии кванта, т. е. без поглощения света, представляют собой предмет изучения классической оптики. Ниже будут рассмотрены некоторые процессы, относящиеся ко второй группе. Из рис. 12.1 видно, что во всех явлениях этой группы имеет место поглощение света. На вопросах поглощения света мы остановимся подробнее.

12.2. ОПТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

В предыдущей главе для описания свойств диэлектриков в переменных электрических полях была введена комплексная диэлектрическая проницаемость

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''.$$

Аналогично, для описания оптических свойств твердых тел вводятся комплексный показатель преломления

$$n^* = n - ik. \quad (12.1)$$

Комплексные величины ϵ^* и n^* характеризуют взаимодействия электромагнитной волны с веществом, в котором световая энергия частично поглощается.

Из уравнений Максвелла следует, что распространяющаяся в веществе с показателем преломления n^* в направлении x электромагнитная волна описывается выражением

$$E_x = E_0 \exp \left[i \omega \left(t - \frac{n^* x}{c} \right) \right]. \quad (12.2)$$

где E_x — компонента вектора напряженности электрического поля в направлении x . С учетом (12.1) перепишем (12.2) в виде

$$E_x = E_0 \exp \left(- \frac{\omega \kappa x}{c} \right) \exp \left[i \omega \left(t - \frac{n x}{c} \right) \right]. \quad (12.3)$$

Выражение (12.3) описывает волну с частотой ω , распространяющуюся со скоростью $\frac{c}{n}$ и затухающую по закону $\exp(-\omega \kappa x/c)$. Коэффициент κ представляет собой мнимую часть комплексного коэффициента преломления и характеризует поглощение в веществе. Этот коэффициент называют *коэффициентом экстинкции*. Из (12.3) видно также, что n есть не что иное, как обычный *показатель преломления* света в кристалле. На практике обычно измеряют интенсивность света I , которая пропорциональна квадрату напряженности электрического (или магнитного) поля в электромагнитной волне. Из (12.3) следует, что интенсивность световой волны, распространяющейся в кристалле, уменьшается с глубиной проникновения x по закону

$$I(x) \sim \exp \left(- \frac{2 \omega \kappa x}{c} \right) = \exp(-\alpha x), \quad (12.4)$$

где

$$\alpha = \frac{2 \omega \kappa}{c} = \frac{4 \pi \kappa}{\lambda}. \quad (12.5)$$

В (12.5) λ — длина волны в вакууме. Величину α называют *коэффициентом поглощения*. Экспоненциальный характер ос-

лабления света в твердом теле позволяет интерпретировать коэффициент α как вероятность поглощения фотона в образце единичной толщины. В соответствии с этим величину α^{-1} можно рассматривать как *среднюю длину свободного пробега фотона* в веществе. Ясно, что коэффициент поглощения α имеет размерность обратной длины. Его выражают обычно в м^{-1} .

Часть световой энергии, падающей на твердое тело, отражается от поверхности кристалла. Коэффициент R , представляющий собой долю отраженного от твердого тела света и определяемый соотношением

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (12.6)$$

называют *коэффициентом отражения*. Здесь I_R и I_0 — интенсивности отраженной и падающей световых волн соответственно. Коэффициент отражения является величиной безразмерной. Часто его выражают в процентах.

Обозначим I_T интенсивность света, прошедшего через образец. Коэффициент T , характеризующий долю прошедшего света и определяемый выражением

$$T = \frac{I_T}{I_0}, \quad (12.7)$$

называют *коэффициентом пропускания*. Как и коэффициент отражения, он является безразмерной величиной.

Все оптические коэффициенты являются функциями длины волны падающего излучения. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны падающего света $\alpha(\lambda)$ или от энергии $\alpha(h\nu)$ называют *спектром поглощения* вещества. Зависимость $R(\lambda)$ или $R(h\nu)$ называют *спектром отражения*.

12.3. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КРИСТАЛЛАМИ

При поглощении света твердыми телами энергия фотонов превращается в другие виды энергии. Она может идти на изменение энергетического состояния свободных или связанных с атомами электронов, а также на изменение колебательной энергии атомов. Поглощение обусловлено, в основном, действием следующих механизмов:

1) межзонных электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости. Связанное с этим механизмом поглощение получило название *собственного, или фундаментального*;

2) переходов, связанных с участием экситонных состояний (*экситонное поглощение*);

3) переходов электронов или дырок внутри соответствующих разрешенных зон, т. е. переходов, связанных с наличием свободных носителей заряда. Данное поглощение называют *поглощением свободными носителями заряда*;

4) переходов с участием примесных состояний (*примесное поглощение*);

5) поглощением энергии световой волны колебаниями кристаллической решетки (*решеточное, или фононное поглощение*).

Выше было отмечено, что коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ имеет смысл вероятности поглощения фотона с длиной волны λ на единичной длине образца. Если в кристалле действуют несколько механизмов поглощения и они независимы друг от друга, то полная вероятность поглощения выражается соотношением

$$\alpha(\lambda) = \sum_i \alpha_i(\lambda). \quad (12.8)$$

Таким образом, полный спектр поглощения твердого тела складывается из спектров поглощения, связанных с действием различных механизмов. В разных спектральных интервалах преобладают те или иные механизмы поглощения.

Ясно, что при взаимодействии света с электронами твердого тела должны выполняться законы сохранения энергии и импульса. Требование выполнения этих законов приводит к тому, что почти во всех механизмах поглощения света, связанных с различными электронными (или дырочными) переходами, принимают участие фононы. Это происходит потому, что значительное изменение импульса электронов в некоторых переходах не может быть обусловлено малыми импульсами фотонов, поглощенных при этих переходах. Это изменение импульса достигается за счет участия в процессе поглощения фононов, которые могут иметь достаточно большой импульс.

Рассмотрим более подробно различные механизмы поглощения света на примере полупроводников.

Собственное поглощение. Оно связано с переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Выше уже отмечалось, что в идеальном полупроводнике при $T=0$ К валентная зона заполнена электронами полностью, так что переходы электронов в этой же зоне невозможны. Единственно возможным процессом здесь является поглощение фотона с энергией, достаточной для переброса электронов через запрещенную зону. В результате этого в зоне проводимости появляется свободный электрон, а в валентной зоне — дырка. Если к кристаллу приложить электрическое поле, то образовавшиеся в результате поглощения света свободные носители заряда приходят в движение, т. е. возникает фотопроводимость. Таким образом, для фотонов с энергией $h\nu < E_g$ полупроводник прозрачен (т. е. фотоны не поглощаются). В области малых длин волн (т. е. больших $h\nu$) имеет место сплошной спектр интенсивного поглощения, ограниченный более или менее крутым *краем поглощения* при $h\nu < E_g$. Для большинства полупроводников этот край находится в инфракрасной области спектра. В зави-

симости от структуры энергетических зон межзонаное поглощение может быть связано с *прямыми* или *непрямыми* оптическими переходами.

При обсуждении эффекта Ганна мы уже отмечали, что структура энергетических зон в полупроводниках может быть весьма сложной.

Рассмотрим в качестве примера зонные структуры, изображенные на рис. 12.2.

На рис. 12.2, а показана структура, для которой минимум энергии в зоне проводимости, характеризуемый волновым вектором \vec{k}_{\min} , и максимум энергии в валентной зоне, определяемый волновым вектором \vec{k}_{\max} , расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна (в точке $\vec{k}=0$), т. е. $\vec{k}_{\min}=\vec{k}_{\max}$. Такое построение зон имеет антимонид индия. В большинстве полупроводников экстремумы валентной зоны и зоны проводимости расположены при различных значениях волнового вектора \vec{k} , т. е. $\vec{k}_{\min} \neq \vec{k}_{\max}$ (рис. 12.2, б). Подобная зонная структура имеет место в германии, кремнии, арсениде галлия и других полупроводниках.

Пусть границы энергетических зон в k -пространстве соответствуют рис. 12,2, а. В этом случае переходы электронов через запрещенную зону происходят прежде всего между энергетическими состояниями, соответствующими экстремумам разрешенных зон, т. е. при значениях волнового вектора \vec{k} или квазиимпульса \vec{P} , близких к нулю. Для переходов должно выполняться квантово-механическое правило отбора:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{k}_\phi, \quad (12.9)$$

где \vec{k} и \vec{k}' — волновые векторы электрона в начальном и конечном состояниях; \vec{k}_ϕ — волновой вектор фотона. Поскольку для излучения с длиной волны порядка 1 мкм или больше значение \vec{k}_ϕ весьма мало по сравнению с \vec{k} , правило отбора принимает вид

$$\vec{k}' = \vec{k} \quad (12.10)$$

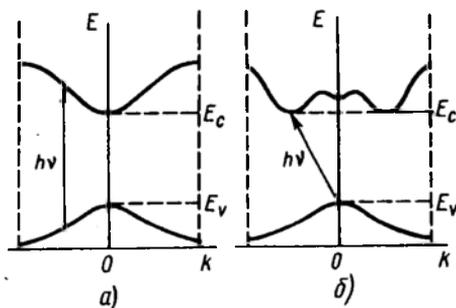


Рис. 12.2. Прямые и непрямые оптические переходы

или

$$\vec{P}' = \vec{P}. \quad (12.11)$$

Эти соотношения показывают, что электроны с определенным волновым вектором в процессе взаимодействия с фотонами переходят в состояния, расположенные в более высокой зоне, и при этом волновой вектор (или квазиимпульс) сохраняется. Такие переходы получили название *прямых* или *вертикальных*. Для полупроводника, имеющего энергетические зоны, подобные изображенным на рис. 12.2, а, поглощение должно быть сильным при $h\nu > E_g$ и достаточно резко спадать при $h\nu < E_g$.

Расчеты показывают, что для прямых разрешенных переходов зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов имеет вид

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (12.12)$$

где A — некоторый коэффициент. Это соотношение выполняется в ограниченной области изменения $(h\nu - E_g)$. Зависимость α^2 от $h\nu$ в некотором интервале $h\nu$ является линейной (рис. 12.3). По точке пересечения прямой $\alpha^2(h\nu)$ с осью $h\nu$ можно определить ширину запрещенной зоны E_g для прямых переходов.

Из формулы (12.12) видно, что в случае прямых переходов не должно быть поглощения фотонов с энергией меньше E_g . Поэтому край собственного поглощения должен быть очень резким. Действительно, это имеет место, например, у очень чистых монокристаллов антимида индия.

В полупроводниках, имеющих сложные энергетические зоны (рис. 12.2, б), возможны не только прямые переходы, но и пе-

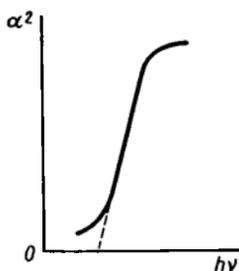


Рис. 12.3. Зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона при прямых переходах

реходы, для которых $\vec{k}' - \vec{k} \neq 0$. Они получили название *непрямых переходов*. В случае непрямых переходов требуется участие фононов, обеспечивающих сохранение квазиимпульса при изменении волнового вектора электрона. В процессе оптического поглощения фононы могут поглощаться или испускаться. Правило отбора в этом случае имеет вид

$$\vec{k}' - \vec{k} = \pm \vec{q}. \quad (12.13)$$

Энергия фотона, необходимая для перевода электрона через запрещенную зону, составляет $h\nu \geq E_g + E_\phi$ при испускании фонона с энергией E_ϕ и

$h\nu \geq E_g - E_\phi$ при поглощении фонона.

Вероятность не прямых переходов значительно меньше вероятности прямых переходов, поскольку в них участвует большее число частиц (электрон, фотон, фонон). Поэтому поглощение, обусловленное непрямыми переходами, является более слабым, чем поглощение, связанное с прямыми переходами.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения для не прямых переходов определяется выражением

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g \pm E_\phi)^2. \quad (12.14)$$

где B — некоторый коэффициент, в который в качестве множителя входит функция распределения фононов:

$$N_\phi = \frac{1}{\frac{E_\phi}{e^{\frac{\kappa_B T}{E_\phi}} - 1}}. \quad (12.15)$$

Если процесс происходит с поглощением фонона, то (12.14) с учетом (12.15) приобретает вид

$$\alpha(h\nu) = \frac{c(h\nu - E_g + E_\phi)^2}{\frac{E_\phi}{e^{\frac{\kappa_B T}{E_\phi}} - 1}} \quad (12.16)$$

для $h\nu > E_g - E_\phi$. Коэффициент поглощения в случае испускания фонона

$$\alpha(h\nu) = \frac{c(h\nu - E_g - E_\phi)^2}{\frac{E_\phi}{1 - e^{-\frac{\kappa_B T}{E_\phi}}}} \quad (12.17)$$

(для $h\nu > E_g + E_\phi$), поскольку вероятность испускания фонона пропорциональна $N_\phi + 1$.

Экситонное поглощение. До сих пор мы рассматривали поглощение света, приводящее к образованию свободных электронов и дырок. Однако возможен и другой механизм поглощения, при котором электрон валентной зоны переводится в возбужденное состояние, но остается связанным с образовавшейся дыркой в водородополобном состоянии. Энергия образования такого возбужденного состояния, называемого *экситоном*, меньше ширины запрещенной зоны, поскольку последняя есть не что иное как минимальная энергия, требуемая для создания разделенной пары. Экситон может перемещаться в кристалле, но фотопроводимость при этом не возникает, так как электрон и дырка движутся вместе. Экситоны могут достаточно легко возникать в диэлектриках, так как в них кулоновское притяжение электрона и дырки значительно. В полупроводниках это

притяжение мало и поэтому энергия связи экситона также мала. Вследствие этого экситонные орбиты охватывают несколько элементарных ячеек кристалла (радиус орбиты ~ 15 нм). В металлах экситонное поглощение очень маловероятно.

Экситонные состояния приводят к поглощению на длинноволновой стороне края поглощения. Экситонным линиям поглощения соответствуют значения энергии фотонов

$$h\nu = E_g - \frac{E_{ex}}{m^2}, \quad m=1, 2, 3, \dots, \quad (12.18)$$

где E_{ex} — энергия связи экситона.

Поглощение свободными носителями. Поглощение фотонов может быть связано с переходами электронов (или дырок) с уровня на уровень в пределах одной и той же разрешенной зоны (рис. 12.4). Поглощение, связанное с этим процессом, наблюдается за краем собственного поглощения при достаточно больших концентрациях носителей заряда в полупроводниках. Оно плавно возрастает с длиной волны вплоть до очень больших длин волн (~ 100 мкм). Коэффициент поглощения для данной длины волны в этом случае пропорционален концентрации основных носителей заряда. Такое поглощение получило название *неселективного*.

Рассматриваемые внутрizonные переходы происходят с нарушением правил отбора. Они осуществляются, либо когда наряду с поглощением фотона происходит поглощение или испускание фонона, либо когда имеется рассеяние носителей на ионизованных примесях. Это обусловлено законом сохранения импульса. Расчеты показывают, что коэффициент поглощения свободными носителями заряда определяется проводимостью вещества:

$$\alpha = \frac{\sigma}{c \epsilon_0 n}. \quad (12.19)$$

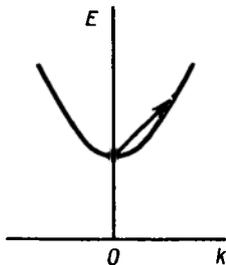


Рис. 12.4. Переход свободного электрона в пределах зоны проводимости

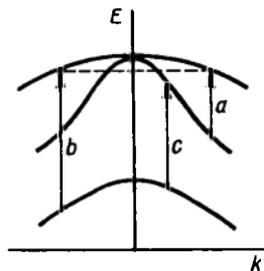


Рис. 12.5. Структура валентных подзон и внутрizonные переходы

Здесь c — скорость света в вакууме; n — показатель преломления среды.

Проводимость вещества зависит от времени релаксации τ , которое определяется механизмом рассеяния. Таким образом, на коэффициент поглощения свободными носителями заряда оказывают влияние механизмы рассеяния. Действительно, в полупроводниках рассеяние акустическими фононами приводит к поглощению, меняющемуся как $\lambda^{1,5}$, рассеяние на оптических фононах дает зависимость $\lambda^{2,5}$, а рассеяние ионизованными примесями — $\lambda^{3,5}$. Если в веществе имеют место все три типа рассеяния, то коэффициент поглощения свободными носителями равен сумме трех членов:

$$\alpha(\lambda) = A\lambda^{1,5} + B\lambda^{2,5} + C\lambda^{3,5}, \quad (12.20)$$

где A, B, C — константы.

Кроме неселективного может наблюдаться также и *селективное* поглощение свободными носителями. Оно приводит к возникновению сравнительно узких полос поглощения.

Валентная зона большинства полупроводников состоит из трех подзон, разделенных за счет спин-орбитального взаимодействия (рис. 12.5). Поэтому в полупроводниках, где вершина валентной зоны занята дырками, возможны три типа переходов, связанных с поглощением фотонов. На рис. 12.5 они изображены стрелками a, b, c . Для таких прямых переходов выполняются правила отбора.

Примесное поглощение наблюдается в полупроводниках и диэлектриках, содержащих примесные атомы. В этом случае поглощение света связано с возбуждением примесных центров или с их ионизацией. Например, в материале n -типа электроны с донорных уровней могут быть возбуждены в зону проводимости. Если доноры (или акцепторы) вносят в запрещенную зону мелкие уровни, то наблюдать примесное поглощение можно лишь при достаточно низких температурах. Действительно, в области высоких температур все эти уровни ионизованы за счет термического возбуждения. Так как энергия ионизации примесных уровней меньше, чем энергия, требуемая для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости, то полосы примесного поглощения лежат за краем собственного поглощения.

Решеточное поглощение наблюдают в ионных кристаллах или в кристаллах, в которых связь между атомами в какой-то степени является ионной (например, в бинарных полупроводниках InSb , GaAs и т. д.). Такие кристаллы можно рассматривать как набор электрических диполей. Эти диполи могут поглощать энергию электромагнитного (светового) излучения. Наиболее сильным поглощение будет тогда, когда частота излучения равна частоте собственных колебаний диполей. Поглоще-

ние света, связанное с возбуждением колебаний кристаллической решетки, называют решеточным. Решеточное поглощение наблюдают в далекой инфракрасной области спектра.

Закон сохранения квазиимпульса требует участия фононов в решеточном поглощении. Действительно, поглощаются могут только такие фотоны, импульс которых равен квазиимпульсу фононов. Импульс фотона $\frac{h}{\lambda}$ пренебрежимо мал по сравнению с квазиимпульсом фонона, который может достигать значения $\frac{h}{a}$. Закон сохранения квазиимпульса выполняется только в случае, если испущены два или более фонона. Все это приводит к весьма сложной структуре спектра решеточного поглощения.

Поглощение света кристаллами определяет окраску последних. Например, многие диэлектрики при комнатной температуре оптически прозрачны. Эта прозрачность обусловлена отсутствием в них электронных или колебательных переходов в видимой области спектра. Видимая область простирается от 740 до 360 нм, что соответствует интервалу энергий от 1,7 до 3,5 эВ. Этой энергии излучения недостаточно для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости (если ширина запрещенной зоны больше 3,5 эВ). Так, например, чистые кристаллы алмаза, имеющие ширину запрещенной зоны 5,2 эВ, являются прозрачными. Однако если в алмаз ввести примеси или дефекты, он становится окрашенным. То же самое можно сказать и о корунде Al_2O_3 , у которого ширина запрещенной зоны 7 эВ. Так, например, Al_2O_3 , содержащий около 0,5 % примеси Cr^{3+} (рубин), становится окрашенным. Его окраска связана с поглощением света примесью хрома. Окраска щелочно-галогидных кристаллов, как отмечалось выше, может быть обусловлена поглощением, связанным с F -центрами.

Изучение спектров поглощения дает обширную информацию о структуре энергетических зон твердых тел, примесных и дефектных состояниях, колебаниях решетки.

12.4. РЕКОМБИНАЦИОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Излучение света твердыми телами, находящимися в возбужденном состоянии, обнаружено уже давно. Так, в 1907 г. Раунд наблюдал испускание света карбидом кремния, обусловленное рекомбинацией электронов и дырок. Свечение в точке контакта металлического острия с кристаллом карбида кремния обнаружил советский физик О. В. Лосев (1923) при исследовании свойств кристаллических детекторов.

Свечение твердых тел можно получить, если возбуждать их

различными методами. Некоторые процессы генерации света кристаллами схематически изображены на рис. 12.6. Эти процессы можно разделить на *тепловые* и *нетепловые*. Последние получили название процессов *люминесценции*.

Процесс теплового излучения можно рассматривать как обратный процессу решеточного поглощения света.

Определение люминесценции, данное С. И. Вавиловым, позволяет отделить ее от теплового излучения твердого тела и других видов излучения, таких, как тормозное излучение, излучение Вавилова — Черенкова и т. д. Согласно Вавилову, люминесценция представляет собой избыток над тепловым излучением тела в том случае, когда избыточное излучение обладает конечной длительностью, значительно превышающей период световых колебаний. В отличие от других видов неравновесного излучения, длительность которых примерно равна периоду световых колебаний (10^{-15} с), люминесценция характеризуется тем, что акты поглощения и излучения света разделены достаточно большим промежутком времени. Это означает, что между возбуждением твердого тела и излучением света происходят другие процессы, которые приводят к продолжительному существованию свечения после прекращения возбуждения.

Перевести вещество в возбужденное состояние можно различными способами. В соответствии с этим люминесценцию делят на *фото-, катодо-, рентгено-, радио-, электро- и триболюминесценцию*. При фотолюминесценции излучение света возникает за счет поглощаемой энергии света. Катодолюминесценция — это свечение, вызванное бомбардировкой твердого тела электронами. Облучение вещества рентгеновским излучением приводит к рентгенолюминесценции, а γ -излучением — к радиоэлектронами. Облучение вещества рентгеновским излучением при воздействии электрического поля, а триболюминесценция — при механических воздействиях.

В возбужденном полупроводнике имеются неравновесные носители заряда — электроны и дырки. К излучению света приводит их рекомбинация. Рассмотрим механизмы излучательной рекомбинации более подробно.

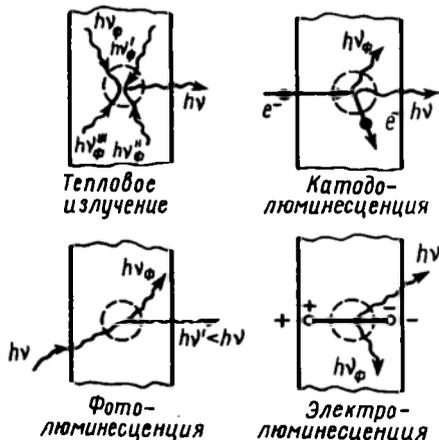


Рис. 12.6. Процессы генерации света в твердых телах

Межзонное рекомбинационное излучение. Выше отмечалось, что поглощение света полупроводником может привести к образованию электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. Если межзонный переход является прямым, то волновые

векторы этих носителей заряда одинаковы: $\vec{k}' = \vec{k}$. Образовавшиеся свободные носители заряда участвуют в процессах рассеяния, в результате чего за время релаксации (10^{-10} — 10^{-12} с) электрон опускается на дно зоны проводимости, а дырка поднимается к потолку валентной зоны. При их рекомбинации генерируется фотон, т. е. возникает излучение света. Переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону могут быть прямыми и непрямыми (так же как переходы при поглощении света). Прямой излучательный переход изображен на рис. 12.7.

В. Ван Русбрук и У. Шокли получили при термодинамическом равновесии для скорости рекомбинации r , представляющей собой количество пар электрон-дырка, рекомбинировавших за 1 с в 1 м³, выражение

$$r = \frac{8\pi\kappa_B^3 T}{c^2 h^2} \int_0^\infty \frac{\alpha n^2 U dU}{e^U - 1}, \quad (12.21)$$

где $U = \frac{h\nu}{\kappa_B T}$

Это выражение может быть использовано для нахождения формы спектра рекомбинационного излучения при данной температуре, если известна зависимость $\alpha(h\nu)$. Выше отмечалось, что для прямых переходов коэффициент поглощения α увеличивается пропорционально $(h\nu - E_g)^{1/2}$, откуда следует, что спектр излучения должен обрываться со стороны низких энергий при $h\nu = E_g$. В целом зависимость интенсивности излучения от $h\nu$ представляет собой кривую с максимумом. Появление высокоэнергетического «хвоста» связано с излучением, возникающим при переходах из более высоких состояний в зоне про-

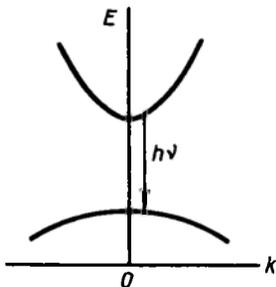


Рис. 12.7. Прямые излучательные переходы «зона проводимости — валентная зона»

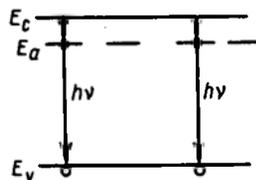


Рис. 12.8. Излучательные переходы между зоной и примесными состояниями

водимости — они заполняются при увеличении энергии возбуждения или температуры.

В полупроводниках со сложным строением энергетических зон возможны не прямые переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону, сопровождающиеся излучением фотона. В этом случае рекомбинация свободного электрона и дырки идет с участием фонона, что обеспечивает сохранение квазиимпульса. Наиболее вероятно излучение фонона. Если в полупроводнике протекают как прямые, так и не прямые процессы межзонной рекомбинации, то в спектре излучения наблюдаются две полосы люминесценции.

Рекомбинация через локализованные центры. В запрещенной зоне реальных полупроводников имеется большое количество локализованных состояний, связанных с атомами примесей, дефектами структуры, нарушением периодичности структуры на поверхности и т. д. Эти локализованные состояния играют важную роль в процессах люминесценции.

Переходы электронов из зоны проводимости на уровни мелких доноров (или дырок из валентной зоны на уровни мелких акцепторов), приводящие к нейтрализации последних, могут быть излучательными. При этом следует ожидать появления свечения в далекой инфракрасной области спектра. Однако расчеты показывают, что при таких переходах более вероятно излучение фонона, а не фотона, т. е. процесс рекомбинации является безызлучательным. Излучательная рекомбинация возникает обычно так, как показано на рис. 12.8. Сначала электрон из зоны проводимости захватывается локальным уровнем, расположенным немного ниже E_c , а затем осуществляется рекомбинация этого локализованного электрона и дырки валентной зоны, которая сопровождается излучением фотона. Электрон может также совершить излучательный переход из зоны проводимости на акцепторный уровень, а затем рекомбинировать с дыркой.

Изучение спектров люминесценции, связанных с различными примесями и дефектами, позволяет получать информацию об этих нарушениях структуры.

Экситонная рекомбинация. Выше отмечалось, что при поглощении света в полупроводниках могут возникать связанные кулоновским притяжением пары электрон-дырка, т. е. экситоны. Если эта пара аннигилирует, то излучается фотон. Энергия излучения

$$h\nu = E_g - E_{ex}. \quad (12.22)$$

Так как экситон может иметь возбужденные состояния, то излучение, обусловленное экситонной рекомбинацией, может состоять из серии узких линий, связанных с переходами из возбужденных состояний.

12.5. СПОНТАННОЕ И ИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ЛАЗЕРЫ

Переход квантовой системы из возбужденного состояния в основное может быть осуществлен как самопроизвольно, так и под влиянием внешних воздействий. В первом случае переход называют *спонтанным*, во втором — *индуцированным* (или *вынужденным*). Вынужденные переходы могут происходить, например, под действием фотонов, энергия которых $h\nu = E_2 - E_1$ (здесь E_2 — энергия возбужденного состояния, E_1 — энергия основного состояния). Как спонтанные, так и индуцированные переходы могут быть излучательными. Излучение, возникающее при спонтанных переходах, называют *спонтанным*, а при вынужденных — *индуцированным* (или вынужденным).

Спонтанные переходы в различных частях системы осуществляются одновременно и независимо, поэтому фазы излучаемых при этих переходах фотонов не связаны между собой. Кроме того, направление распространения излучаемого фотона и его поляризация тоже носят случайный характер. Таким образом, спонтанное излучение является некогерентным.

Индуцированное излучение, наоборот, обладает такими же характеристиками, что и вынуждающее излучение. Индуцированные фотоны имеют ту же частоту, направление распространения, фазу и поляризацию, что и фотоны, вызвавшие вынужденные переходы.

На явлении индуцированного излучения электромагнитных волн возбужденными квантовыми системами основана работа оптических квантовых генераторов (*лазеров*). Принцип работы лазера можно понять, рассматривая квантовые переходы между двумя энергетическими уровнями E_2 и E_1 ($E_2 > E_1$).

В состоянии термодинамического равновесия вероятность заполнения какого-либо энергетического уровня уменьшается с увеличением его энергии. Таким образом, в квантовой системе число частиц n_2 , находящихся в состоянии E_2 меньше, чем число частиц n_1 , находящихся в состоянии E_1 . Другими словами, населенность верхнего уровня меньше, чем населенность нижнего. Кроме спонтанного и индуцированного излучения в такой системе может также происходить и поглощение электромагнитной энергии. Фотоны с энергией $h\nu = E_2 - E_1$ поглощаются, а частицы с уровня E_1 переходят на уровень E_2 . Так как $n_1 > n_2$, поглощение является доминирующим. Индуцированные переходы $E_2 \rightarrow E_1$ в этом случае лишь уменьшают коэффициент поглощения.

Ситуация, однако, изменится, если в системе создать условия, при которых $n_2 > n_1$. О таком состоянии говорят как о состоянии с *инверсной населенностью*. В этом случае процесс испускания индуцированного излучения доминирует над процессом поглощения до тех пор, пока населенность верхнего уровня

не сравняется с населенностью нижнего. Таким образом, в среде с инверсной населенностью можно получить *усиление света*. Основная проблема состоит в том, как создать инверсную населенность. Одно из остроумных решений этой системы состоит в использовании трехуровневой системы.

На рис. 12.9 изображена трехуровневая система. Если на данную систему действует излучение с частотой $\nu = \frac{E_2 - E_0}{h}$, то она переходит в возбужденное состояние. Кванты света поглощаются, а частицы переходят из состояния с энергией E_0 в состояние с энергией E_2 . Такое заселение уровня E_2 получило название *оптической накачки*. Инверсия населенности здесь может быть получена либо между уровнями E_2 и E_1 (т. е. $n_2 > n_1$), либо между уровнями E_1 и E_0 ($n_1 > n_0$). В первом случае усиление возникает на переходе $E_2 \rightarrow E_1$, во втором — на переходе $E_1 \rightarrow E_0$. Ясно, что для создания инверсной населенности между уровнями E_2 и E_1 необходимо, чтобы уровень E_2 за счет переходов $E_2 \rightarrow E_1$ опустошался медленнее, чем уровень E_1 за счет переходов $E_1 \rightarrow E_0$. Тогда в состоянии E_2 будет накапливаться больше частиц, чем в состоянии E_1 . Однако для осуществления этого процесса необходимо также, чтобы вероятность перехода $E_2 \rightarrow E_0$ была достаточно мала.

По трехуровневой схеме работают твердотельные лазеры на кристаллах рубина. Рубин — это кристалл корунда Al_2O_3 с примесью ионов хрома Cr^{3+} . Инверсная населенность и индуцированные переходы осуществляются здесь между уровнями хрома.

В полупроводниковых лазерах наиболее распространенным методом создания инверсной населенности является *инжекция* неравновесных носителей заряда через p - n -переходы. Электронно-дырочный переход (p - n) — это переходная область, с одной стороны которой полупроводник имеет дырочную (p) проводимость, а с другой — электронную (n). Необходимо отметить, что речь идет об одном образце, а не о контакте между двумя образцами p - и n -типа.

При образовании p - n -перехода электроны из n -областей диффундируют в p -область, а дырки из p -области — в n -область. В результате этого в p -области вблизи p - n -перехода образуется отрицательный объемный заряд, а в области n -типа — положительный заряд. Таким образом возникает электрическое поле p - n -перехода, которое препятствует дальнейшей диффузии носителей. Объемные заряды приводят к смещению энергетических зон. Результирующая энергетическая диаграмма p - n -

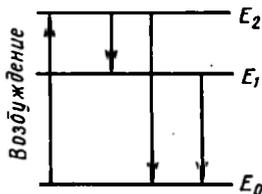


Рис. 12.9. Трехуровневая схема переходов

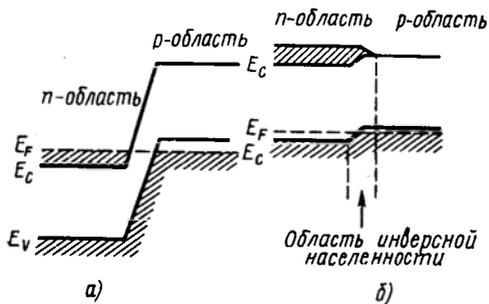


Рис. 12.10. Энергетическая диаграмма вырожденного p - n -перехода

ские уровни, занятые электронами, заштрихованы.

Если к p — n -переходу приложить внешнее напряжение в прямом направлении, т. е. напряжение, создающее поле, противоположное полю p — n -перехода, то потенциальный барьер между p - и n -областями уменьшится. Если внешнее поле достаточно велико, энергетическая диаграмма p — n -перехода принимает вид, изображенный на рис. 12.10, б. При этом электроны из n -области могут переходить в p -область, т. е. в p -область инжектируются носители заряда, которые являются неосновными. Таким образом, вблизи p — n -перехода создается инверсная населенность. Инжектированные электроны рекомбинируют с дырками валентной зоны. При этом излучаются фотоны с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны. Естественно, что через p — n -переход в n -область переходят дырки из p -области. Они рекомбинируют с электронами в n -области. В зависимости от относительной концентрации примеси, подвижности и времени жизни неосновных носителей доминирует тот или иной процесс.

Излучение, возникающее при переходах с верхних уровней на нижние, является спонтанным. В среде с инверсной населенностью это спонтанное излучение индуцирует дополнительные переходы. Для того, чтобы создать квантовый генератор, в среде с инверсной населенностью необходимо обеспечить условия автоколебательного режима. Такой режим достигается за счет помещения активной среды, т. е. вещества, в котором создается инверсная населенность, в резонатор, выполняющий роль положительной обратной связи. Резонатор обеспечивает также пространственную и временную когерентность излучения. Простейший резонатор представляет собой два плоскопараллельных зеркала, одно из которых является полупрозрачным. В рубиновом лазере резонатором служат отполированные торцы рубинового стержня, покрытые тонким слоем металла. в полупроводниковом инжекционном лазере на арсениде гал-

ля — это тщательно полированные боковые грани, перпендикулярные плоскости p — n -перехода.

При спонтанных переходах фотоны излучаются равновероятно во всех направлениях. Однако те фотоны, которые распространяются в направлении, перпендикулярном плоскости зеркал, отражаются от них и снова направляются в среду с инверсной населенностью. Выполняя роль индуцирующего излучения, они вызывают вынужденные переходы, затем повторно отражаются от зеркал и т. д. При каждом проходе излучения через вещество интенсивность излучения нарастает. Часть световой энергии выходит через частично прозрачное зеркало, образуя когерентный световой поток. Резонатор «выбирает» из всех излученных фотонов только те, которые имеют определенные частоты и направление распространения. Излучение имеет только такие частоты, при которых между зеркалами укладывается целое число полуволн.

К созданию оптических квантовых генераторов привели фундаментальные исследования, выполненные примерно одновременно в СССР и США. Заслуги в этой области советских физиков Н. Г. Басова и А. М. Прохорова, а также американского физика Ч. Таунса отмечены Нобелевской премией.

ГЛАВА 13

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В последние годы исключительно интенсивно развивается физика некристаллических веществ, к которым относятся жидкие металлы и полупроводники, стекло, аморфные металлические сплавы и т. д. Основной отличительной чертой кристалла является то, что атомы или молекулы, составляющие его, образуют упорядоченную структуру, обладающую периодичностью с дальним порядком. Из-за математических упрощений, связанных с этой периодичностью, физические явления в кристаллических твердых телах были хорошо поняты сразу после создания квантовой механики.

подавляющее большинство окружающих нас веществ представляет собой *неупорядоченные системы*, в которых отсутствует дальний порядок, но в то же время существует ближний порядок в расположении атомов. Такие вещества называют *аморфными*, *некристаллическими* или *неупорядоченными*. Среди неупорядоченных веществ имеются такие, которые обладают механическими свойствами, сходными с механическими свойствами кристаллических твердых тел. Некристаллические вещества, в которых коэффициент сдвиговой вязкости превышает

10^{13} — 10^{14} Н·с/м², обычно называют *аморфными твердыми телами* (типичное значение вязкости для жидкости вблизи температуры плавления 10^{-3} Н·с/м²). Многочисленные экспериментальные исследования показали, что аморфные твердые тела, подобно кристаллическим, могут быть диэлектриками, полупроводниками и металлами.

Существование металлов, полупроводников и диэлектриков, как известно, объясняется зонной теорией твердых тел, полностью основанной на существовании дальнего порядка. Открытие того, что аморфные вещества могут обладать теми же электрическими свойствами, что и кристаллические, привело к переоценке роли периодичности. В 1960 г. А. Ф. Иоффе и А. Р. Регель высказали предположение, что электрические свойства аморфных полупроводников определяются не дальним, а ближним порядком. На основе этой идеи была разработана теория неупорядоченных материалов, которая позволила понять многие свойства некристаллических веществ. Большой вклад в развитие физики твердых тел внесли советские ученые А. Ф. Иоффе, А. Р. Регель, Б. Т. Коломиец, А. И. Губанов, В. Л. Бонч-Бруевич и др. Губановым впервые дано теоретическое обоснование применимости основных положений зонной теории к неупорядоченным веществам.

13.1. СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Данные о структуре аморфных веществ получают обычно из опытов по дифракции рентгеновских лучей или электронов. Введем понятие плотности $\rho(r)$ атомов на расстоянии r от начального атома. Число атомов в сферическом слое толщиной dr на расстоянии от r до $r+dr$ от некоторого начального равно $4\pi r^2 \rho(r) dr$. Это выражение называют *радиальной функцией распределения атомов*. Функция $4\pi r^2 \rho(r) dr$ имеет максимумы на расстояниях, соответствующих межатомным. Площадь под каждым пиком радиальной функции распределения определяет координационное число.

На рис. 13.1 в качестве примера приведена кривая радиального распределения для аморфного кремния, полученная С. Моссом и Д. Грачиком. Там же показана соответствующая кривая для кристаллического кремния. Найденные из данных, представленных на этом рисунке, координационные числа z_i , средние расстояния r_i от заданного атома до атома на координационной сфере с номером i , а также средние квадраты отклонения μ_i^2 атома i -й координационной сферы от среднего его положения сгруппированы в табл. 13.1, из которой видно, что первые координационные сферы в аморфном и кристаллическом кремнии практически одинаковы. Вторая координационная сфера в аморфном кремнии определена менее четко: значение

μ_i^2 здесь существенно больше, чем в кристаллическом материале. Наиболее ярким отличием структуры аморфного кремния от кристаллического является полное исчезновение третьего координационного максимума кривой радиального распределения, присутствующего на соответствующей зависимости $\rho(r)$ для кристалла. Другими словами, структура аморфного кремния характеризуется таким же ближним порядком, что и структура кристалла, однако область, где строгий ближний порядок сохраняется, ограничена лишь первой координационной сферой. Аналогичная ситуация имеет место и в других аморфных веществах.

В 1932 г. В. Захарисеном было высказано предположение, что атомы в аморфном твердом теле располагаются в виде *трехмерной непрерывной сетки*, сходной с кристаллической решеткой соответствующего кристалла. Однако в отличие от кристаллической решетки эта сетка неправильная: каждая ячейка немного деформирована. Случайные искажения длин связей и углов между ними, постепенно накапливаясь, приводят к исчезновению дальнего порядка. При этом, например, в тетраэдрической структуре каждый атом по-прежнему расположен в центре тетраэдра, деформированного случайным образом. Исчезновение дальнего порядка может быть связано, кроме того, с разрывами связей, а также с нарушениями порядка, обусловленными случайными флуктуациями состава (композиционный беспорядок в аморфных соединениях). На рис. 13.2 схематически изображены структуры кристаллического и аморфного твердых тел.

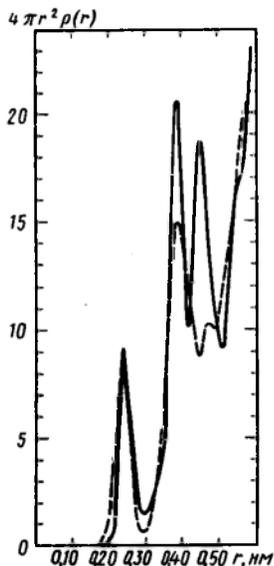


Рис. 13.1. Кривые радиального распределения для аморфного (пунктирная линия) и кристаллического (сплошная линия) кремния

Таблица 13.1.

Аморфный кремний				Кристаллический кремний		
i	z_i	$r_i \cdot 10^{-8}$, см	μ_i^2	z_i	$r_i \cdot 10^{-8}$, см	μ_i^2
1	$4,0 \pm 0,1$	2,35	0,014	4	2,35	0,010
2	$11,6 \pm 0,5$	3,86	0,051	12	3,86	0,020

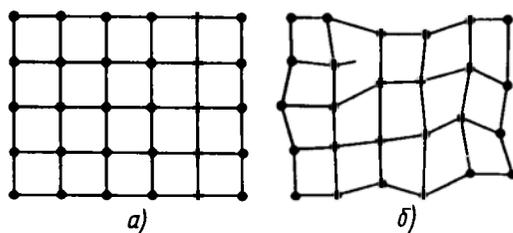


Рис. 13.2. Структуры кристалла (а) и аморфного твердого тела (б)

Несколько другое представление о структуре аморфных твердых тел было развито А. А. Лебедевым. Он предположил, что некристаллические вещества состоят из мельчайших «кристаллитов» или областей с максимально упорядоченным расположением атомов.

13.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Полученные к настоящему времени многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о существовании в аморфных твердых телах, так же как и в кристаллах, разрешенных и запрещенных участков энергетического спектра, т. е. о наличии разрешенных и запрещенных зон. Однако в запрещенной зоне аморфных веществ имеются какие-то разрешенные состояния, отчасти подобные обычным локальным уровням в кристаллических твердых телах, связанные, например, с примесями или дефектами. В то же время эксперименты дают основание утверждать, что уровни, расположенные в запрещенной зоне некристаллического материала, могут быть обусловлены не только атомами примеси, но и другими причинами, связанными со структурой данного вещества.

Таким образом, эксперимент достаточно определенно свидетельствует о том, что, несмотря на отсутствие дальнего порядка в аморфных веществах, хотя бы отдельные черты зонной теории сохраняют смысл. В то же время ясно, что из-за отсутствия дальнего порядка в рассматриваемых системах состояния с заданными значениями квазиимпульса не стационарны. По существу, это означает, что рассеяние носителей заряда в неупорядоченном поле столь интенсивно, что квазиимпульс не сохраняется даже приближенно. В связи с этим перестает иметь смысл представление о законе дисперсии как функциональной связи между энергией и квазиимпульсом. Это значит, что для неупорядоченных твердых тел нельзя ввести понятие поверх-

ности Ферми. Для них нельзя также ввести понятие зоны Бриллюэна. Отметим, что все перечисленные понятия являются важнейшими в обычной зонной теории твердого тела.

В этих условиях прежде всего необходимо выяснить, какие из понятий, связанных с кристаллом, сохраняют смысл и в применении к неупорядоченным системам. Одно из таких понятий, одинаково пригодное для кристаллических и некристаллических веществ, — это плотность состояний $N(E)$. Оно вводится еще в элементарной теории идеального газа и, как мы видели, широко используется в физике твердого тела. Величина $N(E)dE$ представляет собой число состояний в единичном объеме, доступных для электрона с заданным спином и с энергией в интервале от E до $E+dE$. В аморфных веществах состояния могут быть заняты или свободны и произведение $N(E)f(E)dE$ есть число занятых состояний в единичном объеме. Здесь $f(E)$ — функция Ферми—Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

Плотность состояний можно определить экспериментально, например, по фотоэмиссии или эффекту поля.

Выше было показано, что для кристаллического твердого тела, обладающего идеальной периодичностью, плотность состояний на краях зон резко уменьшается до нуля. Вторым важным следствием периодичности является то, что состояния *не локализованы в пространстве*, т. е. волновая функция распространяется по всей решетке. Локальные нарушения периодичности, связанные с введением в кристалл атомов примеси или дефектов приводят к появлению отдельных разрешенных состояний в запрещенной зоне. В отличие от «зонных» состояний эти состояния *локализованы в пространстве*, т. е. электрон, находящийся в области одного из примесных центров, не расплывается по другим центрам. Его волновая функция экспоненциально спадает до нуля, т. е. остается *локализованной*.

Локализованные состояния играют исключительно важную роль в некристаллических веществах. Их возникновение здесь связано, в первую очередь, с отсутствием периодичности. Рассмотрим, что произойдет с энергетической зоной в случае непериодической потенциальной энергии. Для этого необходимо решить уравнение Шредингера для электрона в поле неупорядоченного потенциала V :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0. \quad (13.1)$$

Непериодический потенциал можно создать двумя способами:

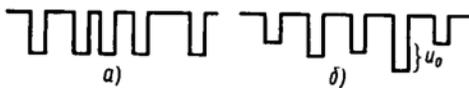


Рис. 13.3. Потенциальная энергия в модели Лифшица (а) и Андерсона (б)

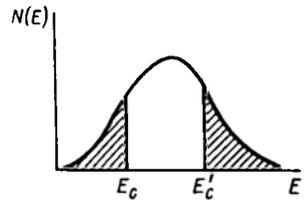


Рис. 13.4. Плотность состояний в модели Андерсона. Локализованные состояния заштрихованы. Значения энергии E_c и E'_c отделяют области энергии, где состояния локализованы и делокализованы

- 1) смещая каждый центр (атом) на случайное расстояние и, таким образом, нарушая дальний порядок (рис. 13.3, а);
- 2) добавляя случайную потенциальную энергию U_0 к каждой потенциальной яме (рис. 13.3, б).

Задача с потенциалом вида 1) была решена И. М. Лифшицем, а с потенциалом вида 2) — П. Андерсоном.

Обсудим сначала результат, полученный Андерсоном. Используя потенциал вида 2), Андерсон поставил следующую задачу. Предположим, что в момент времени $t=0$ электрон помещен в одну из ям. Что произойдет при $t \rightarrow \infty$? Существует ли конечная вероятность того, что электрон при 0 К продиффундирует на большое расстояние или вероятность найти электрон на большом расстоянии экспоненциально убывает с расстоянием и в таком случае диффузии нет?

Оказалось, что если $\frac{U_0}{I}$ (где I — интеграл перекрытия между соседними ямами) больше некоторой константы, то диффузии нет. Это означает, что волновые функции всех электронов системы являются экспоненциально убывающими с расстоянием от соответствующей ямы. Другими словами, при достаточно больших значениях параметра $\frac{U_0}{I}$ все состояния являются локализованными. Если $\frac{U_0}{I}$ меньше обсуждаемого критического значения, то в центре зоны появляются делокализованные состояния* (рис. 13.4).

Аналогичная ситуация имеет место и в случае использования потенциала Лифшица.

* Заметим, что сказанное относится к трехмерному случаю. В одномерной системе состояния всегда являются локализованными.

Рассмотренные локализованные состояния связаны с флуктуациями потенциальной энергии и поэтому их часто называют *флуктуационными*. Мотт постулировал, что существует такая граничная энергия E_c в зоне проводимости аморфных тел и соответствующая энергия E_v в валентной зоне, которая разделяет локализованные и нелокализованные состояния. Энергия E_c (или E_v) может иметь такое значение, что плотность состояний $N(E_c)$ уже весьма велика: например, для аморфного кремния $N(E_c) \approx 10^{19}$ эВ⁻¹ см⁻³.

В зависимости от природы некристаллического вещества может реализоваться одна из двух возможностей:

1) существует точная нижняя граница (считая от E_c) спектра флуктуационных состояний: вероятность возникновения флуктуационного уровня с энергией ионизации, превышающей некоторую критическую, тождественно равна нулю;

2) точной нижней границы спектра флуктуационный уровень не существует, вернее сказать, она попадает за пределы запрещенной зоны.

Зависимость плотности состояний от энергии для этих двух случаев показана на рис. 13.5. Там же для сравнения приведена соответствующая зависимость для кристалла.

Ясно, что в первом случае (рис. 13.5, б) представление о запрещенной зоне сохраняет точный смысл: имеется область энергий, где плотность состояний тождественно равна нулю. Предполагается, что таким энергетическим спектром обладают прозрачные некристаллические вещества. Во втором случае весь энергетический интервал $E_v < E < E_c$ заполнен дискретными уровнями, т. е. запрещенная зона в том смысле, как мы обсуждали ранее, здесь не существует. Тем не менее указанная область $E_c - E_v$ принципиально отличается от разрешенных зон. Так, электроны, локализованные здесь на дискретных уровнях, могут участвовать в переносе заряда только путем перескоков. При $T \rightarrow 0$ К вероятность последних стремится к нулю, так что их вклад в электропроводимость полностью исчезает. В силу

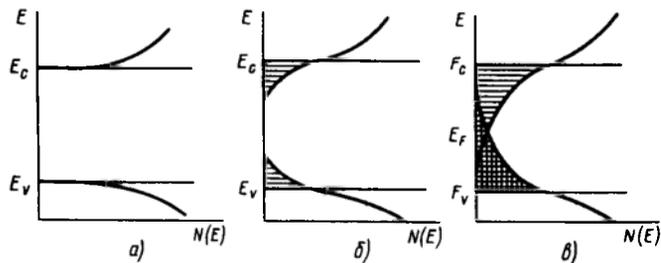


Рис. 13.5. Зависимость плотности состояний от энергии для кристалла (а) и аморфных твердых тел (б, в). Локализованные состояния заштрихованы

этого область энергий, занятую локализованными состояниями, также можно называть запрещенной зоной.

Часто для обозначения этого интервала энергий используется термин *щель подвижности*. Его происхождение связано со следующим обстоятельством. Если в проводимости принимают участие электроны, занимающие состояния с $E < E_c$, то их подвижность мала вследствие прыжкового характера движения. При $E > E_c$ перенос осуществляется по нелокализованным состояниям, так что подвижность возрастает на несколько порядков. Таким образом, когда энергия E проходит значение E_c (или E_v в валентной зоне), наблюдается скачок подвижности. Термины «зона проводимости» и «валентная зона» также используются в физике некристаллических веществ. При этом их относят к областям энергий, занятым нелокализованными состояниями для электронов и дырок.

Кроме локализованных состояний флуктуационного происхождения в аморфных твердых телах могут возникнуть также локализованные состояния, связанные с примесными атомами и дефектами структуры типа оборванных связей и т. п. При наличии таких состояний плотность состояний $N(E)$ оказывается немонотонной функцией энергии. Пик локализованных состояний, связанных с дефектами структуры, располагается обычно вблизи центра щели подвижности (рис. 13.6). При высокой плотности локализованных состояний в щели подвижности уровень Ферми располагается в зоне дефектных состояний. Такая модель плотности состояний была предложена Моттом и Дэвисом.

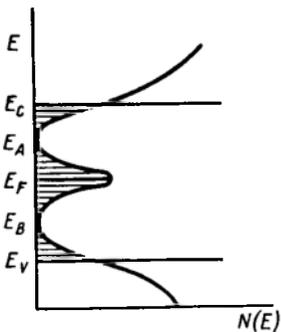


Рис. 13.6. Зависимость плотности состояний от энергии в некристаллическом твердом теле при наличии локализованных, «дефектных» состояний. Локализованные состояния заштрихованы

Рассмотренные нами представления позволяют перенести на аморфные вещества то объяснение различия между диэлектриками, полупроводниками и металлами, которое было дано в обычной зонной теории твердых тел. Если уровень Ферми лежит в области нелокализованных состояний, то вещество представляет собой металл. Его сопротивление при $T \rightarrow 0$ К стремится к некоторому конечному значению. Если же уровень Ферми при низких температурах находится в интервале энергии, занятом локализованными состояниями, то материал представляет собой полупроводник или диэлектрик. Здесь возможны два типа проводимости:

1) перенос носителей по нелокализованным состояниям, аналогично

тому, как это имеет место в кристаллических полупроводниках. Очевидно, что в этом случае электроны должны быть возбуждены из локализованных состояний в делокализованные;

2) перенос путем перескоков (прыжков) из одного локализованного состояния в другое. Этот вид переноса аналогичен прыжковой проводимости по примесям в кристаллических полупроводниках.

13.3. АМОРФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

В 1956 г. Н. А. Горюнова и Б. Т. Коломиец обнаружили, что некоторые стекла на основе халькогенов (серы, селена, теллура) обладают полупроводниковыми свойствами. Установление этого факта, а также последующие фундаментальные работы А. Ф. Иоффе и А. Р. Ререля, А. И. Губанова, Н. Мотта и Э. Дэвиса послужили стимулом к развитию большого числа теоретических и экспериментальных исследований аморфных полупроводников.

В настоящее время ясно, что аморфные полупроводники можно разделить на три группы.

1. Аморфные твердые тела с тетраэдрическими связями, такие как кремний, германий, соединения $A^{III}B^V$. Эти полупроводники в аморфном состоянии нельзя получить путем охлаждения расплава. Их получают обычно в виде тонких пленок с помощью различных методов осаждения (термическое испарение в вакууме, катодное напыление и т. д.). Их свойства в значительной степени подобны свойствам кристаллических аналогов.

2. Халькогенидные стекла — некристаллические вещества, содержащие атомы халькогенов (серы, селена, теллура), получающиеся в результате охлаждения расплава. Они в основном нечувствительны к примесям, обладают симметричными вольт-амперными характеристиками, претерпевают различные структурные изменения.

3. Стекла, основным компонентом которых являются элементы V группы таблицы Д. И. Менделеева. По своим свойствам эта группа аморфных полупроводников занимает промежуточное положение между халькогенидными стеклами и аморфными полупроводниками с тетраэдрическими связями.

Рассмотрим основные свойства аморфных полупроводников.

Температурная зависимость электропроводности (на постоянном токе). Предположим, что плотность состояний в аморфном полупроводнике имеет вид, изображенный на рис. 13.6. В рамках этой модели плотности состояний следует различать три механизма проводимости.

1. Проводимость, связанную с носителями, которые возбуждены в нелокализованные состояния. В этом случае перенос

осуществляется аналогично тому, как это имеет место в кристаллических полупроводниках. Опыт показывает, что во многих аморфных полупроводниках ток переносится дырками. Тогда

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \frac{E_F - E_v}{k_B T} \right], \quad (13.2)$$

где предэкспоненциальный множитель σ_0 не зависит от T . По оценкам Н. Мотта, $\sigma_0 = 350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эксперимент показывает, что для большинства аморфных полупроводников значения σ_0 лежат в интервале $(100\text{--}500) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ее можно выразить в следующем виде:

$$\sigma_0 = e N(E_v) k_B T \mu_0. \quad (13.3)$$

Поскольку опыт показывает, что σ_0 от температуры не зависит, следует ожидать, что подвижность носителей в нелокализованных состояниях изменяется обратно пропорционально температуре.

2. Проводимость, связанная с носителями, возбужденными в локализованные состояния, расположенные в «хвостах» зон, т. е. вблизи E_A или E_B (рис. 13.6). Если ток переносится также дырками, то проводимость, осуществляемая в этом случае путем перескоков, определяется выражением

$$\sigma = \sigma_1 \exp \left(- \frac{E_F - E_B + \Delta E_1}{k_B T} \right) \quad (13.4)$$

Здесь E_B — энергия края «хвоста» флуктуационных состояний; ΔE_1 — энергия активации перескоков (прыжков).

Выше мы уже отмечали, что подвижность носителей по локализованным состояниям значительно ниже подвижности по нелокализованным состояниям. Кроме того, в «хвосте» плотность состояний ниже, чем в разрешенной зоне. Вследствие этого σ_1 обычно в $10^2\text{--}10^4$ раз меньше σ_0 .

3. Проводимость, связанная с носителями, которые совершают перескоки между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми. Этот процесс аналогичен прыжковой проводимости по примесям в сильно легированных компенсированных полупроводниках. В области локализованных состояний электрон с заданной энергией не может удалиться достаточно далеко от своего центра локализации. Хотя может существовать перекрытие волновых функций некоторых состояний, отвечающих достаточно близким потенциальным ямам, его недостаточно для того, чтобы проводимость системы при $T=0 \text{ К}$ была отлична от нуля. В области локализованных состояний стационарный перенос заряда может происходить лишь путем перескоков носителей заряда между состояниями с различными энергиями (рис. 13.7).

При прыжке в более высокоэнергетическое состояние электрон должен получить энергию от фонона. Ясно, что фононы играют роль лишь при температурах, отличных от нуля. При уровне Ферми, расположенном в зоне локализованных состояний, и $T \rightarrow 0$ К проводимость на постоянном токе обращается в нуль. Это происходит потому, что прыжки на уровни ниже E_F невозможны (в силу принципа Паули), а прыжки на уровни с $E > E_F$ требуют затрат энергии. Таким образом, в области энергий, занятых локализованными состояниями ($E_b < E < E_c$) при $T = 0$ К, электропроводность тоже равна нулю.



Рис. 13.7. Механизм прыжковой (перескоковой) проводимости. Ниже E_F состояния заняты электронами, выше — свободны (при $T = 0$ К); стрелками показаны три последовательных прыжка

Очевидно, что в прыжковой проводимости принимают участие только электроны с энергиями в интервале порядка $\kappa_B T$ около уровня Ферми. Число таких электронов

$$n = N(E_F) \kappa_B T,$$

где $N(E_F)$ — плотность состояний вблизи уровня Ферми. Вероятность перескока электрона из одного локализованного состояния в другое с большей энергией пропорциональна фактору Больцмана $\exp\left(-\frac{\Delta E}{\kappa_B T}\right)$, где ΔE — разность энергий в обоих состояниях, и зависит от перекрытия волновых функций. С учетом этого Мотт получил, что прыжковая проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми определяется выражением

$$\sigma = e^2 \rho R^2 N(E_F). \quad (13.5)$$

Здесь вероятность перескока

$$\rho = v_{\text{ф}} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{\kappa_B T}\right), \quad (13.6)$$

R — расстояние, на которое осуществляется перескок; α — некоторый коэффициент, зависящий от степени перекрытия волновых функций (при значительном перекрытии множитель, зависящий от перекрытия, в (13.6) равен нулю); $v_{\text{ф}}$ — множитель, зависящий от спектра фононов. Значения $v_{\text{ф}}$ могут меняться в широком интервале. Для многих аморфных полупроводников можно принять $v_{\text{ф}} \approx (10^{12} \div 10^{13}) \text{ с}^{-1}$.

Средняя энергия активации перескоков ΔE тем меньше, чем выше плотность состояний. При сильной локализации электрон перескакивает лишь на ближайшее локализованное состояние. Таким образом,

$$\Delta E = \frac{1}{R^3 N(E_F)}. \quad (13.7)$$

В области низких температур оказывается, что ΔE не постоянна. Здесь электроны могут с большей вероятностью перескакивать на более удаленные состояния, разность энергий между которыми может быть меньше, чем для ближайших состояний. При этом прыжковая проводимость определяется выражением

$$\sigma = \sigma_2 \exp \left[\left(- \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right], \quad (13.8)$$

получившим название *закона Мотта*. Параметры σ_2 и T_0 зависят от плотности состояний вблизи E_F и радиуса локализации волновых функций.

Общий вид зависимости проводимости в координатах $\ln \sigma$ от T^{-1} с учетом всех перечисленных механизмов переноса представлен на рис. 13.8. Область 1 соответствует переносу по нелокализованным состояниям, 2 — по состояниям в «хвостах» зон, 3 и 3' — по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. При этом на участке 3' выполняется закон Мотта. Если плотность состояний, связанных с дефектами, велика, то следует ожидать, что не будет такого интервала температур, где процесс 2 был бы доминирующим. В этом случае участок 3 сразу переходит в участок 1.

Многочисленные экспериментальные исследования подтверждают изложенные выше соображения. Так, например, у большинства халькогенидных стекол электропроводность на постоянном токе вблизи комнатной температуры хорошо описывается выражением

$$\sigma = c \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right).$$

На рис. 13.9 показаны некоторые типичные зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} для халькогенидных стекол, у которых E изменяется от 0,3 до 1 эВ.

Особенно наглядно все перечисленные выше механизмы переноса проявляются в аморфном кремнии, содержащем водо-

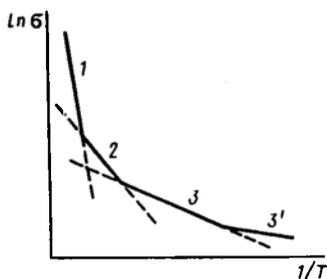


Рис. 13.8. Зависимость от температуры проводимости аморфного полупроводника, имеющего плотность состояний, изображенную на рис.

13.6

род. В этом материале водород насыщает оборванные связи и, тем самым, существенно снижает плотность локализованных дефектных состояний. Обычно $N(E_F)$ здесь не превышает 10^{16} — 10^{17} эВ⁻¹ см⁻³. В области температур ниже 130—140 К в этом полупроводнике наблюдается проводимость по состояниям вблизи E_F , в интервале $130 < T < 250$ К — по состояниям в «хвостах» зон, а при $T > 250$ К — по нелокализованным состояниям. Если же аморфный кремний содержит высокую плотность дефектных состояний ($\sim 10^{19}$ — 10^{20} эВ⁻¹ см⁻³), то от самых низких температур вплоть до комнатной зависимость проводимости подчиняется закону Мотта, т. е. доминирует прыжковый перенос по состояниям вблизи уровня Ферми.

Подвижность. Так же как и для кристаллов, для аморфных полупроводников в области делокализованных состояний можно ввести представление о подвижности:

$$\mu = \frac{e\tau}{m}, \quad (13.9)$$

где τ — время релаксации. Используя понятие длины свободного пробега, запишем

$$\mu = \frac{el}{m v_{cp}}. \quad (13.10)$$

Здесь l — средняя длина свободного пробега, v_{cp} — средняя скорость движения электрона. При $E > E_c$ движение носителей имеет чисто зонный характер и описывается уравнением Больцмана. Здесь, как и в случае кристаллических полупроводников, $l > \lambda$ (λ — длина волны электрона).

Если известна плотность состояний вблизи границы щели подвижности $N(E_c)$, то число электронов с энергиями около E_c составляет

$$n = N(E_c) \kappa_B T \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{\kappa_B T}\right). \quad (13.11)$$

Поскольку проводимость при этом

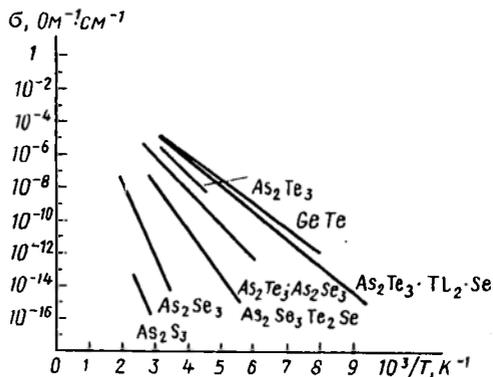


Рис. 13.9. Зависимость проводимости от температуры некоторых халькогенидных полупроводников

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) \quad (13.12)$$

и, кроме того, $\sigma = e n \mu$, для подвижности вблизи E_c получаем

$$\mu_c = \frac{\sigma_0}{e N(E_c) k_B T} \quad (13.13)$$

Здесь, как и ранее, $\sigma_0 = 350 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. По оценкам Мотта, при комнатной температуре $\mu_c \approx 12 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Аналогичные выражения можно получить для дырок в валентной зоне.

Формально можно ввести подвижность и в области $E < E_c$, где перенос определяется прыжками. Если проводимость описывается выражением вида (13.5), то

$$\mu_{\text{прыжк}} = \frac{1}{6} v_{\text{ср}} \frac{e R^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (13.14)$$

Здесь мы пренебрегаем множителем $e^{-2\alpha R}$, что можно сделать при высокой степени локализации. Обычно $v_{\text{ср}} \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Вблизи E_c можно принять $\Delta E \leq k_B T$. Таким образом, когда энергия проходит значение $E = E_c$ (или E_v в валентной зоне), подвижность уменьшается примерно в 10^3 раз. Это и есть *скачок подвижности*.

Влияние примесей на электрические свойства аморфных полупроводников. Долгое время считалось, что аморфные полупроводники в отличие от кристаллических нечувствительны к введению в них примесей. Попытки легирования их атомами, которые в кристаллических полупроводниках являются донорами или акцепторами, не приводили к успеху. Одно из объяснений такого поведения было дано Губановым и несколько позднее Моттом. Оно сводится к тому, что в аморфных веществах может осуществляться такая перестройка связей, что все валентные электроны примесного атома будут участвовать в связях. Так, например, в кристаллическом кремнии атом фосфора образует четыре ковалентные связи. Пятый валентный электрон примесного атома в образовании связей не участвует. Предполагается, что в аморфном кремнии (или германии) атом фосфора окружен пятью атомами кремния (рис. 13.10). Если это так, то в аморфных полупроводниках не должны образовываться примесные уровни.

Б. Т. Коломийцем с сотрудниками была высказана другая точка зрения. Отсутствие примесной проводимости они связывали с компенсацией примесей локализованными состояниями, расположенными в щели подвижности. Предположим, что атом примеси в аморфном полупроводнике (например, фосфор в аморфном кремнии) находится в таком же окружении, как и в кристалле, и образует при этом донорный уровень в запрещенной зоне. Пусть распределение локализованных состояний

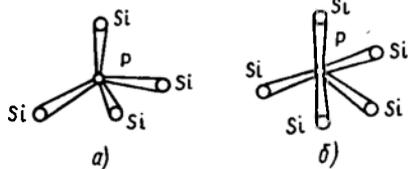


Рис. 13.10. Предполагаемое положение атома фосфора в кристаллическом (а) и аморфном (б) кремнии

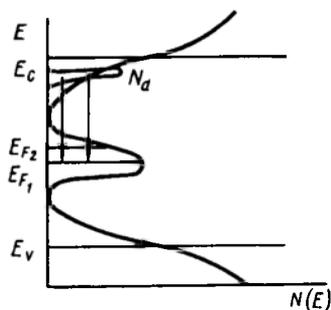


Рис. 13.11. Механизм компенсации донорных уровней в аморфном полупроводнике

в зоне имеет вид, предсказанный Моттом. В силу того, что структура полупроводника аморфная, положения примесных уровней, относящихся к различным атомам примеси, несколько отличаются друг от друга. Таким образом, при достаточно высокой концентрации примеси образуется примесная зона (рис. 13.11).

В отличие от кристаллического полупроводника, где при комнатной температуре электроны с мелких донорных уровней переходят в зону проводимости, здесь они перейдут, в основном, на локализованные состояния вблизи уровня Ферми. При высокой плотности состояний это приводит к незначительному смещению уровня Ферми из положения E_{F_1} в положение E_{F_2} и электрические свойства полупроводника практически не изменятся. Новое положение уровня Ферми может быть найдено из условия

$$n = N_d + \int \frac{N(E)}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} dE + \Delta n(E_c). \quad (13.15)$$

Здесь n — полная концентрация электронов; $\Delta n(E_c)$ — концентрация электронов в зоне проводимости. Из рис. 13.11 и выражения (13.15) следует, что примесную проводимость можно получить, если каким-либо способом удастся снизить плотность состояний в запрещенной зоне. Второй путь — ввести в полупроводник большое количество примесных атомов так, чтобы перекомпенсировать дефектные состояния. Все это, разумеется, возможно при условии, что примесные атомы образуют донорные (или акцепторные) уровни в запрещенной зоне.

В 1975 г. У. Спиру и П. Ле Комбэ удалось получить аморфный кремний n - и p -типа в процессе выращивания путем раз-

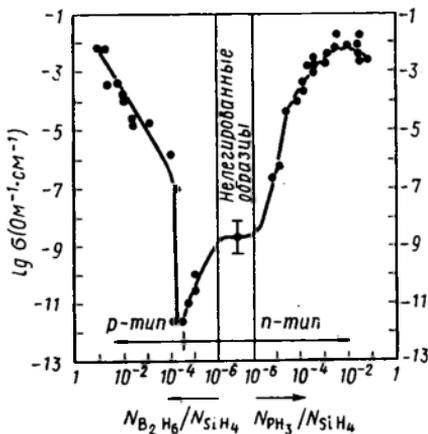


Рис. 13.12. Электропроводность аморфного кремния при легировании фосфором и бором (данные Спира и Ле Комбэ)

данные свидетельствуют о том, что, по крайней мере, часть атомов фосфора и бора, проникающих в пленку аморфного кремния, занимают положение замещения и образуют такую же конфигурацию связей, как и в кристаллическом кремнии.

В настоящее время для легирования аморфного кремния (и германия) кроме фосфора и бора используют также примеси мышьяка, сурьмы, индия, алюминия и т. д. При этом прямым методом было установлено, что координационное число атома мышьяка в аморфном кремнии, так же как и в кристаллическом, равно четырем. Кроме того, для получения слоев *n*-типа в аморфный кремний с низкой плотностью состояний вводят атомы щелочных элементов, которые проявляют донорные свойства, находясь в междоузлиях.

Концентрация вводимой примеси при использовании таких традиционных термодинамических равновесных методов легирования, как, например, диффузия, не превышает некоторого предела, определяемого растворимостью. В то же время методом ионной имплантации можно ввести в полупроводник практически неограниченное количество примесных атомов. Таким образом, представляется возможным реализовать второй путь, т. е. получить примесную проводимость за счет введения большой концентрации доноров (или акцепторов). Нам удалось без предварительного снижения плотности локализованных состояний путем бомбардировки ионами фосфора, мышьяка и бора получить аморфный кремний, проводимость которого определялась видом примеси и ее концентрацией. При бомбардировке

ложения силана (SiH_4). Для получения слоев *n*-типа в силан добавляли фосфин (PH_3), для формирования пленок *p*-типа — диборан (B_2H_6). Аморфный кремний, получаемый таким образом, содержит до 45 атомных процентов водорода, который, как отмечалось выше, насыщает оборванные связи и существенно снижает плотность состояний в щели подвижности. Зависимость электропроводности аморфного кремния от содержания фосфина и диборана в силане, полученная Спира и Ле Комбэ, показана на рис. 13.12. Эти

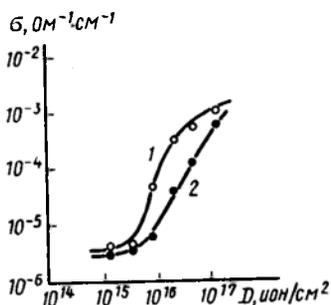


Рис. 13.13. Влияние дозы облучения ионами фосфора (1) и бора (2) на проводимость аморфного кремния

фосфором и мышьяком были получены пленки *n*-типа, при облучении бором — *p*-типа.

Зависимость электропроводности аморфного кремния от дозы облучения приведена на рис. 13.13. Видно, что пока доза облучения не превышает некоторого порогового значения, резкого увеличения электропроводности не наблюдается. При этом практически все электроны с донорных примесных уровней переходят на локализованные состояния вблизи E_F . Лишь после того как все эти состояния будут заполнены, начинает доминировать

примесная проводимость, связанная с забросом электронов из донорной зоны в зону проводимости. Аналогичная ситуация имеет место в аморфном германии.

Таким образом, примеси в аморфных полупроводниках с тетраэдрическими связями играют ту же роль, что и в кристаллических аналогах, однако эффективность легирования аморфных полупроводников ниже из-за высокой плотности локализованных состояний в щели подвижности.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники менее чувствительны к введению в них примесей. Это связано с особенностями химических связей в этих материалах. В то же время исследования последних лет дают основание говорить о возможности изменять спектр локальных состояний в запрещенной зоне этих полупроводников путем введения примесных атомов.

Оптические свойства. Исследование оптических свойств кристаллических полупроводников дает обширную информацию об их зонной структуре. Данные об энергетическом спектре аморфных полупроводников также могут быть получены из оптических измерений. Первостепенная роль отводится при этом измерениям спектров поглощения. Спектры поглощения аморфных полупроводников удобно сравнить со спектром тех же материалов в кристаллическом состоянии. Это можно сделать в случаях германия, кремния, соединений $A^{III}B^V$, селена и теллура. На рис. 13.14 в качестве примера приведен край спектра оптического поглощения аморфного кремния, который сравнивается с соответствующим спектром кристаллического кремния. Аналогичные данные получены для аморфного германия, арсенида и антимонида индия и некоторых других полупроводников.

Анализ кривых поглощения, снятых на различных кристаллических веществах, позволяет отметить следующее.

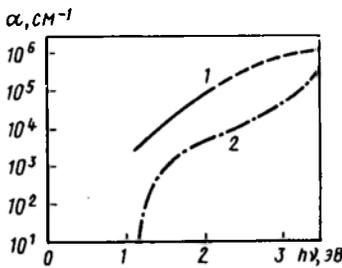


Рис. 13.14. Край спектра оптического поглощения для аморфного (1) и кристаллического (2) кремния

рис. 13.14). Такой вид зависимости $\alpha(\nu)$ свидетельствует о существовании в аморфном веществе достаточно резких краев зон;

б) коэффициент поглощения при $\nu < \nu_0$ уменьшается достаточно плавно, оставаясь конечным и в области меньших частот (кривая 1 на рис. 13.14). Существование такого оптического «хвоста» связано с оптическими переходами между локализованными состояниями на краях зон, плотность которых экспоненциально падает с энергией. В ряде аморфных полупроводников, используя различные виды обработки, можно перейти от зависимости типа *b* к зависимости типа *a*. В аморфном кремнии такой переход наблюдается, например, при введении водорода. Причиной этого является снижение плотности дефектных состояний в щели подвижности.

2. В большинстве аморфных полупроводников частотная зависимость коэффициента поглощения в области «хвоста» ($\nu < \nu_0$) описывается выражением

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{\gamma (h\nu - E_g)}{k_B T} \right], \quad (13.16)$$

где γ — некоторая константа; E_g — ширина запрещенной зоны; T — совпадает с термодинамической температурой, пока температура остается выше некоторого критического значения T_0 ; когда температура становится ниже T_0 , то величина, входящая в (13.16), совпадает с T_0 . Таким образом, край поглощения не зависит от температуры в области низких температур, а при более высоких температурах он становится более размытым. Зависимость вида (13.16), давно наблюдавшаяся в щелочно-галогенидных кристаллах, а также в тригональном селене CdS, получила название *правила Урбаха*. Природа экспоненциального размытия края поглощения в аморфных полупроводниках до конца не выяснена.

1. Для аморфных веществ коэффициент поглощения α заметно падает при некоторой пороговой частоте ν_0 , близкой к красной границе междузонного поглощения света в кристаллическом материале. При этом в зависимости от условий приготовления аморфного полупроводника наблюдается два типа поведения:

а) коэффициент поглощения резко обрывается вблизи частоты ν_0 , обращаясь при $\nu < \nu_0$ в нуль (кривая 2 на

3. В области частот, превышающих пороговую ($\nu > \nu_0$), частотная зависимость коэффициента поглощения имеет вид:

$$\alpha = \text{const} \left(\frac{h\nu - E_g}{h\nu} \right). \quad (13.17)$$

Это выражение аналогично по форме соответствующему выражению для коэффициента поглощения при непрямых переходах в кристаллических полупроводниках. Измерив коэффициенты поглощения при $\nu < \nu_0$ и в области $\nu > \nu_0$, можно определить «оптическую» ширину запрещенной зоны E_g . Величина E_g соответствует тому значению энергии, при котором зависимость $\ln \alpha$ от $h\nu$ перестает быть линейной функцией $h\nu$.

13.4. ПРИМЕНЕНИЕ АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Приведенный выше далеко не полный обзор свойств аморфных твердых тел свидетельствует о том, что некристаллические вещества образуют класс материалов с большим разнообразием физических свойств. Их относительно слабая чувствительность к посторонним примесям позволяет использовать для изготовления аморфных твердых тел более простые и дешевые методы, чем в случае выращивания монокристаллов. Все это вместе взятое дает основание утверждать, что применение некристаллических твердых тел будет еще более широким.

В настоящее время наиболее перспективными областями использования аморфных полупроводников считаются следующие.

Электрофотография (ксерография) — процесс, в котором используются фотопроводящие свойства сelenового стекла. Остававшийся долгое время без объяснения этот процесс сейчас в основном понят. Для получения копии сначала заряжают верхнюю поверхность пленки из сelenового стекла, распыляя на ней положительные ионы. При этом на металлической подложке, на которую нанесено стекло, образуется отрицательный заряд изображения. Затем пленку освещают отраженным от копируемого оригинала светом. Там, где на оригинале была буква, свет поглощается, где буквы не было, свет отражается от листа и после попадания на стекло его энергия поглощается электронно-дырочными парами вблизи верхней поверхности. Сильное электрическое поле внутри полупроводника разделяет пары. Электроны поднимаются наверх и нейтрализуют положительные ионы на верхней поверхности; дырки движутся к металлической подложке и нейтрализуют на ней отрицательный заряд. В результате этого поверхность сelenового стекла становится электронейтральной там, где не было букв на оригинале, и остается положительно заряженной там, где буквы

были. Затем к положительно заряженным областям притягиваются отрицательно заряженные черные частицы красителя. Краситель переносится на лист положительно заряженной бумаги и закрепляется нагреванием. На этом процесс копирования заканчивается.

Применение фотопроводящих свойств халькогенидных стекол продолжает расширяться. На основе трехслойных композиций таких стекол созданы аппараты для цветного копирования. В них с помощью цветных фильтров и красителей можно очень быстро получить копии цветных оригиналов.

Производство солнечных батарей — устройств для прямого превращения солнечного излучения в электроэнергию. Надежность солнечных батарей была доказана на множестве космических приборов. Основным материалом, используемым для производства солнечных батарей, является кремний, второй по распространенности на земной коре элемент. Однако высокая стоимость изготовления совершенных высокочистых кристаллов кремния является серьезным препятствием к тому, чтобы солнечные батареи на основе кристаллического кремния нашли широкое распространение, и это несмотря на настоятельную потребность в новых источниках энергии.

Значительные перспективы в этом отношении открывает применение аморфного кремния. Кроме более дешевой технологии существует еще ряд преимуществ, связанных с заменой кристаллического кремния на аморфный. К ним относятся, например, возможность получения аморфного кремния в виде тонких слоев большой площади, повышенная радиационная стойкость устройств на основе аморфного кремния, возможность изготовления батарей на гибких подложках и т. д.

Изготовление переключающих и запоминающих устройств — такие устройства находят широкое применение при производстве электронных вычислительных машин.

В период с 1958 по 1968 г. С. Овшинский открыл и исследовал необычные свойства *переключения* у халькогенидных стекол. Переключением называют способность вещества обратимо переходить из одного состояния в другое под влиянием какого-либо внешнего воздействия. Два рода переключения, существующие в халькогенидных стеклах, иллюстрирует рис. 13.15, где приведены вольт-амперные характеристики этих полупроводников. Рис. 13.15, а соответствует так называемому *пороговому переключению*. Приложение к стеклу напряжения выше порогового (V_p) приводит к скачку вольт-амперной характеристики с ветви 1 на ветвь 2, что соответствует увеличению проводимости полупроводника примерно в миллион раз (состояние «включено»). Если напряжение, приложенное к такому переключателю, находящемуся в проводящем состоянии, уменьшается до точки возврата, то стекло вновь переключается

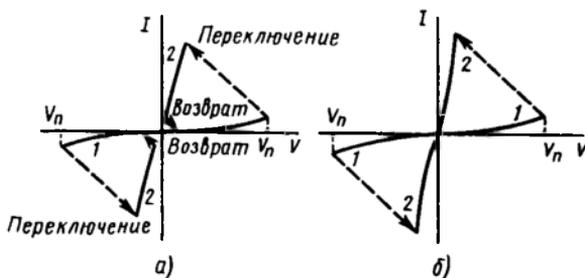


Рис. 13.15 Вольт-амперные характеристики с переключением

в состояние с малой проводимостью (ветвь 1). Это соответствует состоянию «выключено».

Вольт-амперные характеристики, изображенные на рис. 13.15, б, относятся к *переключению с запоминанием*. Они реализуются на стеклах с другими свойствами. При достижении порогового напряжения (V_n) здесь происходит переключение в проводящее состояние ($1 \rightarrow 2$). Это состояние сохраняется в стекле, даже если приложенное напряжение равно нулю. Состояние «выключено» может быть достигнуто после пропуска импульса тока.

Механизм переключения, так же как и многие другие свойства аморфных полупроводников, понят в последние годы. Он связан с особенностями электронной структуры халькогенидных стекол. Установлено, что проводящее состояние достигается только тогда, когда все присутствующие в стекле положительно и отрицательно заряженные ловушки заполняются носителями заряда, возбужденными приложенным электрическим полем. При этом время жизни инжектированных носителей резко возрастает. Если до заполнения ловушек оно было много меньше времени, за которое носители успевают пересечь всю толщу пленки, то после заполнения ловушек оно становится больше этой времени. Это приводит к увеличению тока и уменьшению напряжения, т. е. наступает проводящее состояние.

Переключение с запоминанием наблюдается в стеклах, которые могут сравнительно легко кристаллизоваться. Когда напряжение достигает порогового значения, в этих материалах образуются тонкие нити кристаллического вещества, которые и делают возможным запоминание. При пропускании подходящего импульса тока кристаллическая нить расплавляется и восстанавливается однородное стеклообразное состояние. Таким образом, переключение с запоминанием есть следствие перехода между аморфным и кристаллическим состояниями, ко-

торый в ряде халькогенидных стекол является обратимым.

В некоторых стеклообразных полупроводниках переход в высокопроводящее состояние может быть осуществлен под действием света. Это открывает большие возможности для использования их в области печати. Из аморфного полупроводника с таким запоминаемым переключением можно изготовить постоянную матрицу и сделать с нее неограниченное число электрографических отпечатков без необходимости добавочного экспонирования. Вообще одной из наиболее перспективных областей использования некристаллических полупроводников является область получения изображения.

11.5. АМОРФНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Аморфные диэлектрики в виде тонких пленок находят широкое применение в микроэлектронике. Во многих таких диэлектриках, так же как и в аморфных полупроводниках, проводимость (весьма незначительная!) осуществляется путем перескоков из одного локализованного состояния в другое. Энергия активации этого процесса значительно ниже, чем энергия активации примесной проводимости в кристаллических диэлектриках.

Поскольку аморфные диэлектрики имеют более низкую плотность, чем соответствующие кристаллы, их диэлектрическая проницаемость несколько понижена по сравнению с кристаллическими аналогами.

Диэлектрические потери аморфных диэлектриков существенно зависят от ширины щели подвижности. Если ширина щели подвижности невелика, то потери обусловлены, в основном, прыжковой проводимостью.

11.6. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В последние годы проявляется исключительно большой интерес к новому классу материалов — аморфным металлам, называемым также металлическими стеклами. Аморфное состояние металлов наблюдалось уже давно при осаждении слоев металла из электролита и при термическом напылении на холодную подложку. В настоящее время создана весьма экономичная и высокопроизводительная технология получения аморфных металлов, в основе которой лежит быстрое (со скоростью больше 10^6 К/с) охлаждение тонкой струи расплавленного металла. По-видимому, любой расплав можно привести к твердому аморфному состоянию. Установлено, однако, что формирование аморфных слоев облегчается, если к металлу добавить некоторое количество примесей. Еще более благоприятные

условия для получения металлического стекла создаются при осаждении сплавов «металл—металл» и «металл—металлоид». Полученные таким образом металлические стекла обладают весьма интересными свойствами, обусловленными особенностями атомной структуры.

Атомная структура металлических стекол. Как и в любом другом некристаллическом веществе, в аморфном металле отсутствует дальний порядок в расположении атомов. Данные по рассеянию рентгеновских лучей аморфными телами можно пытаться объяснить как в рамках «микроструктурной» структуры, так и в рамках модели непрерывной сетки. Исследования последних лет, в частности, опыты по электрон-позитронной аннигиляции, дают веские основания считать, что в аморфном металле существует распределение атомов без каких-либо разрывов типа границ зерен и точечных дефектов, характерных для кристаллов. Предполагается, что в металлическом стекле существует хаотическое непрерывное распределение сферических частиц, характеризующееся плотной упаковкой. Координационные числа, определенные по площади под первым пиком функции радиального распределения, в большинстве случаев оказываются равными 12, т. е. они больше, чем для жидких металлов.

При нагревании в аморфных металлах происходят структурные изменения. В отличие от обычных стекол (оксидных), которые при нагреве размягчаются и переходят в расплав, а при охлаждении расплава снова образуется стекло, металлические стекла при повышении температуры кристаллизуются. Эта особенность обусловлена металлическим типом связи. Температуры кристаллизации (T_K) аморфных металлических сплавов в твердом состоянии достаточно велики. Например, для сплавов переходных металлов с металлоидами T_K превышает $(0,4 \div 0,6) T_{пл}$.

Механические и коррозионные свойства. Особенности атомной структуры металлических стекол, приводящие к отсутствию в них таких дефектов, как дислокации, границы зерен и т. д., обуславливают очень высокую прочность и износостойкость. Так, например, предел прочности аморфных сплавов на основе железа существенно больше, чем у наиболее прочных сталей. При испытании аморфных металлических сплавов на растяжение обнаруживается их удлинение, т. е. эти сплавы в отличие от оксидных стекол, являются пластичными.

Наиболее характерными чертами структуры изломов разрушения аморфных сплавов являются: 1) разрушение (при растяжении) идет по поверхности, составляющей угол 45° с осью нагружения, т. е. в плоскости действия максимальных сдвиговых напряжений; 2) излом всегда включает одну или две переходящих одна в другую плоскости максимальных сдвиговых

напряжений; 3) в структуре излома присутствуют две различные зоны: почти гладкие участки и области с характерной «венной» структурой. Все это вместе с образованием разрывов на краях излома, выступов и шеек, образующихся в отдельных местах, свидетельствует о протекании при разрушении аморфных металлов процессов вязкого течения.

Высокие прочностные свойства и свойства износостойкости уже дали ряд важных применений аморфных металлов (например, в головках для магнитной записи).

Металлические аморфные сплавы обладают очень высокой коррозионной стойкостью. Особенно большую стойкость проявляют сплавы железа и никеля, содержащие хром. Высокая устойчивость металлических стекол к коррозии связана прежде всего с отсутствием границ зерен, включений и т. п.

Электрические свойства. По электропроводности аморфные металлы ближе к жидким металлам, чем к кристаллическим. Удельное сопротивление ρ аморфных металлических сплавов при комнатной температуре составляет $(1-2) \cdot 10^{-4}$ Ом·см, что в 2—3 раза превышает ρ соответствующих кристаллических сплавов. Это связано с особенностями зонной структуры аморфных металлов. В кристаллических металлах длина свободного пробега электрона составляет примерно 50 периодов решетки даже при T , близкой к температуре плавления. Отсутствие дальнего порядка в металлических стеклах обуславливает малую длину свободного пробега, соизмеримую с межатомным расстоянием. Следствием этого является повышенное удельное сопротивление и слабая зависимость его от температуры.

Многие аморфные металлические сплавы при низких температурах переходят в сверхпроводящее состояние. Исследование их сверхпроводящих свойств представляет большой интерес как с точки зрения развития теории сверхпроводимости, так и с точки зрения технических применений. Температура сверхпроводящего перехода (T_c) для аморфных металлов обычно ниже, чем для соответствующих кристаллов. Значения T_c для различных сплавов заключены в интервале 2,4—9,0 К.

Преимуществом аморфных сверхпроводников по сравнению с кристаллическими является высокая стабильность их сверхпроводящих и механических характеристик по отношению к радиационным воздействиям. Это имеет практическое значение, например, при использовании сверхпроводящих магнитов в ядерных реакторах.

Магнитные свойства. Наибольший интерес представляют магнитные свойства аморфных сплавов переходных (Mn, Fe, Co, Ni, ...) и редкоземельных (Eu, Gd и т. д.) металлов с другими металлами и металлоидами. При достаточно высоких температурах эти сплавы находятся в парамагнитном состоянии. Температурные зависимости магнитной восприимчивости хо-

Таблица 13.2. Магнитные свойства аморфных и кристаллических сплавов редкоземельных металлов с переходными металлами

Аморфный сплав	θ , К	$\mu^*_{\text{эф}}$ ($\mu\text{В}/\text{атом } R$)	Кристаллический сплав	θ , К	$\mu_{\text{эф}}$ ($\mu\text{В}/\text{атом } R$)
Gd ₅₀ Ag ₅₀	130	8,36	CdAg	—84	8,24
Tb ₅₀ Ag ₅₀	76	9,8	TbAg	—36	10,15
Dy ₅₀ Ag ₅₀	20	10,08	DyAg	—23	10,45
Nd ₅₀ Ag ₅₀	—37,5	4,11	NdAg	—3	3,53
Tb ₅₂ Au ₄₈	38	9,83	TbAu	—23	9,54
Gd ₆₂ Cu ₃₈	150	—	GdCu	—70	8,6

* Эффективный магнитный момент, приходящийся на атом редкоземельного элемента R .

рошо описываются законом Кюри—Вейсса. При понижении температуры ниже θ в них возникает магнитное упорядочение. Магнитное упорядочение аморфных сплавов может быть ферромагнитным, антиферромагнитным, а также ферримагнитным. В ряде случаев наблюдается состояние спинового стекла. Спиновое стекло характеризуется замораживанием спиновых магнитных моментов в случайных направлениях при температуре ниже некоторой характеристической. Заметим, что состояние спинового стекла обнаружено также и в некоторых кристаллах.

Во многих случаях аморфные металлические сплавы упорядочиваются ферромагнитно, несмотря на то, что их кристаллические аналоги являются антиферромагнитными. Это свидетельствует о том, что при аморфизации структуры может измениться характер обменного взаимодействия. Выше отмечалось, что разупорядочивание атомной структуры приводит к уменьшению длины свободного пробега электронов проводимости, которая в аморфных металлах и сплавах может иметь порядок межатомного расстояния. Это означает, что значительно понижается вклад обменного взаимодействия через электроны проводимости.

В табл. 13.2 сравниваются некоторые магнитные свойства аморфных и кристаллических сплавов редкоземельных металлов с переходными металлами. Изменение знака θ свидетельствует об изменении характера обменного взаимодействия.

Наибольший практический интерес вызывают в настоящее время аморфные сплавы на основе переходных материалов группы железа. Они относятся к классу магнитомягких материалов и отличаются высокой магнитной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой. Значения коэрцитивной силы этих сплавов зависят от химического состава сплавов. По сравнению с поликристаллическими магнитомягкими материалами аморфные сплавы обладают рядом преимуществ: более низкими по-

терями по сравнению с трансформаторной сталью, повышенной прочностью, более низкой чувствительностью магнитных свойств к деформации. Важным преимуществом является более низкая стоимость производства. Все это открывает широкие перспективы использования аморфных магнитных сплавов.

Первая попытка создать теорию аморфных ферромагнетиков была сделана в 1960 г. А. И. Губановым. В настоящее время в этом направлении ведется большая работа и различные теоретические модели являются предметом широкой научной дискуссии. Тех, кто интересуется указанной проблемой, отсылаем к специальной литературе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физика твердого тела, как наука, сравнительно молодая и бурно развивающаяся область физики. То, что изложено в настоящем учебнике, уже более или менее устоялось и во многих случаях не требует существенного пересмотра. В то же время новые открытия в области физики твердого тела часто приводят к необходимости изменения ряда существовавших ранее представлений. Так, например, экспериментальные исследования в области некристаллических твердых тел и сделанные здесь открытия привели к переоценке роли дальнего и ближнего порядка, открытие высокотемпературных сверхпроводников требует несколько по-иному взглянуть на механизм образования куперовских пар и т. п. В связи с этим мы старались написать все главы учебника таким образом, чтобы прочитанный материал оставлял место для размышлений.

Авторы надеются, что настоящая книга будет полезна не только физикам, непосредственно занимающимся физикой твердого тела, но и инженерам, работающим в области электронной техники и микроэлектроники.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М., 1979.
2. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988.
3. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М., 1974.
4. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. М., 1977.
5. Жданов Г. С. Физика твердого тела. М., 1961.
6. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., 1978.
7. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание с помощью тензоров и матриц. М., 1974.
8. Павлов П. В., Хохлов А. Ф. Физика твердого тела. М.: ВШ, 1985.
9. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М., 1966.
10. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М.-Л., 1950.

1. Белов Н. В. Структурная кристаллография. М., 1951.
2. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М., 1979.
3. Берштейн М. Л., Займовский В. А. Механические свойства металлов. М., 1979.
4. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1972.
5. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М., 1981.
6. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971.
7. Жданов Г. С., Хунджуа А. Г. Лекции по физике твердого тела. М.: изд-во МГУ, 1988.
8. Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И. Электронная теория металлов. М., 1971.
9. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982.
10. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков. Киев, 1980.
11. Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников/Под ред. Д. М. Гинзберга. М.: Мир, 1990.
12. Фридель Ж. Дислокации. М., 1967.
13. Шалимова К. В. Физика полупроводников. М., 1976.
14. Шмидт В. В. Введение в физику сверхпроводников. М., 1982.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	— ускорение, постоянная решетки, боровский радиус
A	— обменный интеграл, работа
α	— поляризуемость, угла сдвига, температурный коэффициент линейного расширения
\rightarrow	
b	— вектор Бюргера
\rightarrow	
B	— индукция магнитного поля
β	— силовая постоянная; Температурный коэффициент объемного расширения
c	— скорость света, емкость, постоянная Кюри
C_v	— теплоемкость решетки
C_v^{el}	— теплоемкость электронного газа
G_{ij}	— константы упругой жесткости
d	— межплоскостное расстояние
D	— коэффициент диффузии
γ	— относительный сдвиг
e	— заряд электрона
e_{ij}	— истинная деформация
E	— энергия, напряженность электрического поля, модуль Юнга
E_a	— энергия ионизации акцептора, донора
E_c	— энергия края зоны проводимости
E_g	— ширина запрещенной зоны
E_F	— энергия Ферми
E_{Φ}	— энергия образования дефекта Френкеля
E_V	— энергия образования вакансии, энергия потолка валентной зоны
E_m	— энергия миграции
ε	— диэлектрическая проницаемость
ε_0	— электрическая постоянная
ε_{it}	— относительная деформация
$f(E)$	— функция распределения

F	— сила, свободная энергия
F_{hkl}	— структурная амплитуда
g	— фактор спинового вырождения
G	— модуль сдвига
$G(\omega)$	— спектральная функция распределения частот
$h = 2\pi\hbar$	— постоянная Планка
\vec{H}	— напряженность магнитного поля
\hat{H}	— оператор Гамильтона
\vec{H}	— вектор обратной решетки
ξ	— приведенный уровень Ферми
i	— сила тока
I	— сила тока
J	— намагниченность, интегральная интенсивность дифракционных максимумов, поток диффундирующего вещества, первый ионизационный потенциал
k	— волновое число
\vec{k}	— волновой вектор
k_B	— постоянная Больцмана
κ	— магнитная восприимчивость
K	— теплопроводность
χ	— коэффициент сжимаемости, относительная диэлектрическая восприимчивость
l	— длина
L	— длина, число Лорентца
λ	— длина волны, длина свободного пробега, глубина проникновения
m	— масса электрона
m^*	— эффективная масса
M	— масса атома, масса ядра
\vec{M}	— магнитный момент
μ	— магнитная проницаемость, подвижность, линейный коэффициент рассеяния
n	— квантовое число, концентрация электронов, показатель преломления
$\langle n \rangle$	— концентрация фононов
N	— число атомов
$N(E)$	— плотность состояний
N_A	— постоянная Авогадро
ν	— частота колебаний, коэффициент Пуассона
p	— концентрация дырок, импульс, давление
\vec{p}	— квазиимпульс, поляризованность
q	— поверхностная плотность теплового потока
q	— импульс фонона
q_k	— нормальная координата
Q	— энергия активации диффузии
r	— расстояние
\vec{r}	— радиус-вектор
R	— молярная газовая постоянная, коэффициент Холла
ρ	— плотность, удельное сопротивление
S	— площадь; энтропия
σ	— удельная электропроводность, нормальное напряжение
t	— время
T	— температура термодинамическая
τ	— время релаксации, период колебаний
T_K	— температура Кюри
θ_D	— температура Дебая

θ_E	— температура Эйнштейна
u	— потенциальная энергия взаимодействия
v	— скорость
V	— объем, потенциал решетки
x, y, z	— текущие координаты
X	— электроотрицательность
Ψ	— волновая функция
z	— координационное число
Z	— атомный номер
ω	— круговая частота

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адиабатичное приближение 107, 256
Акустические моды 191, 193
Акцепторные уровни 292, 312
Аморфные диэлектрики 476
— металлы 476
— полупроводники 463, 473
Ангармонические колебания 227
Антиферромагнетизм 386, 420
Атомные плоскости 22
Атомный фактор 61
- Базис 17
Бардина—Купера—Шриффера теория 428, 433
Ближний порядок 6
Блоха закон 386
— стенка 394
— функция 260
Бозе—Эйнштейна распределение 199
Бозе-конденсация 436
Бора—Кармана граничные условия 185, 267
Бриллюэна зоны 180, 265, 267
Брэгговское отражение 36
- Вакансии 115, 118, 119, 124, 126
Ван-дер-Ваальса связь 94
Вектор Бюргерса 130
— волновой 60, 262
— сдвига 129
Вигнера—Зейтца ячейка 22
Винтовая ось 29
Восприимчивость магнитная 361, 363, 366, 367, 369
Время релаксации 299, 303, 338
Вульфа—Брэгга формула 56
Вырождение 216
Высокотемпературная сверхпроводимость 415
- Газ вырожденный 216
— классический 215, 216
— фононов 199, 200

— электронов 215
Гармонический осциллятор 180
Гинзбурга—Ландау теория 427
Гистерезис магнитный 362, 390
— электрический 355, 356
Границы зерен 116, 147

Двойникование 164
Дебая температура 212
— частота 210
— волновой вектор 210
Дефекты упаковки 145
— по Френкелю 117, 119
— — Шоттки 118, 121
Деформация 151
Диамагнетизм 361, 364, 372, 404, 419
Диамагнетизм идеальный 404, 419
Джозефсона эффект 414, 420
Дислокации винтовые 130, 131
— краевые 129, 132
— смешанные 130
— частичные 145
Дифракционные методы 53
Диффузия 241
Диэлектрики 329
Диэлектрическая проницаемость 330, 347, 424
— восприимчивость 331
Диэлектрические потери 358
Длина когерентности 432
— свободного пробега 233, 299
Домены 357, 388
Донорные уровни 291
Дырки 243, 288

Жесткость упругая 158

Закон Блоха 386
— Видемана—Франца 235, 298
— Гука 157, 160
— Дебая 211
— дисперсии 178, 183
— Дюлонга—Пти 200
— Кюри 367, 369
— Кюри—Вейсса 358, 376, 378,
— Мотта 466
— Фика 248
— Фурье 229

- Зеркальная плоскость 9
- Зеркальное отражение 8
- Зеркально-поворотная ось 10
- Зона Бриллюэна 186, 265, 267
 - валентная 281
 - запрещенная 281
 - проводимости 281

- Излучение индуцированное 452
 - рекомбинационное 448
 - спонтанное 452
- Импульс электрона 221
 - фотона 198
- Инверсная населенность 452
- Индексы Миллера 24
- Интеграл обменный 109, 381, 383, 384
 - перекрытия 108
- Ионная поляризация 334, 339
 - связь 87

- Квазимпульс 263
- Класс симметрии 12
- Клаузиуса—Мосотти формула 350
- Ковалентная связь 87
- Ковалентные кристаллы 105
- Колебания решетки 176
- Координационное число 45
- Коэрцитивная сила 357, 390, 415, 418, 435, 437
- Коэффициент диффузии 246, 249
 - теплопроводности 229
 - Холла 325
- Кристаллические системы 18
- Критическая температура сверхпроводящего перехода 400, 402
- Куперовские пары 413, 431
- Кюри температура 358, 376, 378

- Лазер 452
- Ланжевена теория парамагнетизма 368
- Лауэ метод 68
- Линейная цепочка двухатомная 188
 - моноатомная 182
- Линейные дефекты 115, 128
- Люминесценция 449

- Магнитная анизотропия 392
 - восприимчивость 361, 363, 366, 367, 369
 - энергия 394

Магноны 385
Масса эффективная 283
Междоузельные атомы 115, 117, 119
Металлическая связь 187
Мейсснера—Оксенфельда эффект 404, 419, 424
Модуль сдвига 158
Молекулярные кристаллы 93
Момент магнитный 361
— электрический 330

Намагниченность диамагнитная 362, 366, 372
— насыщения 371, 388
— парамагнетиков 362, 369, 372
Направления кристаллографические 27
Напряжение механическое 149
Нееля температура 386
Непрямые переходы 443
Нормальные моды колебаний 183
Нормальный процесс 231

Обменная энергия 110, 381
Обратная решетка 37
Одноэлектронное приближение 257
Оптическая накачка 453
Оптические моды колебаний 191, 193
— константы 440
— переходы 443, 444, 446
Ось поворотная 9
Осциллятор гармонический 180
Отражение брэгговское 56

Парамагнетизм 362, 367, 372
Параметр решетки 15
Переходы вертикальные 444
— внутризонные 446
— межзонные 446
— непрямые 443
— прямые 443
Периодический потенциал 260, 273
Пироэлектрики 352, 353
Плазменная частота 195
Пластическая деформация 163
Плотная упаковка шаров 48
Плотность нормальных мод 209, 210
— состояний 221
Поверхностные состояния 293

Поверхность Ферми 219, 269, 431
Поглощение света 441
Подвижность носителей заряда 299, 302, 311, 314, 467
Показатель преломления комплексный 440
Полупроводники 281, 303, 312, 463
Поляризуемость дипольная 336, 344
— ионная 334, 339
— электронная 331, 343
Поляроны 318
Постоянная Маделунга 101
Потенциал Борна—Майера 91, 104
— Ленарда—Джонса 96
— решетки 93—97
Приближение Хартри—Фока 258
Примитивная ячейка 16
Принцип Паули 216
Проводимость примесная 312, 317
— собственная 303, 317
Процессы переброса 232
Прочность кристаллов 158
Пьезоэлектрики 352

Распределение Бозе—Эйнштейна 199
— Больцмана 217
— Ферми—Дирака 217
Разогрев электронного газа 321
Рассеяние на примесях 302, 315
— — тепловых колебаниях решетки 311
Рекомбинация носителей 448
Решетки Бравэ 20

Сверхпроводимость 399
Связь Ван-дер-Ваальса 93
— водородная 83
— ионная 87
— ковалентная 87
— металлическая 87
Сегнетоэлектрики 355
Сжимаемость 103
Символы кристаллографические 15, 22, 24, 27
Симметрия 8
Сингония 20
Спектр поглощения 441
Спиновые волны 385
Структурные суммы 97, 101
Структурный фактор 62
Сфера Эвальда 59

Тамма уровня 294
Температура Дебая 212
— Кюри 358, 376, 378
— Нееля 386
— сверхпроводящего перехода 400, 402
— Ферми 218, 375
— Эйнштейна 206
Температурный фактор 65
Тензор деформации 156
— напряжения 151
Тепловое расширение 225
Теплоемкость решетки 200, 213
— электронного газа 224
Теплопроводность диэлектриков 230
— металлов 235
Трансляция 9, 15, 28

Упорядочение магнитное 376, 379, 380, 386
Упрочнение кристаллов 170
Упругие волны 178
Уровень Ферми 216, 219

Ферримагнетизм 362, 376, 380, 386
Ферромагнетизм 362, 376, 380, 386
Фононы 199
Френкеля дефект 117, 119
Фрёлиха взаимодействие 428

Характеристическая температура Дебая 212
— Эйнштейна 206
Хвосты зон 461, 464

Центры окраски 125, 126

Число состояний 24
Частота Дебая 210
— Лармора 336
— Эйнштейна 203, 206

Ширина запрещенной зоны 281
Шоттки дефект 118, 121

Щель подвижности 462
— энергетическая 282, 410, 421, 434

Экситоны 445
Экситонное поглощение 445
Электронное сродство 85
Электронный парамагнитный резонанс 397
Электроотрицательность 85
Электропроводность диэлектриков 316
— металлов 237, 298
— полупроводников 303, 312, 463
Элементы симметрии 9, 28
Энергетические зоны 276, 279, 281
Эффект Баркгаузена 390
— Джозефсона 414, 420
— Ганна 322
— изотопический 408, 419
— Мейсснера—Оксенфельда 404, 419, 424
— Холла 325
Эффективная масса 283

Ядерный магнитный резонанс 398
Ячейка Бравэ 20
— Вигнера—Зейтца 22
— примитивная 16
— элементарная 16

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Глава 1. Структура кристаллов и способы ее определения	8
1.1. Точечная симметрия кристаллов	8
1.2. Пространственная решетка кристалла	14
1.3. Трансляционная симметрия кристаллов. Кристаллографические системы координат. 14 трансляционных решеток Бравэ	18
1.4. Кристаллографические символы узловых плоскостей и прямых	22
1.5. Трансляционные элементы симметрии	27
1.6. Обратная решетка	37
1.7. Основные понятия кристаллохимии	41
1.8. Методы определения атомной структуры твердых тел	53
1.9. Симметрия и физические свойства кристаллов	74
Глава 2. Межатомное взаимодействие. Основные типы связей в твердых телах	83
2.1. Классификация твердых тел. Типы связи	83
2.2. Энергия связи	88
2.3. Молекулярные кристаллы	93
2.4. Ионные кристаллы	99
2.5. Ковалентные кристаллы	105
2.6. Металлы	112
Глава 3. Дефекты в твердых телах	115
3.1. Классификация дефектов	115
3.2. Тепловые точечные дефекты	116
3.3. Равновесная концентрация точечных дефектов	119
3.4. Тепловые дефекты в бинарных кристаллах	124
3.5. Радиационные дефекты	126
3.6. Дислокации	128
3.7. Контур и вектор Бюргерса	130
3.8. Напряжения, необходимые для образования дислокации в совершенном кристалле	133
3.9. Движение дислокаций	135

3.10. Напряжения, связанные с дислокациями. Энергия дислокации	137
3.11. Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами	142
3.12. Источники дислокаций	144
3.13. Дефекты упаковки и частичные дислокации	145
3.14. Границы зерен	147
Глава 4. Механические свойства твердых тел	148
4.1. Напряженное и деформированное состояния твердых тел	148
4.2. Упругость. Закон Гука для изотропных твердых тел	157
4.3. Закон Гука для анизотропных твердых тел	160
4.4. Пластические свойства кристаллических твердых тел	163
4.5. Хрупкое разрушение	172
Глава 5. Колебания атомов кристаллической решетки	176
5.1. Одномерные колебания однородной струны	177
5.2. Упругие волны в монокристаллах	179
5.3. Колебания одноатомной линейной цепочки	182
5.4. Колебания одномерной решетки с базисом	188
5.5. Колебания атомов трехмерной решетки	196
Глава 6. Тепловые свойства твердых тел	201
6.1. Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга-Пти	201
6.2. Теория теплоемкости Эйнштейна	202
6.3. Теория теплоемкости Дебая	206
6.4. Вывод формулы для теплоемкости, исходя из представления о фононах	214
6.5. Теплоемкость металлов. Учет вклада свободных электронов	215
6.6. Тепловое расширение твердых тел	225
6.7. Теплопроводность твердых тел	229
6.8. Теплопроводность, обусловленная атомными колебаниями	229
6.9. Теплопроводность металлов. Учет вклада свободных электронов	235
6.10. Диффузия в твердых телах	241
Глава 7. Основы зонной теории твердых тел	253
7.1. Классификация твердых тел по величине электропроводности	253
7.2. Уравнение Шредингера для твердого тела	255
7.3. Одноэлектронное приближение	257

7.4. Функции Блоха	260
7.5. Свойства волнового вектора электрона в кристалле. Зоны Бриллюэна	262
7.6. Поверхность Ферми	269
7.7. Энергетический спектр электронов в кристалле. Модель Кронига — Пенни	273
7.8. Заполнение зон электронами. Металлы, диэлектрики, полупроводники	281
7.9. Эффективная масса электрона	283
7.10. Энергетические уровни примесных атомов в кристалле	288
7.11. Локализованные состояния, связанные с поверхностью	293
Глава 8. Электрические свойства твердых тел	296
8.1. Основные свойства металлов	296
8.2. Электропроводность металлов	298
8.3. Собственная проводимость полупроводников	303
8.4. Проводимость примесных полупроводников	312
8.5. Электропроводность диэлектриков	316
8.6. Свойства твердых тел в сильных электрических полях	321
8.7. Эффект Холла	325
8.8. Влияние поверхностных уровней на электрические свойства твердых тел	328
Глава 9. Свойства диэлектриков	329
9.1. Поляризация диэлектриков. Основные характеристики	329
9.2. Электронная упругая поляризация	331
9.3. Ионная упругая поляризация	334
9.4. Дипольная упругая поляризация	336
9.5. Особенности тепловой поляризации	338
9.6. Ионная тепловая поляризация	339
9.7. Электронная тепловая поляризация	343
9.8. Дипольная тепловая поляризация	344
9.9. Связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью	347
9.10. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости	350
9.11. Некоторые особенности поляризации нецентросимметричных диэлектриков	351
9.12. Сегнетоэлектрики	355
9.13. Диэлектрические потери	358
Глава 10. Магнитные свойства твердых тел	361
10.1. Классификация магнетиков	361

10.2. Природа диамагнетизма	364
10.3. Природа парамагнетизма	367
10.4. Диамагнетизм и парамагнетизм твердых тел	372
10.5. Ферромагнетизм. Молекулярное поле Вейсса	376
10.6. Опыт Дорфмана	379
10.7. Обменное взаимодействие и его роль в возникновении ферромагнетизма	380
10.8. Спиновые волны	385
10.9. Антиферромагнетизм и ферримагнетизм	386
10.10. Ферромагнитные домены	388
10.11. Магнитный резонанс	397
Глава 11. Сверхпроводимость	399
11.1. Нулевое сопротивление	400
11.2. Температура сверхпроводящего перехода	402
11.3. Идеальный диамагнетизм	404
11.4. Критическое магнитное поле	406
11.5. Кристаллическая структура и изотопический эффект	408
11.6. Электронный вклад в теплоемкость	409
11.7. Поглощение электромагнитного излучения	410
11.8. Квантование магнитного потока	412
11.9. Эффекты Джозефсона	414
11.10. Высокотемпературная сверхпроводимость	415
11.11. Теория сверхпроводимости Ф. и Г. Лондонов	421
11.12. Теория Гинзбурга—Ландау	427
11.13. Притяжение между электронами	428
11.14. Куперовские пары	431
11.15. Теория Бардина—Купера—Шриффера	433
Глава 12. Оптические свойства твердых тел	438
12.1. Виды взаимодействия света с твердым телом	438
12.2. Оптические константы	440
12.3. Поглощение света кристаллами	441
12.4. Рекомбинационное излучение в полупроводниках	448
12.5. Спонтанное и индуцированное излучение. Твердотельные лазеры	452
Глава 13. Физические свойства аморфных твердых тел	455
13.1. Структура аморфных твердых тел	456
13.2. Энергетический спектр некристаллических твердых тел	458
13.3. Аморфные полупроводники	463
13.4. Применение аморфных полупроводников	473
13.5. Аморфные диэлектрики	476
13.6. Аморфные металлы	476

Учебное издание

**Павлов Павел Васильевич
Хохлов Александр Федорович**

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

**Редактор Т.А. Рыкова
Художественный редактор Ю. Э. Иванова
Технический редактор Н.В. Быкова**

ЛР № 010146 от 25.12.96. Изд. № ФМ-208. Подп. в печать 20.12.99
Формат 60x90 ¹/₁₆. Бум. газетная. Гарнитура «Литературная». Печать офсетная
Объем: 31,0 усл. печ. л., 31,0 усл. кр.-отг., 30,8 уч.-изд. л.
Тираж 8000 экз. Заказ № 623

ГУП Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4,
Неглинная ул., д. 29/14

Отпечатано в ГУП ИПК «Ульяновский Дом печати»

432601, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14

Издательство «ВЫСШАЯ ШКОЛА»

Адрес издательства: 101430, г. Москва, ул. Неглинная, 29/14.
тел.: 200-04-56 /справочный/

Отдел маркетинга: (095) 200-59-39, 200-07-69,
факс (095) 200-03-01.
E-mail 9341.g23@g23.relcom.ru

Отдел рекламы: (095) 200-33-70, факс (095) 200-06-87

Телефон магазина: (095) 200-30-14

Схема проезда



Проезд:

м. Пушкинская, далее троллейбус
№ 15 или № 31 до остановки
“Трубная площадь” или
м. “Цветной бульвар”

МЫ БУДЕМ РАДЫ ВИДЕТЬ ВАС!