Министерство образования и науки Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего образования
«Омский государственный технический университет»

Вал. И. Суриков, Вад.И. Суриков

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Учебное пособие

Омск
Издательство ОмГТУ
2016

Рецензенты:

Т.А. Аронова, канд. физ.-мат. наук, доцент каф. «Физика и химия» ОмГУПС;

В.А. Федорук, канд. техн. наук, доцент, зав. каф. «Физика» СибАДИ

Суриков Вал.И., Суриков Вад.И.

Основы теории твердого тела: Учебное пособие. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2016. – 95 с.

Подготовлено в соответствии с ФГОС для магистрантов дневной формы обучения направления 28.02.04. – «Наноинженерия». Может быть рекомендовано также для аспирантов, обучающихся по направлению 03.06.01. – «Физика и астрономия» по направленности «Физика конденсированного состояния».

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Омского государственного технического университета

Введение

Цель настоящего учебного пособия – оказать помощь магистрантам направления 28.04.02 – «Наноинженерия» при изучении дисциплины «Основы теории твердого тела», включенной в учебный план данного направления. Потребность издания учебного пособия диктуется необходимостью усвоения студентами основных положений физики твердого тела.

В учебное пособие включены шесть тем, выносимых на семинарские занятия, а также темы для обсуждения «за круглым столом». Каждая из шести тем включает вопросы, предлагаемые для обсуждения на занятии, и краткую теорию, предназначенную для подготовки к занятию.

В первой теме затрагиваются вопросы, связанные с классификацией и структурой твердого тела: дана классификация твердого тела на основе межатомных связей; введены основные понятия, описывающие симметрию и структуру кристаллов; обсуждаются особенности дифракции в кристаллах трех типов излучений; вводится обратное пространство.

Во второй теме рассматриваются вопросы, касающиеся динамики кристаллической решетки: анализируется колебательный спектр решетки; излагаются вопросы классической статистики и основ квантовой статистики фононов; рассматриваются тепловые свойства твердых тел.

Третья тема посвящена свойствам электронной подсистемы в металлах: приведена классическая теория свободных электронов; даются основы квантовая статистики электронов и объяснение тепловых и электрических свойств металлов; приводится зонная теория твердых тел; обсуждаются особенности динамики движения электронов в твердых телах.

В четвертой теме рассматриваются свойства полупроводников. Здесь анализируется проводимость собственных и примесных полупроводников, электронно-дырочного перехода; обсуждаются вопросы, связанные с равновесной статистикой электронов.

Диэлектрические свойства твердых тел представлены в пятой теме. В ней обсуждаются такие вопросы как макроскопическое электрическое поле, деполяризующее поле, локальное электрическое поле на атоме, диэлектрическая проницаемость и поляризуемость, виды поляризации диэлектриков, диэлектрическая релаксация.

Шестая тема посвящена магнитным свойствам твердых тел: разбирается природа и анализируются свойства диамагнетиков, парамагнетиков, ферро-, ферри- и антиферромагнетиков; дается понятие об электронном парамагнитном и ядерном магнитном резонансе.

1. ТЕМА
«Классификация твердых тел. Структура кристаллов»

1.1. Вопросы

1. В чем принципиальная разница между аморфными и кристаллическими телами?
2. Перечислить типы межатомных связей. Дать понятие об энергии связи между атомами в твердом теле.
3. Вандерваальсово взаимодействие, его суть.
4. Суть теории ковалентной связи по Гайтлеру и Лондону.
5. Каковы особенности ионной связи?
6. Какова природа металлической связи?
7. Симметрия кристаллов, основные понятия: вектора трансляции, оператор трансляции, элементарная ячейка, решетка Бравэ, базис.
8. Перечислить типы операций симметрии и соответствующие им точечные элементы симметрии. Возможные типы плоских решеток Бравэ.
9. Трехмерные решетки Бравэ, дать характеристики решеток.
10. Описание кристаллографических направлений и плоскостей, индексы Миллера.
11. Перечислить возможные экспериментальные методы изучения кристаллических решеток. Дать сравнительный анализ экспериментальных методов.
12. Сформулировать и объяснить условие дифракции Брэгга-Вульфа. Достоинства и недостатки условия дифракции.
13. Вывести уравнение Лауэ, какие особенности этих уравнений?
14. Перечислить и охарактеризовать известные методы исследования структуры кристаллов.
15. Обратная решетка. Какими свойствами обладают вектора обратной решетки?
16. Сформулировать и вывести условия дифракции в обратном пространстве.
17. Дать понятие о зонах Бриллюэна.

1.2. Краткая теория

1.2.1. Аморфные и кристаллические тела

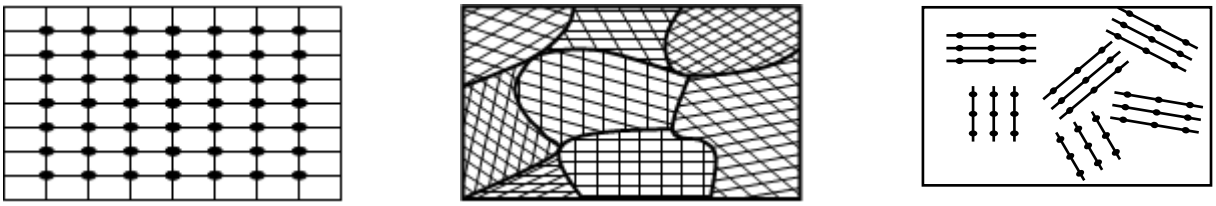
Твердые тела разделяются на кристаллические и аморфные. Аморфные тела проявляют главным образом ближний порядок в связях между ближайшими соседями. Примеры: полимеры, угольная сажа, аллотропные формы селена,

сурьмы, стекло. Стекло – аналог переохлажденной жидкости с высокой вязкостью, препятствующей принять упорядоченную форму атомов.

Кристаллические тела проявляют дальний порядок в связях между атомами (дальний порядок существует на расстояниях, значительно превышающих межатомные).

В теории твердого тела (ТТТ) рассматриваются кристаллы, изучение которых представляют собой сложную задачу. В фундаментальной ТТТ вначале рассматриваются модели абсолютно чистых монокристаллов бесконечно больших размеров. Влияние примесей, дефектов и т.д. рассматривается как возмущение.

Правильность геометрической формы и анизотропии кристаллов не проявляются по той причине, что кристаллические тела обычно встречаются в виде **поликристаллов**, состоящих из беспорядочно ориентированных *кристалликов* (*кристаллитов*) размером около 10^{-4} м. (см. рис. 1.1). В поликристаллах анизотропия наблюдается только в пределах одного кристаллита. Твердое тело из-за беспорядочно ориентированных кристаллитов анизотропию не обнаруживает. При создании особых условий кристаллизации можно получить большие одиночные кристаллы – **монокристаллы**.



Монокристалл Поликристалл Блоки мозаики

Рис. 1.1

Строгий порядок в расположении частиц не распространяется на весь монокристалл, а местами прерывается. Монокристаллы состоят из **блоков мозаики**, размер которых составляет порядок от 10^{-6} до 10^{-8} м, величина углов между ними – от нескольких секунд до десятков минут. Так как кристаллическая решетка в соприкасающихся блоках имеет различную ориентацию, то возникает переходной слой, в котором решетка постепенно переходит от ориентации, свойственной одному блоку, к ориентации, свойственной другому блоку. Поэтому решетка в этом слое искажена по сравнению с решеткой идеального кристалла.

1.2.2. Типы межатомных связей

Все механизмы связи между атомами обусловлены силами электрического притяжения и отталкивания, но специфической квантовой природы. Типы и силы связи зависят от конкретного строения электронных оболочек взаимодействующих атомов.

Различные типы кристаллов характеризуются **энергией связи**. *Энергия связи равна разности потенциальных энергий системы изолированных атомов и связанной системы атомов за вычетом кинетической энергии.*

В зависимости от того, каков механизм возникновения сил между частицами твердого тела, различают:

1. Вандерваальсово взаимодействие.
2. Ковалентную связь.
3. Ионную связь.
4. Металлическую связь.
5. Водородную связь.

Этим связям сопоставляют соответствующие кристаллы.

Вандерваальсово взаимодействие.

Вандерваальсово (ВДВ) взаимодействие существует между близко расположенными нейтральными атомами или молекулами. Это слабое взаимодействие.

Природа сил притяжения объяснена Лондоном. Атомы и молекулы притягиваются друг к другу электрическими силами за счет существования флуктуирующих дипольных моментов (за счет нулевых колебаний в силу принципа неопределенности). Мгновенное поле дипольного момента пропорционально $\left(\frac{1}{\mathrm{r}}\right)^3$. Потенциальная энергия взаимодействия диполей

$$E_{\text{притяж.}} = -A/r^6. \qquad (1.1)$$

При сближении атомов происходит перекрытие оболочек и возникновение сил отталкивания (рис. 1.2), энергия которых описывается с помощью *характерной длины* ρ:

$$E_{\text{св.}} = -\,{}^{A}\!/_{r^6} + B\exp(-{}^{r}\!/_{\rho}). \qquad (1.2)$$

Энергия связи $E_{\text{св.}}$ и равновесное расстояние r определяется параметрами A, B и ρ.

Ковалентная связь.

Ковалентная связь образуется за счет взаимодействия между двумя электронами, когда эти электроны обобществлены парой соседних атомов. В области между двумя атомами возникает высокая плотность электронного заряда.

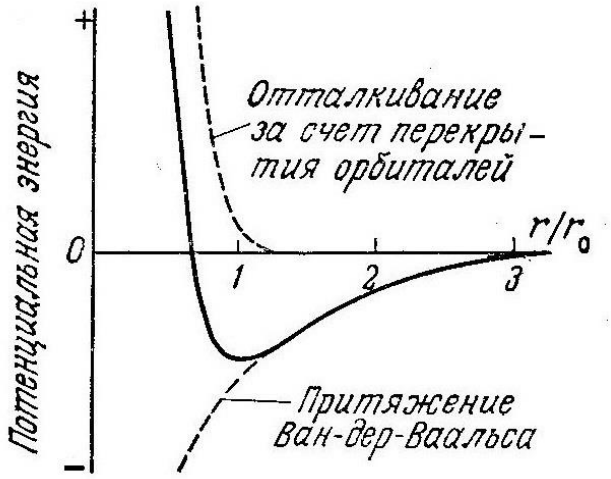


Рис. 1.2

Ковалентная связь характерна явно выраженными преимущественными направлениями связи (например, углерод может образовывать 4 связи вдоль ребер тетраэдра под углами 109,5 град.).

Объяснение этого типа связи на примере молекулы водорода H_2 дали Гайтлер и Лондон. В основе возникновения ковалентной связи лежит *обменное взаимодействие* или обменный эффект, обусловленный обменом атомов электронами и имеющий чисто квантовую природу. Силы такого взаимодействия называются *обменными силами*. В зависимости от ориентации спинов обобществленных электронов обменное взаимодействие может проявляться в возникновении сил притяжения или отталкивания между сближающимися атомами. При сближении атомов состояние 1s расщепляется на два состояния. Для состояния σ_g с четной (симметричной) орбитальной волновой функцией на промежуточных расстояниях энергия уменьшается (тенденция к притяжению) (рис. 1.3). В соответствии с принципом Паули в этом состоянии на уровне должно быть два электрона с антипараллельными спинами. В этом состоянии плотность электронного заряда $-e|\Psi|^2$ сконцентрирована между ядрами (притяжение). По принципу Паули полная волновая функция в состоянии σ_u должна быть антисимметричной, поэтому два электрона имеют параллельные спины. При этом данное состояние является анти связывающим для любых r (рис. 1.3). Ковалентная связь является направленной, образуется в том направлении, в котором $e|\Psi|^2$ наибольшая. Ковалентная связь является насыщенной. Понятие «*степень насыщения*» – отношение электронов в атоме, принимающих участие

в установлении связей к числу «ближайших соседей». К веществам с ковалентной связью относятся:

- большинство органических соединений;
- твердые и жидкие вещества, у которых связи образуются парами атомов H, O, N, парами атомов галогенов;
- элементы VI, V, IV групп (алмаз, Si, Ge) и ряд других веществ.

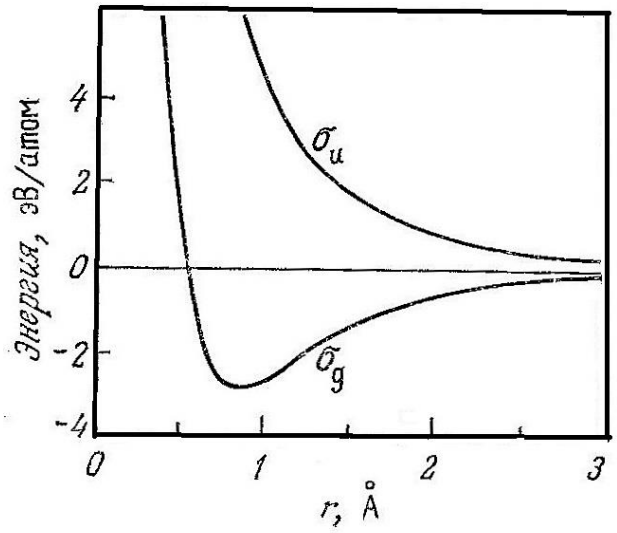


Рис. 1.3

Ионная связь.

Ионный кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов. Конфигурация ионов такова, что

$$E_{\text{кул. оттал.}} < E_{\text{кул. притяж.}} \tag{1.3}$$

Пример с кристаллом NaCl. Потенциал ионизации атома Na невелик, поэтому электрон от атома Na переходит к атому Cl и кристаллизация происходит в виде Na^+Cl^-. Энергия кулоновского притяжения ионов Na^+ и Cl^-

$$E_{\text{кул.}} = -\ e^2/4\pi\,\varepsilon_0 r. \tag{1.4}$$

Благодаря отталкиванию вследствие принципа Паули, энергия связи

$$E_{\text{св.}} = -\ e^2/4\pi\,\varepsilon_0 r + C\,\exp(-r/\rho). \tag{1.5}$$

Полная энергия образования одной молекулы кристалла

$$E_{\text{св.}} = -\,\alpha\,(e^2/4\pi\,\varepsilon_0 r) + C\,exp(-r/\rho), \tag{1.6}$$

где α – *постоянная Маделунга*, величина которой для данной решетки определяется ее геометрией, а значения C и ρ могут быть получены только с помощью квантовомеханического расчета. Стабильному состоянию соответствует минимум энергии.

Металлическая связь.

Металлические кристаллы состоят из решетки положительных ионов и «электронного газа». Связь между ионами – электронная, ненасыщенная (число валентных электронов в атоме меньше числа связей). Электронный газ в металлах «цементирует» отталкивающиеся ионы, объединяя их в единый кристалл. Энергия связи из-за большого числа связей в расчете на атом является заметной величиной (4,4 эВ на атом Ni с ГЦК решеткой).

Особенности электронных состояний в металлах:

1. Волновые функции электронов в металлах сильно перекрываются;
2. Связь в металлах кристаллах обуславливается тем, что средняя энергия валентного электрона меньше, чем у изолированных атомов (не все электроны участвуют в образовании связей);
3. Для более строго рассмотрения металлической связи необходимо учитывать ряд факторов:

- Электростатическое отталкивание электронных остовов,
- Вандерваальсово притяжение между ионами и их отталкивание,
- Корреляцию электронов внутри электронного газа и т.д.

1.2.3. Симметрия кристаллов

Трансляционная симметрия. Идеальный монокристалл – бесконечное повторение в трехмерном пространстве идентичных *блоков* одинаковой ориентации. *Блок* – это *базис*, представляющий собой атом, молекулу, либо группу атомов или молекул. *Базис – это кол-во вещества, содержащегося в элементарной ячейке, которая имеет форму трехмерного параллепипеда.*

Путем трансляции *элементарной ячейки* можно заполнить все пространство. Оператор трансляции имеет вид:

$$\boldsymbol{T} = n_1\boldsymbol{a} + n_2\boldsymbol{b} + n_3\boldsymbol{c}. \qquad (1.7)$$

Векторы трансляции $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ (примитивные вектора трансляции) направлены вдоль трех смежных ребер элементарной ячейки, n_1, n_2, n_3 - произвольные целые числа. Если набор точек принадлежат кристаллической решетке, то справедливо соотношение:

$$\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} + \boldsymbol{T}. \qquad (1.8)$$

Оператор трансляции $\boldsymbol{T}$ определяет *пространственную кристаллическую решетку или решетку Браве*. Эти понятия чисто геометрические. Реальная кристаллическая решетка (структура) – это *пространственная решетка + базис.* Решетка, составленная из точек $\boldsymbol{r}'$, и векторы трансляции $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ называются *примитивными*. *Примитивный базис* - это минимальное число атомов или молекул, которое достаточно для определения данной кристаллической структу-

ры. Примеры примитивных базисов приведены на рис. 1.4. Пространственная решетка описывает лишь геометрическое расположение точек в пространстве.

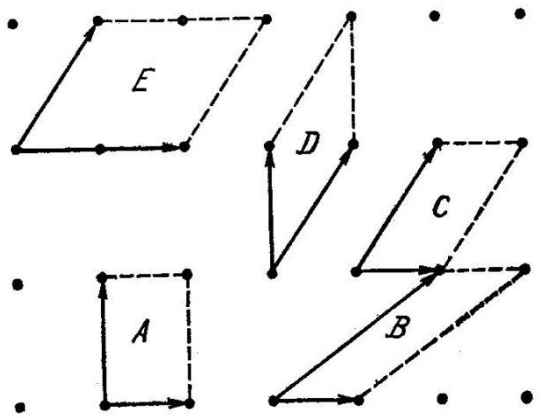


Рис. 1.4

Для описания кристаллической *структуры* необходимо задать *симметрию базиса*. *Базис характеризуется совокупностью координат атомов, расстояний между ними и направлений (углов) связи, которая повторяется в окрестности каждой точки решетки.* Симметрию базиса по отношению к операциям симметрии нельзя отделить от симметрии пространственной решетки. В связи с этим базису ставится в соответствие одна из конечного числа *точечных групп.*

Симметрия решетки. Кристаллическая структура может быть описана определенным набором *точечных элементов* симметрии (ТЭС), образующих *точечную группу. ТЭС – это элементы симметрии относительно точки.* Различают *операции* симметрии и соответствующие им *элементы* симметрии. *Операции симметрии – это операции, в результате которых кристаллическая решетка оказывается совмещенной сама с собой.*

Типы операций симметрии и соответствующие им элементы представлены в табл. 1:

Таблица 1.1

Типы операций симметрии	Соответствующие им элементы
Трансляция	Вектор трансляции ***T***
Отражение от плоскости	Плоскость зеркальной симметрии m
Вращение вокруг оси	Оси вращения (1, 2, 3, 4)
Инверсия	Элементы 2, m
Скольжение	Элементы m, ***T***
Винтовой поворот	Оси вращения (1, 2, 3, 4) с одновременным переносом вдоль оси

Точечные элементы симметрии накладывают ограничения на возможный тип решетки Бравэ. Поэтому возможны только 5 плоских решеток:

1. Поворотная ось 1 - решетка должна быть косоугольной;
2. Поворотная ось 4 накладывает ограничения такие, что решетка должна быть квадратной;
3. Наличие поворотной оси 2 и зеркальной плоскости приводит к прямоугольной решетке;
4. Наличие поворотной оси 3 приводит к решетке гексагонального типа.
5. Зеркальная плоскость требует, чтобы решетка была прямоугольной центрированной.

В случае трехмерных решеток возможны 14 типов решеток Браве, которые можно сгруппировать в 7 кристаллических систем (сингоний): моноклинную, триклинную, ромбическую, ромбоэдрическую (или тригональную), гексагональную, тетрагональную и кубическую. Типы решеток Бравэ и их параметры приведены в таблице 1.1. Каждая сингония характеризуется своим набором единичных векторов решетки и углов между векторами ***a***, ***b***, ***c***. Например, для кубической сингонии характерны следующие значения величин: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$, где a, b, c являются параметрами ячейки и α, β, γ - углы между векторами.

В каждой сингонии решетки делятся по степени заполнения их атомами. Для кубической сингонии наблюдается три ячейки: простая кубическая - на ячейку приходится один атом; объёмно-центрированная кубическая (ОЦК) - на ячейку приходится два атома; гранецентрированная кубическая (ГЦК) - на ячейку приходится четыре атома (рис.1.5).

Все известные в природе кристаллические тела имеют одну из **14** решеток Бравэ, которые отличаются друг от друга типом симметрии и степенью заполнения ячеек атомами.

Примеры кристаллических решеток Браве:

- примитивная или простая кубическая (P, ПК) – полоний;
- Объёмно-центрированная кубическая (I, ОЦК) – Li, K, Na;
- Гранецентрированная кубическая (F, ГЦК) – Cu, Ag, Ni и др.

Кристаллические структуры многих веществ – комбинация нескольких простых решеток (алмаз – F + смещенная на a/4 F).

Для описания решеток вводятся следующие характеристики:

- *Координационное число* – число ближайших соседей;
- *Атомный радиус* – половина расстояния между центрами ближайших атомов;
- *Параметры элементарной ячейки*;

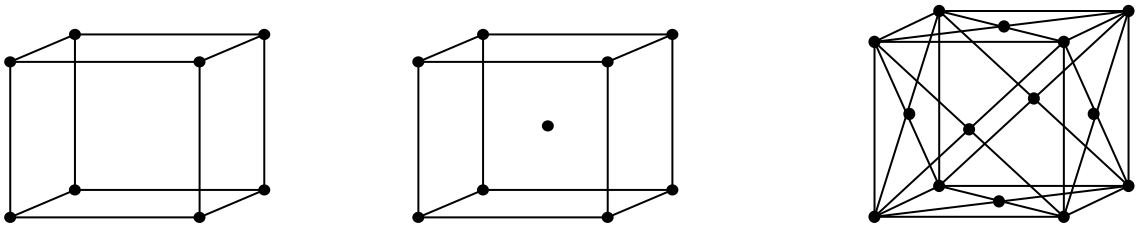
- *Относительная плотность упаковки* атомов.

Примеры кристаллических решеток кубической сингонии приведены на рис. 1.5.

Индексы Миллера и кристаллографические направления. Положение точки в элементарной ячейке определяется тремя числами: n_1, n_2, n_2 – расстояния от данной точки до начала координат, выраженные в единицах ребер элементарной ячейки $[[n_1\ n_2\ n_2]]$ (рис. 1.6).

Таблица 1.2

Система	Параметры элементарных ячеек	Решетки Браве, совместимые с системой
Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	*P* (примитивная)
Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	*P* (примитивная) *I* (объемно-центрированная)
Ромбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	*P* (примитивная) *C* (базоцентрированная) *I* (объемно-центрированная) *F* (гранецентрированная)
Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	*P* (примитивная) *I* (объемно-центрированная)
Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	*P* (примитивная или простая кубическая) *I* (объемно-центрированная) *F* (гранецентрированная)
Тригональная или ромбоэдрическая	$a = b = c$ $120° > \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	R (ромбоэдрическая примитивная)
Гексагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°, \quad \gamma = 120°$	*P* (примитивная ромбоэдрическая)



Простая кубическая ОЦК ГЦК

Рис. 1.5

Семейство плоскостей в кристалле задается *индексами Миллера. Индексы Миллера – это набор целых чисел h, k, l, которые находятся из выражения*

$$h : k : l = n_1^{-1} : n_2^{-1} : n_3^{-1}. \quad (1.9)$$

Индексы Миллера обозначают: (*hkl*). В качестве *h, k, l* выбирают наименьшие целые числа. В гексагональных и тригональных кристаллах принято использовать набор 4 индексов Миллера, равным обратным значениям n точек пересечения плоскости с осями a_1, a_2, a_3 и *c*. *Кристаллографическое направление* [*hkl*]

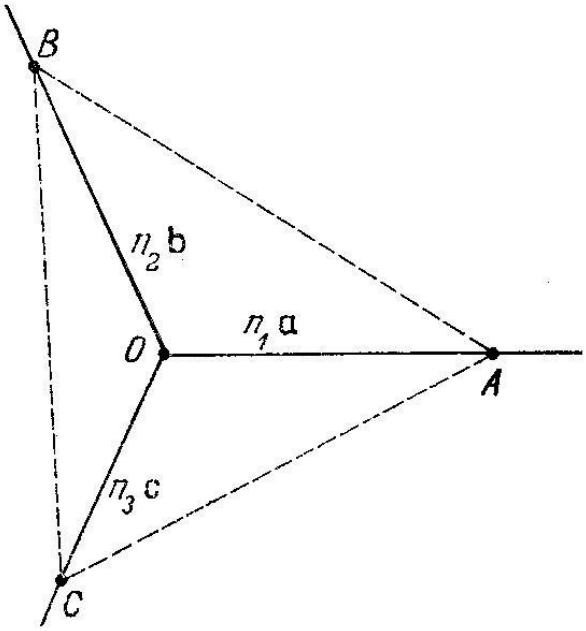


Рис. 1.6

определяется как набор целых чисел, относящихся друг к другу как косинусы углов между данным направлением и осями ячейки. Примеры определения индексов плоскостей приведены на рис. 1.7.

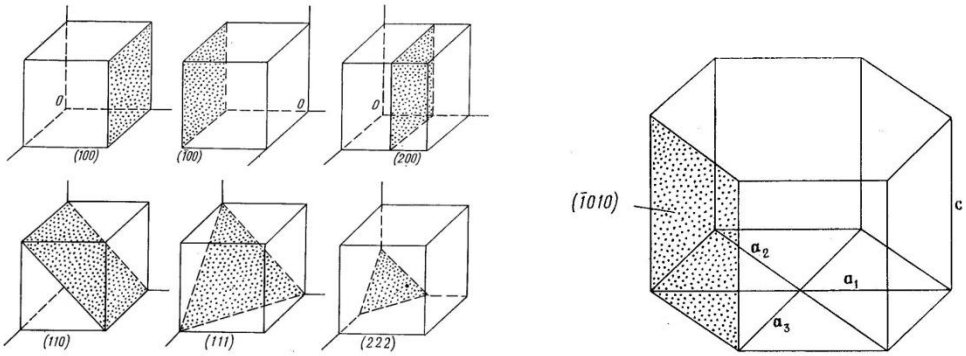


Рис. 1.7

1.2.4. Дифракция как метод исследования структуры кристаллов

Разрешающая способность видимого света и ультрафиолетового излучения недостаточна для изучения структуры кристаллов ($\lambda \gg 1$ Å). Для исследования кристаллической структуры используют дифракционные методы, когда $\lambda \sim 1$ Å. Фурье-анализ позволяет определить:

- средние расстояния между атомными плоскостями;
- углы между атомными плоскостями;
- симметрию точечных групп;
- координаты отдельных атомов.

Для исследования структуры кристаллов чаще всего используются три типа квантовых частиц:

фотоны рентгеновского излучения;

- электроны;
- нейтроны.

Оценим энергию частиц для получения длин волн, используемых в кристаллографии.

1. Фотоны рентгеновского излучения:

$\lambda = c/\nu = hc/E$, откуда $E = 12{,}4/\lambda$, $[\lambda]$ = Å, $[E]$ = кэВ.

2. Электроны:

$\lambda = h/mv = h/(2mE)^{1/2}$, откуда: длине волны в 1 Å соответствует энергия $E \sim 150$ эВ.

3. Нейтроны: $\lambda = h/Mv = h/(2ME)^{1/2}$, откуда: длине волны в 1 Å соответствует энергия $E \sim 0{,}08$ эВ.

Указанные три типа излучения применяют для получения различной (хотя и перекрывающейся) информации относительно структуры твердых тел. Рентгеновское излучение с энергией фотонов 10 – 100 кэВ способно проникать от-

носительно глубоко внутрь кристалла, поэтому его широко применяют в большом числе методов (рассмотрено ниже) анализа неизвестных структур. Один из недостатков – проблемы с использованием для определения положения очень легких атомов.

Электроны. Поскольку электрон заряженная частица, то он проникает в кристалл лишь на несколько сотен ангстрем. Этот тип частиц используют, как правило, в двух случаях:

1. При изучении поверхностных слоев и состояния поверхности кристалла. При изучении тонких пленок; дифракция электронов оказалась полезной для выявления отличий структурных свойств тонких слоев вещества от свойств «идеального» монокристалла.

2. При изучении тонких пленок; дифракция электронов оказалась полезной для выявления отличий структурных свойств тонких слоев вещества от свойств «идеального» монокристалла.

Медленные нейтроны. Используются в основном в двух случаях:

1. При изучении немагнитных кристаллов. Нейтроны взаимодействуют только с ядрами (нет заряда, а масса много больше массы электронов в атомной оболочке). Дифракционная картина аналогична рентгеновской. Отличие: нейтроны эффективно рассеиваются на легких атомах.

2. Магнитные кристаллы (магнетики). Наличие у нейтрона магнитного момента приводит к дополнительному усложнению дифракционной картины. Упругое рассеяние нейтронов может служить источником информации о распределении магнитных моментов.

Условие дифракции Вульфа-Брэгга.

В 1913 г. Брэгг и Вульф предложили простое математическое выражение необходимого условия дифракции волн на серии параллельных (атомных) плоскостей. Были использованы законы геометрической оптики без учета дифракции Фраунгофера. Условие эффективного зеркального отражения будет иметь вид:

$$2d\sin\theta = n\lambda\,, \tag{1.10}$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения. Условие дифракции Брэгга-Вульфа справедливо для разных семейств атомных плоскостей, что позволяет получить информацию о структуре кристалла. Однако для однозначного определения расстояния d между плоскостями с индексами Миллера нужно иметь дополнительные данные, например связь d с индексами. Можно показать, для кубической решетки справедливо:

$$d = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}, \tag{1.11}$$

где a – параметр решетки. Условие Брэгга-Вульфа является необходимым, но недостаточным условием эффективного зеркального отражения от кристалла – необходимо дополнительно учитывать атомный и структурный факторы рассеяния.

Уравнение Лауэ.

Пусть монохроматическое излучение с длиной волны λ падает на атомную цепочку с параметром a, расположенную вдоль оси x (рис. 1.8). Согласно

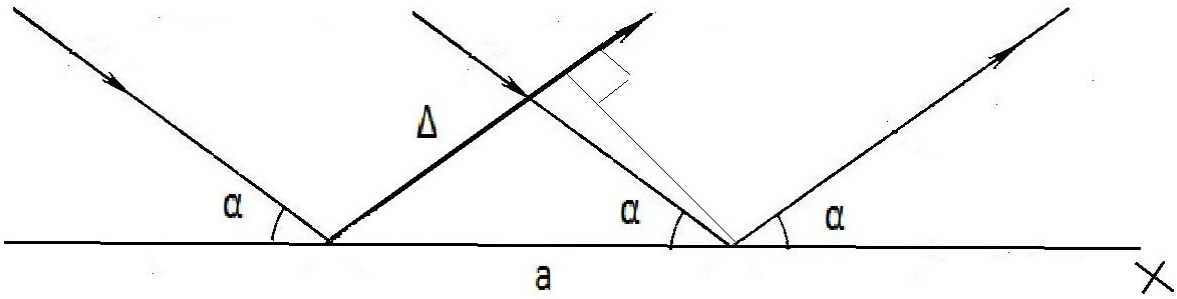


Рис. 1.8

дифракции Фраунгофера для рассеянных волн усиление в направлении угла скольжения *α:*

$$\Delta = a\,cos\alpha = m\lambda. \qquad (1.12)$$

Аналогично для осей *OY* и *OZ:*

$$\Delta = b\,cos\beta = n\lambda, \qquad (1.13)$$

$$\Delta = c\,cos\gamma = p\lambda, \qquad (1.14)$$

где Δ – разность хода интерференционно усиленных вторичных волн. Для трехмерного кристалла справедливо равенство

$$cos^2\alpha + cos^2\beta + cos^2\gamma = 1. \qquad (1.15)$$

Четыре уравнения содержат 3 неизвестных (при заданном значении λ). После преобразования уравнения (1.15) с учетом уравнений (1.12 – 1.14) можно получить уравнение

$$(\frac{m}{a}\lambda)^2 + (\frac{n}{b}\lambda)^2 + (\frac{p}{c}\lambda)^2 = 1. \qquad (1.16)$$

Откуда:

$$\frac{1}{\lambda^2} = (\frac{m}{a})^2 + (\frac{n}{b})^2 + (\frac{p}{c})^2\,. \qquad (1.17)$$

Последнее уравнение удовлетворяется лишь набору дискретных значений λ. При длине волны λ, удовлетворяющей последнему уравнению (1.17), в кристалле, возникают интерференционно усиленные вторичные волны.

В настоящее время разработано более десятка методов изучения структуры твердых тел с помощью рентгеновской дифракции. Эти методы применимы также в нейтронографии, но с другой аппаратурой.

В соответствии с уравнениями Вульфа-Брэгга и Лауэ для получения интерференции с усилением и эффективного отражения необходимо иметь определенную комбинацию величин d, θ, λ. Наиболее широкое применение для исследования структуры кристаллов получили метод Лауэ, метод вращения кристаллов, метод Дебая-Шеррера и другие методы.

1.2.5. Обратная решетка

Векторы обратной решетки.

Любую величину, изменяющуюся во времени, можно представить в виде суммы фурье-компонент в частотной области. Любую пространственную характеристику кристалла можно представить в виде суммы компонент в фурье-пространстве. Для идеального кристалла (имеется набор повторяющихся ячеек) обратная решетка представляет бесконечное множество периодически расположенных точек. *Расстояния между ними обратно пропорционально расстояниям между атомными плоскостями в прямой решетке*.

Пусть $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ – примитивные векторы трансляции решетки. *Основные векторы* обратной решетки определяются так:

$$\boldsymbol{a}^* = \frac{2\pi\, \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}}{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}}, \quad \boldsymbol{b}^* = \frac{2\pi\, \boldsymbol{c} \times \boldsymbol{a}}{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}}, \quad \boldsymbol{c}^* = \frac{2\pi\, \boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}}{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}}. \tag{1.18}$$

(Множитель 2π вводится для совпадения обратного пространства с пространством волновых векторов).

Свойства *основных векторов* обратной решетки:

$$\boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{b} = \boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{c} = \boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{a} = \boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{a} = \boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{b} = 0, \tag{1.19}$$

$$\boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{a} = \boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{b} = \boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{c} = 2\pi. \tag{1.20}$$

Обратное преобразование к прямой решетке:

$$\boldsymbol{a} = \frac{2\pi\, \boldsymbol{b}^* \times \boldsymbol{c}^*}{\boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{b}^* \times \boldsymbol{c}^*}. \tag{1.21}$$

Иллюстрация свойств основных векторов обратной решетки на примере двумерной косоугольной решетки приведена на рис. 1.9:

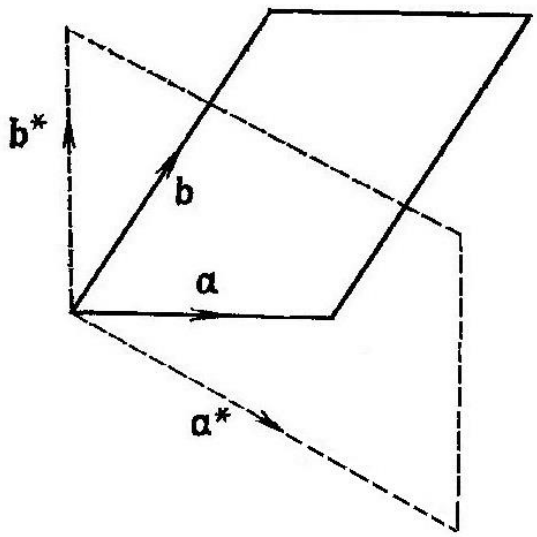


Рис. 1.9

Из рисунка видно, что вектор $\boldsymbol{a}^*$ перпендикулярен вектору $\boldsymbol{b}$, а вектор $\boldsymbol{b}^*$ перпендикулярен вектору $\boldsymbol{a}$.

Введение обратного пространства дает новые преимущества при рассмотрении условий дифракции в кристаллах. Особая роль в реальной решетке принадлежит векторам трансляции, которые образуют семейство векторов:

$$\boldsymbol{T} = n_1\boldsymbol{a} + n_2\boldsymbol{b} + n_3\boldsymbol{c}. \qquad (1.21)$$

Эти векторы связывают пары точек, имеющих одинаковые атомные окружения (базис). В обратном пространстве также вводится понятие трансляций, которые описываются *векторами обратной решетки*:

$$\boldsymbol{G}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*, \qquad (1.22)$$

где h, k, l – целые числа.

Можно показать, что вектор обратной решетки $\boldsymbol{G}_{hkl}$, перпендикулярен (в обратном пространстве) плоскости (hkl) в реальном пространстве (рис. 1.10).

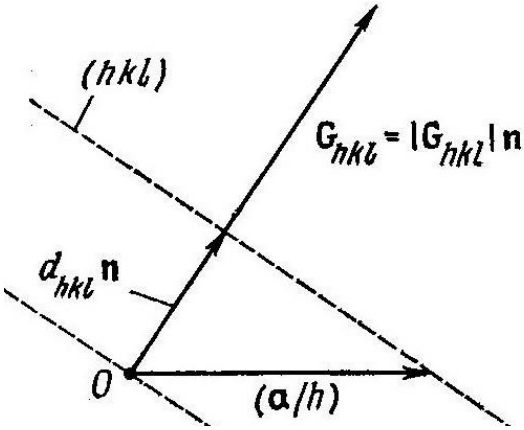


Рис. 1.10

Использование вектора $\boldsymbol{G}_{hkl}$ позволяет получить компактное выражение для межплоскостного расстояния d. Из рис. 1.11 видно, что d_{hkl}= $\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}$, где $\mathbf{r}$ = ($\boldsymbol{a}/h$), а $\mathbf{n} = \boldsymbol{G}_{hkl} / |\boldsymbol{G}_{hkl}|$. Тогда d_{hkl}= $\mathbf{r} \cdot \mathbf{n} = \frac{\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{G}_{hkl}}{h|\boldsymbol{G}_{hkl}|}$. Окончательно:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\boldsymbol{G}_{hkl}|}. \qquad (1.23)$$

Условие дифракции в обратном пространстве.

В обратном пространстве вместо длины излучения удобно оперировать волновыми векторами. Пусть $\boldsymbol{k}$ – начальный волновой вектор падающей волны, $\boldsymbol{k}'$ - волновой вектор отраженной волны. При упругом рассеянии $|\boldsymbol{k}|$ не меняется: $|\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k}'| = 2\pi/\lambda$. Вектор $\Delta\boldsymbol{k}$ при этом перпендикулярен плоскостям ((hkl), то есть направлен также как и векторы $\boldsymbol{G}_{hkl}$ и $\mathbf{n}$. Тогда

$$\Delta k = (k' - k) = 2 \sin\theta\, |k|\, \mathrm{n} = \left(\frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}\right) \mathrm{n} =$$

$$= \left(\frac{4\pi \sin\theta}{\lambda\, |G_{hkl}|}\right) G_{hkl} = \left(\frac{2\, d_{hkl} \sin\theta}{\lambda}\right) G_{hkl}. \qquad (1.24)$$

Если d_{hkl}, λ и θ таковы, что выполняется условие Вульфа-Брэгга, то

$$\Delta k = G_{hkl}. \qquad (1.25)$$

Это равенство и есть формулировка условия Вульфа-Брэгга. Таким образом, множество точек, образованных вектором $\boldsymbol{G}_{hkl}$, соответствует распределению пятен Лауэ. Расстояния между точками обратно пропорциональны расстояниям между атомными плоскостями в реальном пространстве. Если умножить равенство $\Delta k = G_{hkl}$ последовательно на вектора трансляций $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$, то получим следующие выражения:

$$\boldsymbol{a} \cdot \Delta k = 2\pi h, \quad \boldsymbol{b} \cdot \Delta \mathrm{k} = 2\pi k, \quad \boldsymbol{c} \cdot \Delta \mathrm{k} = 2\pi l. \qquad (1.26)$$

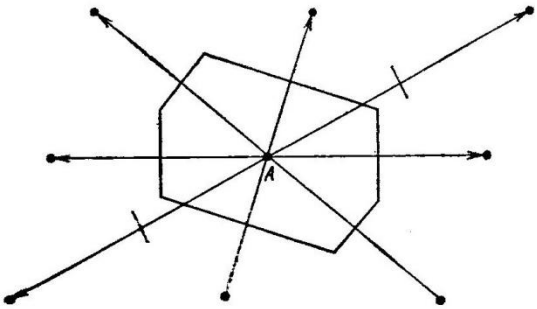
Эти выражения называются *уравнениями Лауэ*. Они связывают между собой Δk, индексы Миллера и векторы трансляции реальной решетки.

Зоны Бриллюэна.

Обратная решетка, как и прямая, также периодична и бесконечна. Для решения ряда задач бывает достаточно ограничиться конечным объемом обратного пространства. С этой целью используют зоны Бриллюэна. На рис. 1.11 показана зона Бриллюэна для двумерной косоугольной решетки. Любой точке в обратном пространстве соответствует точка в первой зоне Бриллюэна так, что

$$\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}. \qquad (1.27)$$

Возводя равенство (1.27) в квадрат и вычитая $|\boldsymbol{k}|^2 = |\boldsymbol{k}'|^2$, получим



$$G^2 + 2k \cdot G = 0. \qquad (1.28)$$

Это есть еще одно условие дифракции Вульфа-Брэгга.

Рис. 1.11

2. ТЕМА
«Динамика решетки»

2.1. Вопросы

1. Что такое континуум, когда применимо понятие континуума к кристаллам?
2. Записать дифференциальное уравнение для плоской волны, распространяющейся вдоль линейной одноатомной цепочки. Особенности решения уравнения.
3. Записать дисперсионное уравнение для волны, распространяющейся вдоль линейной одноатомной цепочки. Проанализировать уравнение.
4. Особенности дисперсионных соотношений для волн, распространяющихся вдоль линейной двухатомной цепочки.
5. Какие возможны колебательные моды в трехмерном кристалле с многоатомным базисом?
6. Суть классической модели вычисления энергии кристаллической решетки.
7. Средняя энергия осциллятора в модели Эйнштейна.
8. Что такое фононы? Особенности статистики Бозе-Эйнштейна.
9. Теплоемкость кристаллической решетки по модели Эйнштейна. Недостатки модели.
10. Основные положения модели Дебая. Смысл функции плотности состояний.
11. Метод расчета функции плотности состояний в модели Дебая.
12. Расчет энергии кристаллической решетки в модели Дебая.
13. Теплоемкость кристаллической решетки по модели Дебая. Температура Дебая. Достоинства и недостатки модели Дебая.
14. Основные положения квантовой теории теплопроводности кристаллической решетки.

15. Дать анализ температурной зависимости длины свободного пробега фононов в кристаллах. Влияние фонон-фононного взаимодействия на длину свободного пробега.
16. Дать анализ температурной зависимости коэффициента теплопроводности кристаллов.

2.2. Краткая теория

В твердых телах, как известно, могут распространяться как продольные, так и поперечные *упругие волны*.

В таких телах скорости распространения упругих волн в макроскопическом представлении (в представлениях континуума без учета атомной структуры) связаны с упругими свойствами тел и их плотностью:

Скорость, с которой продольные волны распространяются адиабатически, дается выражением

$$v_l = \lambda\nu = \sqrt{E/\rho}\,, \tag{2.1}$$

где E – модуль объемной упругости (коэффициент жесткости), ρ – плотность вещества.

Скорость распространения поперечных волн

$$v_t = \sqrt{G/\rho}\,, \tag{2.2}$$

где G – модуль сдвига.

Использование макроскопического подхода при описании распространения волн правомерно при условии, что длина этих волн много больше межатомного расстояния. При этом отсутствие дисперсии в распространении волн наблюдается в большом диапазоне частот (до нескольких ГГц). При скорости ~ 5000 м/с частоте 1 ГГц соответствует $\lambda \sim 5$ мкм, что более чем в 20000 раз больше межатомного расстояния. В кристаллах для волн, амплитуда которых мала (применим закон Гука), модуль E заменяется на тензор жесткости, который может иметь до 21 независимых компонент.

Макроскопическое рассмотрение оказывается несостоятельным, если длина волны соизмерима или несколько больше межатомного расстояния ($\lambda \geq a$). Необходимо перейти к микроскопическому рассмотрению, что приводит к дисперсионным соотношениям. Дисперсионное уравнение, связывающее частоту с длиной волны (угловую частоту с волновым вектором), можно получить, рассматривая возвращающие силы, действующие на смещенные атомы. Распространение в твердом теле волны смещения можно рассматривать с корпуску-

лярной точки зрения путем введения понятия фонона. Каждый фонон переносит энергию $h\nu = \hbar\omega$ и импульс $\hbar k$.

2.2.1. Линейная одноатомная цепочка

Плоскую волну, распространяющуюся в однородном твердом теле вдоль оси x, можно записать в виде:

$$\mathrm{u} = \mathrm{A}\exp\left[\mathrm{i}\left(k\mathrm{x} - \omega\mathrm{t}\right)\right], \tag{2.3}$$

где u – смещение, A – амплитуда, k – волновое число, ω – угловая частота. Рассмотрим линейную цепочку одинаковых атомов с одинаковой массой m, расположенных на расстоянии a один от другого. Имеет смысл говорить только о смещении атомов.

$$u_r = \mathrm{A}\exp\left[i\left(kra - \omega t\right)\right], \tag{2.4}$$

где u_r – смещение атома с номером r. В приближении закона Гука уравнение движения атома с номером r имеет вид:

$$\mathrm{m}(\mathrm{d}^2\mathrm{u_r}/\mathrm{dt}^2) = \mu\,(\mathrm{u_{r+1}} - \mathrm{u_r}) - \mu\,(\mathrm{u_r} - \mathrm{u_{r-1}}) =$$
$$= \mu\,(\mathrm{u_{r+1}} + \mathrm{u_{r-1}} - 2\,\mathrm{u_r}). \tag{2.5}$$

Левая часть уравнения (2.5) равна

$$\mathrm{m}(\mathrm{d}^2\mathrm{u_r}/\mathrm{dt}^2) = -\,\mathrm{m}\omega^2\mathrm{u_r}. \tag{2.6}$$

Правая часть уравнения (2.5) с учетом

$$\mathrm{u_r} = \mathrm{A}\exp\left[\mathrm{i}\left(kra - \omega\mathrm{t}\right)\right] = \mathrm{A}\mathrm{e}^{\mathrm{i}kra}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega\mathrm{t}} \tag{2.7}$$

равна

$$\mu\,(\mathrm{u_{r+1}} - \mathrm{u_{r-1}} + 2\,\mathrm{u_r}) = \mu\mathrm{u_r}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}ka} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka} - 2) = -\,\mu\mathrm{u_r}(1\text{-}\cos ka) =$$
$$= -4\mu\mathrm{u_r}\sin^2 {ka}/{2}. \tag{2.8}$$

Тогда исходное уравнение будет иметь вид:

$$\mathrm{m}\omega^2 = 4\mu\cdot\sin^2 {ka}/{2}, \tag{2.9}$$

а дисперсионная зависимость задается уравнением

$$\omega = \pm 2\sqrt{{\mu}/{\mathrm{m}}}\sin {ka}/{2} = \pm\,\omega_m\sin {ka}/{2}. \tag{2.10}$$

В области малых k (больших λ) $ka \ll 1$, $\sin(ka/2) \sim ka/2$. Тогда

$$\omega = vk, \tag{2.11}$$

где $v = a(\mu/\mathrm{m})^{1/2}$. Для больших длин волн дисперсия отсутствует. В рамках этой модели по известной скорости v звуковых волн можно рассчитать межатомный коэффициент жесткости μ по формуле

$$\mu = \mathrm{m}\,(v/a)^2 \tag{2.12}$$

и, следовательно, модуль упругости $E = \mu/a$. Предельное значение частоты $\omega_m = 2\sqrt{\mu/\mathrm{m}}$ достигается при $|k| = \pi/a$, что перекрывает так называемый акустический или ультразвуковой диапазон частот, в котором работают экспериментаторы. Вид дисперсионной зависимости для рассматриваемой модели показан на рис. 2.1. В общем виде зависимости фазовой и групповой скоростей имеют вид:

$$v_{\text{ф.}} = \omega/k = v_l\,[(\sin(ka/2)/(ka/2)], \tag{2.13}$$

$$v_{\text{гр.}} = \frac{\partial\omega}{\partial k} = v_l\cos(ka/2). \tag{2.14}$$

Групповая скорость $v_{\text{гр.}} = 0$ при $k = \pi/a$. При этом соседние атомы движутся в противофазе (вдоль цепочки наблюдается стоячая волна). Для $k > \pi/a$ справедливо равенство $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}$. Таким образом, первая зона Бриллюэна содержит полный спектр колебаний.

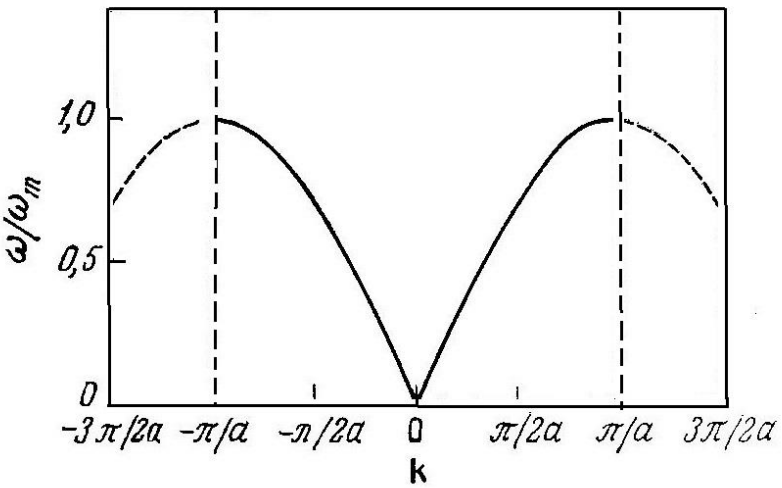


Рис. 2.1

2.2.2. Колебательные моды в трехмерном одноатомном кристалле

В общем случае волна имеет как продольную, так и поперечные компоненты. Поэтому дисперсионные кривые в этом случае более сложные по сравнению с кривыми для одноатомных цепочек. Пример для свинца (г.ц.к.-структура) приведен на рис. 2.2.

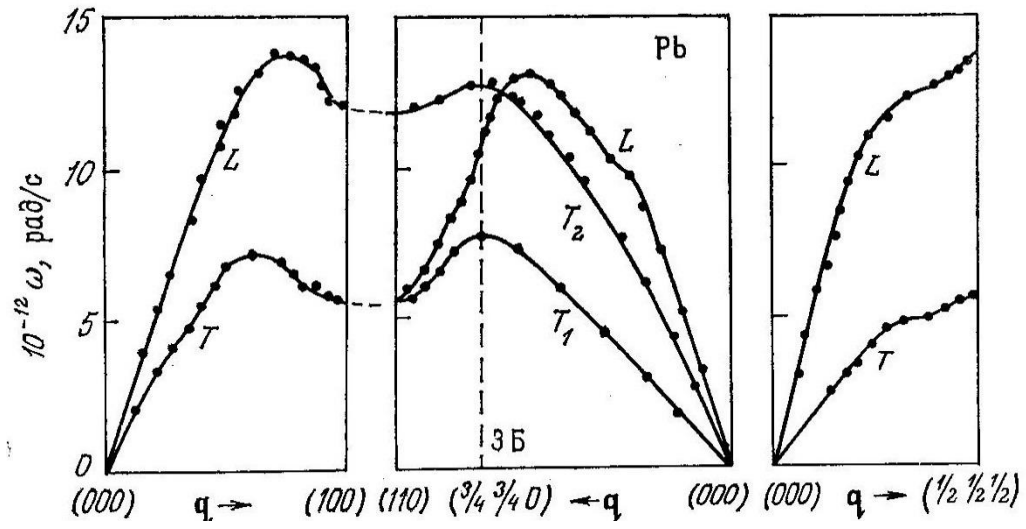


Рис. 2.2

В кубических кристаллах волна может быть полностью продольной или поперечной, если она распространяется в направлениях [100], [110] или [111].

2.2.3. Нормальные колебания линейной двухатомной цепочки

Рассмотрим линейную двухатомную цепочку, в которой чередуются атомы с массами m и M, причем m < M. При распространении возмущения вдоль цепочки колебания амплитуды двух сортов атомов будут разными.

$$u_{2r} = A \exp\,[i(2kra - \omega t)],$$

$$u_{2r+1} = B \exp\,[i((2r+1)ka - \omega t)]. \qquad (2.15)$$

Предположим, что возвращающая сила действует с учетом только ближайших соседей и что справедлив закон Гука. Тогда по закону Ньютона по аналогии с одноатомной цепочкой (уравнения 2.4, 2.5) имеем:

$$m(d^2u_{2r}/dt^2) = -\,m\omega^2 u_{2r} = \mu\,(u_{2r+1} + u_{2r-1} - 2\,u_{2r}),$$

$$M\omega^2 u_{2r+1} = \mu\,(u_{2r+2} + u_{2r} - 2\,u_{2r+1}). \qquad (2.16)$$

Подставляя (2.15) в (2.16), получаем два совместных уравнения:

$$-\,m\omega^2 A = \mu\,B\,[\exp\,((ika) + \exp(-ika)] - 2\mu A,$$

$$-\,M\omega^2 B = \mu\,A\,[\exp\,((ika) + \exp(-ika)] - 2\mu B, \qquad (2.17)$$

которые можно представить в виде:

$$A\,(2\mu - m\omega^2) = 2\mu\,B\cos\,(ka),$$

$$B\,(2\mu - M\omega^2) = 2\mu\,A\cos\,(ka). \qquad (2.18)$$

Исключив A и B, получим дисперсионное соотношение:

$$(2\mu - \mathrm{m}\omega^2)(2\mu - \mathrm{M}\omega^2) = 4\mu^2\cos^2(ka),$$

$$\omega^2 = \mu\left(\frac{1}{\mathrm{m}} + \frac{1}{\mathrm{M}}\right) \pm \mu\left[\left(\frac{1}{\mathrm{m}} + \frac{1}{\mathrm{M}}\right)^2 - \frac{4sin^2(ka)}{\mathrm{mM}}\right]^{1/2}. \qquad (2.19)$$

Из формул (2.19) видно, что спектр частот $\omega(k)$ является двузначной функцией k. Нижняя ветвь спектра описывается формулой (2.19) с отрицательным знаком (*акустическая ветвь*). Для нее характерно то, что границы зоны Бриллюэна лежат в пределах $\pm(\pi/2a)$. Из формул (2.18) следует, что максимальная угловая частота ω_1 равна

$$\omega_1 = (2\,\mu/\mathrm{M})^{1/2}, \qquad (2.20)$$

которая не зависит от массы m. Из соотношений (2.18) следует, что отношение амплитуд

$$\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A}} = \frac{2\mu - \mathrm{m}\omega^2}{2\mu\cos(ka)} = \frac{2\mu\cos(ka)}{2\mu - \mathrm{M}\omega^2}\,. \qquad (2.21)$$

Из формулы (2.21) видно, что в случае длинных волн и низких частот ($k \to 0$) отношение B/A = 1, т.е. все атомы в акустической волне движутся одинаково.

При увеличении k и ω возрастает также и B/A. В предельном случае, когда волновой вектор $k = \pm(\pi/2a)$, угловая частота $\omega = \omega_1 = (2\mu/\mathrm{M})^{1/2}$, фазовая скорость $\omega/k = (8\mu a^2/\pi^2\mathrm{M})^{1/2}$, групповая скорость $d\omega/dk = 0$, получаем: B/A $\to \infty$, т.е. $\mathrm{A} = 0$ при любом B. Дисперсионные зависимости для этой модели показаны на рис. 2.3. Для линейной двухатомной цепочки *оптическая ветвь* описывается формулой (2.19) с *положительным* знаком. Ветвь получила название оптической, потому что колебания ветви можно возбудить светом соответствующей частоты. Для мод с большими длинами волн (область $\boldsymbol{k}$ – пространства с $k \sim 0$), выполняется набор соотношений:

- волновой вектор $\boldsymbol{k} \to 0$,
- угловая частота $\omega \to \omega_3 = [2\mu\,(1/\mathrm{m} + 1/\mathrm{M})]^{1/2}$,
- фазовая скорость $\omega/k \to \infty$,
- групповая скорость $d\omega/dk \to 0$.

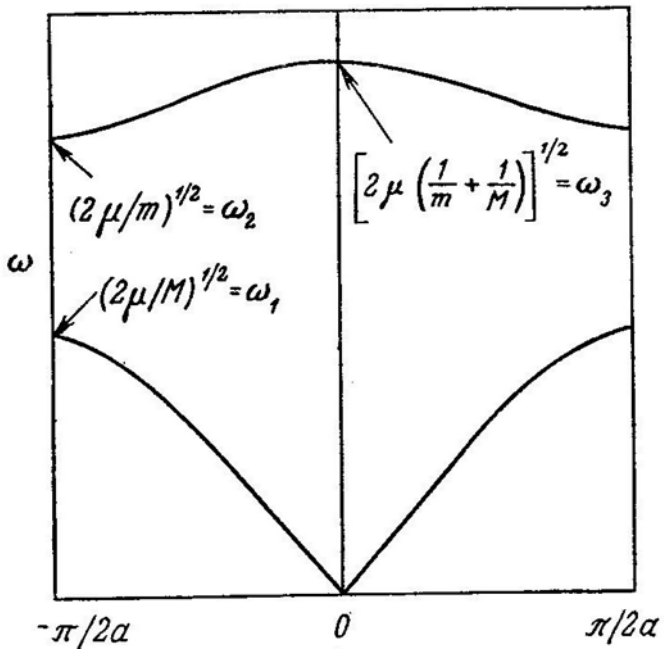


Рис. 2.3

Из формул (2.18) следует равенство

$$\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A}}=\frac{2\mu-\mathrm{m}\omega^2}{2\mu\cos(ka)}=\frac{2\mu\cos(ka)}{2\mu-\mathrm{M}\omega^2}=-\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{M}}, \qquad (2.22)$$

если $k = 0$ и $\omega = \omega_2$. Таким образом, длинноволновые колебания соответствуют движениям атомов в противоположных направлениях.

2.2.4. Трехмерный кристалл с многоатомным базисом

Деление колебательных мод на акустические и оптические ветви применимо и к колебаниям в трехмерных кристаллах с многоатомным базисом. В этом случае, как и в случае кристаллов с одноатомным базисом, число поперечных мод в два раза больше числа продольных мод. Для pN (где p – число атомов в базисе, N – число базисных групп во всем кристалле) возникает:

- N продольных акустических мод;
- $2N$ поперечных акустических мод;
- $(p-1)N$ продольных оптических мод;
- $2(p-1)N$ поперечных оптических мод.

Спектр *g (ω) оптических мод* очень сложен. Объясняется тем, что существует много способов возбуждения *незвуковых* колебаний внутри группы атомов, составляющих базис. Дисперсионные кривые кристаллов, фононный спектр которых содержит акустические и оптические моды, могут быть найдены экспериментальными методами, основанными на явлении когерентного рассеяния нейтронов.

2.2.5. Классическая модель вычисления энергии кристаллической решетки

Согласно классическим представлениям кристалл, состоящий из N атомов, является системой с $3N$ колебательными степенями свободы. На каждую колебательную степень свободы приходится в среднем энергия kT ($kT/2$ в виде кинетической энергии и $kT/2$ в виде потенциальной энергии). Таким образом, на один моль приходится колебательной энергии

$$U_\mu = 3N_a kT = 3RT, \tag{2.23}$$

где N_a – число Авогадро, R – универсальная газовая постоянная. Молярная теплоемкость при постоянном объеме V

$$C_\mu = \frac{dU_\mu}{dT} = 3R. \tag{2.24}$$

2.2.6. Модель Эйнштейна для квантового осциллятора

Модель Эйнштейна базируется на трех положениях:

1. Согласно теории Планка квантовый осциллятор, колеблющийся с частотой ω, может находиться только в состояниях с энергией

$$E_n = (n + {}^1/_2)\,\hbar\omega, \tag{2.25}$$

где n = 0, 1, 2, 3, ... В модели Эйнштейна нулевая энергия не учитывалась.

2. Вероятность нахождения осциллятора в состоянии n подчиняется распределению Больцмана

$$g_n = \exp(-E_n/kT). \tag{2.26}$$

3. Все осцилляторы колеблются с одинаковой частотой ω. Средняя энергия осциллятора определится как

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n \exp(-E_n/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/kT)}. \tag{2.27}$$

Простые преобразования дают

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{[\exp(\hbar\omega/kT)]-1}. \tag{2.28}$$

Полученный результат представляет собой *среднюю энергию квантового гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой* ω.

Энергию можно определить, зная среднее число фононов, соответствующих колебаниям решетки с частотой ω при температуре T (или *числа заполнения данной моды*):

$$\langle n\rangle = \frac{1}{[\exp(\hbar\omega/kT)]-1}. \qquad (2.29)$$

Общая колебательная энергия решетки в расчете на моль

$$U_\mu = \frac{3N_A\hbar\omega}{\exp[(\hbar\omega/kT)]-1}. \qquad (2.30)$$

Соответствующая теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v = \left(\frac{\partial U_\mu}{\partial T}\right)_v = 3RF_E(\omega,\ \mathrm{T}), \qquad (2.31)$$

где $F_E(\omega,\ \mathrm{T})$ функция Эйнштейна, равная

$$F_E(\omega,\ \mathrm{T}) = \frac{(\hbar\omega/kT)^2\exp(\frac{\hbar\omega}{kT})}{\left[\exp(\frac{\hbar\omega}{kT})-1\right]^{-2}}\ . \qquad (2.32)$$

Функция F_E стремится к единице при высоких температурах, что приводит к классическому результату. При температурах ниже температуры Эйнштейна $T_E = \hbar\omega/k$ эта функция убывает экспоненциально, что противоречит эксперименту. Модель Эйнштейна с физической точки зрения нереальна, т.к. атомы в кристалле совершают связанные колебания, и колебательные моды не могут иметь одну и ту же частоту.

Более правдоподобная модель была предложена *Дебаем*. Модель Дебая дает для многих кристаллов лучшее согласие с экспериментальными данными по теплоемкости в области низких температур, в которой часто $\mathrm{C_v} \sim T^3$.

2.2.7. Модель Дебая

Дебай, как и Эйнштейн, постулировал, что N атомов кристалла должны иметь 3N моды, причем каждая мода обладает средней энергией $\langle E\rangle$ и числом заполнения фононов $\langle n\rangle$. *Отличие – частота ω моды должна зависеть от волнового вектора* ***k****, причем должна существовать максимальная частота* ω_m, удовлетворяющая условию

$$3N = \int_0^{\omega_m} \mathrm{g}(\omega)\, d\omega. \qquad (2.33)$$

Эта же частота является верхним пределом интеграла, описывающего полную колебательную энергию:

$$U = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega \mathrm{g}(\omega)}{\exp(\hbar\omega/kT)-1}\, \mathrm{d}\omega. \qquad (2.34)$$

В приведенных формулах g(ω) – *плотность состояний*

$$g(\omega) = \frac{dN_\omega}{d\omega}, \qquad (2.35)$$

где N_ω- число осцилляторов с частотой вблизи частоты ω. Определить плотность состояний реального кристалла $g(\omega)$ довольно сложно. Важными параметрами в модели Дебая является скорость звука v_0 и максимальная частота ω_m (или *характеристическая температура Дебая* $\theta_D = (\hbar\omega_m/k)$.

Общее выражение для плотности состояний g(ω) можно получить из следующих соображений. С целью упрощения рассмотрим кристалл в виде континуума с размерами $L \times L \times L$. Дискретность кристалла можно учесть, положив $L = \mathrm{n}a$, где a – параметр решетки. На длине L вдоль оси x могут распространяться волны, удовлетворяющие условию $L = \mathrm{n_x}\,\lambda_x/2$, где $\mathrm{n_x}$- целые числа. Аналогичные соотношения для волн, распространяющихся вдоль осей y и z: $L = \mathrm{n_y}\,\lambda_y/2$, $L = \mathrm{n_z}\,\lambda_z/2$. Введем волновое число $k = 1/\lambda$. Тогда

$$k_\mathrm{x} = \left(\frac{2\mathrm{L}}{\mathrm{n_x}}\right)^{-1}, \quad k_\mathrm{y} = \left(\frac{2\mathrm{L}}{\mathrm{n_y}}\right)^{-1}, \quad k_z = \left(\frac{2\mathrm{L}}{\mathrm{n_z}}\right)^{-1},$$

$$(k_x)^2 + (k_\mathrm{y})^2 + (k_\mathrm{z})^2 = k^2 = \frac{1}{(2L)^2}\left[(\mathrm{n_x})^2 + (\mathrm{n_y})^2 + (\mathrm{n_z})^2\right]. \quad (2.36)$$

Выразив из уравнения (2.35) $[(\mathrm{n_x})^2 + (\mathrm{n_y})^2 + (\mathrm{n_z})^2]$, получим с учетом $k = \frac{\nu}{v}$

$$[(\mathrm{n_x})^2 + (\mathrm{n_y})^2 + (\mathrm{n_z})^2] = 4L^2\frac{\nu^2}{v^2}. \quad (2.37)$$

Уравнение (2.36) задает сферу в трехмерном *n*-пространстве с радиусом $r = 2L\frac{\nu}{v}$. Каждой точке ($\mathrm{n_x}$, $\mathrm{n_y}$, $\mathrm{n_z}$) соответствует своя мода колебаний. Число возможных колебательных мод в интервале $d\nu$ можно получить из следующих соображений. Объем шарового слоя толщиной $d\nu$ равен:

$$4\pi r^2 dr = \frac{4\pi\cdot 4L^2\nu^2 2Ld\nu}{v^2 v} = \frac{32\,\pi\,L^3\nu^2 d\nu}{v^3}. \quad (2.38)$$

Полученный результат необходимо разделить на число 8 (число квадрантов, учитываются только положительные значения *n*) и умножить на 3 (одна продольная v_l и две поперечные v_t волны, в модели Дебая $v_l \sim v_t = v$). Из уравнения (2.38) можно определить плотность состояний $g(\omega)$. Между скоростью v и максимальной частотой ν_m существует связь:

$$3N = \int_0^{\nu_m} dN_\nu = \int_0^{\nu_m}\frac{12\,\pi\,L^3\nu^2 d\nu}{v^3} = \frac{4\,\pi\,L^3\,\nu^3{}_m}{v^3}. \quad (2.39)$$

Откуда $v^3 = \frac{4\,\pi\,L^3\,\nu^3{}_m}{3N}$. Подставляя этот результат в (2.38), имеем $dN_\nu = \frac{9N\,\nu^2 d\nu}{\nu^3{}_m}$, а $dN_\omega = \frac{9N\omega^2 d\omega}{\omega_m^3}$ и, соответственно,

$$g(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_m^3}. \qquad (2.40)$$

Зная $g(\omega)$, можно рассчитать энергию колебаний решетки и ее теплоемкость. При этом удобно использовать *характеристическую температуру Дебая* θ_D, определяемую как $k\,\theta_D = \hbar\omega_m$. Полная энергия в расчете на моль:

$$U_\mu = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega g(\omega)}{exp[(\hbar\omega/kT)-1]}\,d\omega == \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega\, 9N_A\omega^2}{exp[(\hbar\omega/kT)-1]\omega_m{}^3}\,d\omega. \qquad (2.41)$$

Полученный результат удобно представить через переменную

$$x = \hbar\omega/_{kT}, \text{ а } x_m = \hbar\omega_m/_{kT} = \theta_D/_T\,. \qquad (2.42)$$

Тогда внутренняя энергия и теплоемкость

$$U_\mu = [\frac{9N_A kT^4}{\theta_D{}^3}] \int_0^{\theta_D/_T} \frac{x^3 dx}{(e^x - 1)}\,, \qquad (2.43)$$

$$C_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_v = 9R(\frac{T}{\theta_D})^3 \int_0^{\theta_D/_T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}\,. \qquad (2.44)$$

Анализируя выражение для C_v, нетрудно убедиться, что:

- в случае высоких температур ($T \gg \theta_D$) $C_v = 3R$ и выполняется закон Дюлонга-Пти (классическая модель);
- в случае низких температур ($T \ll \theta_D$) $C_v = \frac{12\pi^4}{5}R(\frac{T}{\theta_D})^3$, то есть $C_v \propto T^3$ и выполняется закон кубов.

Температура Дебая. Понятие температуры Дебая используется во многих задачах физики твердого тела. Температура Дебая определяет возбуждение тех или иных мод колебаний. При $T > \theta_D$ возбуждаются фононы, волновые векторы которых близки к границам зоны Бриллюэна. Эти фононы составляют большинство. При $T \ll \theta_D$ возбуждаются фононы, волновые векторы которых близки к центру зоны. Поэтому такие свойства, как теплопроводность (определяемая фонон-фононным взаимодействием) и электропроводность (определяемая рассеянием электронов на фононах), существенно различны при температурах выше или ниже температуры Дебая θ_D. Температура Дебая зависит от констант упругости, поэтому кристаллы с сильным межатомным взаимодействием (алмаз) характеризуются высоким значением θ_D.

2.2.8. Решеточная теплопроводность и длина свободного пробега фононов

Корпускулярный или фононный подход к рассмотрению колебаний решетки удобен при изучении процессов с преобразованием энергии. Эти процессы включают *рождения* и *уничтожения* фононов.

Теплопроводность удобнее всего описывать на языке рассеяния фононов на других фононах, дефектах решетки или на электронах. В неметаллических кристаллах большая часть теплового потока переносится фононами.

Рассмотрим поток фононов, который возникает при наличии в кристалле градиента температур. Было показано, что при температуре T количество фононов, возбуждаемых с вектором $\boldsymbol{k}$ и частотой ω_k (формула 2.29) $\langle n_k \rangle = \frac{1}{[\exp(\hbar\omega_k/kT)]-1}$. В условиях теплового равновесия $\langle n_k \rangle = \langle n_{-k} \rangle$, так что тепловой поток равен нулю. Когда имеется температурный градиент, теплопроводность описывается законом Фурье

$$\boldsymbol{Q} = -\ æ\, gradT, \tag{2.45}$$

где $\boldsymbol{Q}$ – скорость потока тепловой энергии, *æ* -коэффициент теплопроводности (в дальнейшем – *теплопроводность*). Таким образом, $\boldsymbol{Q}$ определяется только *æ и gradT*. Впервые полуколичественную оценку зависимости *æ* от температуры дал Дебай. Более детальное исследование проведено в рамках квантовой теории Пайерлсом. Выражение для теплопроводности в рамках кинетической теории газов для случая, когда все частицы имеют одинаковую скорость (что справедливо для фононов при $T \ll \theta_D$), записывается в виде

$$æ = \frac{1}{3} C_v v_ф\, \Lambda_ф\ . \tag{2.46}$$

Здесь C_v – теплоемкость решетки для единицы объема, которая является мерой плотности фононов, $v_ф$ – скорость фононов (скорость звука), $\Lambda_ф$ – *средняя длина свободного пробега фононов.* То есть температурная зависимость теплопроводности *æ* определяется тремя величинами: C_v, $v_ф$, $\Lambda_ф$. Температурная зависимость C_v следует из теории Дебая: в области низких температур $C_v \propto T^3$, а в области высоких $C_v = 3R$. Скорость звука v в диэлектриках в первом приближении от температуры не зависит. На зависимость $\Lambda_ф$ (T) влияет ряд факторов:

- геометрический фактор – рассеяние от границ зерен кристалла);
- фонон-фононное рассеяние;
- рассеяние на дефектах кристалла.

Взаимодействие фононов связано с ангармоническими эффектами и, соответственно, с ограничением их длины свободного пробега. Теория влияния ангармонических эффектов на фонон-фононное взаимодействие достаточно сложна (здесь не рассматривается). Анализ зависимости $\Lambda_ф$ (T) качественно рассмотрел

Дебай, более детальное решение дано Пайерслом. При высоких температурах $\Lambda_ф$ должна меняться как T^{-1}. Действительно, число возбуждаемых фононов при температуре T соответствует $\langle n_k \rangle = \frac{1}{[exp(\hbar\omega_k/kT)]-1}$. Так как $\hbar\omega_k \ll kT$, то $\langle n_k \rangle \sim {kT}/{\hbar\omega_k}$ и $\langle n_k \rangle \propto T$. Число столкновений фононов в единицу времени $z \propto \langle n_k \rangle \propto T$, при этом $\Lambda_ф \propto \frac{1}{z} \propto T^{-1}$. При низких температурах для объяснения Λ (T) нужно учитывать два различных типа фонон-фононного взаимодействия:

- нормальные процессы (N),
- процессы переброса (U).

Последнее взаимодействие эффективно ограничивет длину свободного пробега, а первое не влияет на ее величину. Рассмотрим суть этих процессов и их влияние на длину свободного пробега.

Нормальные процессы и процессы переброса. Два фонона сталкиваясь, рождают третий фонон. Свойства рожденного фонона определяются законами сохранения энергии и квазиимпульса:

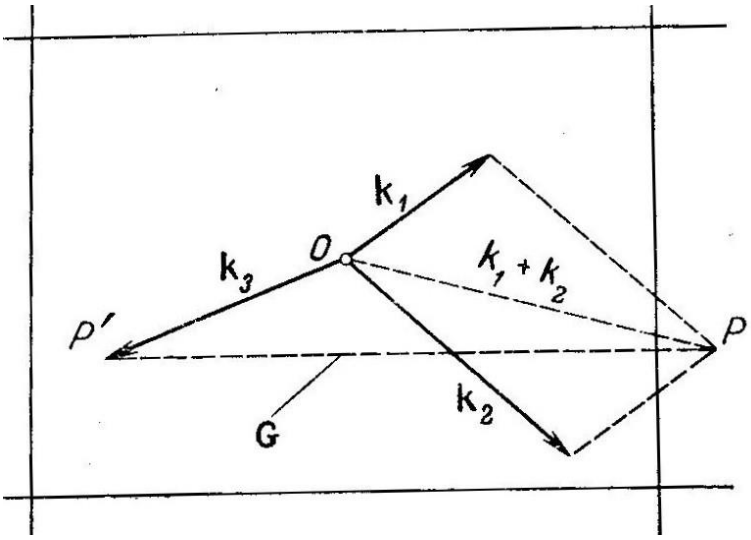
$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3,$$

$$\hbar\boldsymbol{k}_1 + \hbar\boldsymbol{k}_2 = \hbar\boldsymbol{k}_3. \qquad (2.47)$$

Такой процесс называется *нормальным* или N-*процессом*. В случае N-процессов направление потока энергии не меняется. Поэтому такие процессы не дают вклада в тепловое сопротивление. Если бы N-процессы были единственным видом взаимодействия фононов в идеальном кристалле, решеточная теплопроводность была бы бесконечно большой. Пайерлс показал, что на установление теплового равновесия в системе фононов могут влиять процессы, для которых выполняется закон сохранения энергии $\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$, а волновые векторы связаны соотношением

$$\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}_3 + \boldsymbol{G}. \qquad (2.48)$$

Иллюстрация равенства (2.48) приведена на рис. 2.4.



Т.к. фонон с волновым вектором $\boldsymbol{k}_3 + \boldsymbol{G}$ в периодической решетке неотличим от фонона с вектором $\boldsymbol{k}_3$, то выполняется и закон сохранения импульса.

Такие процессы называются процессами переброса или U-*процессами*.
Для осуществления U-процессов векторная сумма $\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2$ должна выходить за границы 1-ой зоны Бриллюэна.

Рис. 2.4 Особенность U-процессов: *они изменяют направление переноса энергии*. Из рисунка видно, что фононы с $\boldsymbol{k_1}$ и $\boldsymbol{k_2}$ переносят энергию вправо, а рожденный фонон с $\boldsymbol{k_3}$ - влево. Таким образом, U-процессы отвечают за образование теплового сопротивления потоку фононов и обеспечивают установление теплового равновесия в фононном распределении. Пайерлс предсказал, что при низких температурах вероятность U-процессов будет падать как exp $(\theta_D/2T)$. Следовательно, при низких температурах $\Lambda \sim \exp(\theta_D/2T)$. В итоге æ($T$) имеет следующие температурные зависимости:

$æ(T) \sim 3R(1/T) \sim 1/T$ – при высоких температурах;

$æ\ (T) \sim T^3 \mathrm{e}^{(\theta_D/2T)}$ – низких;

$æ(T) \sim T^3$ – очень низких.

Типичные зависимости Λ (T) и $æ$ (T) приведены на рис. 2.5. Увеличение Λ при понижении температуры, связанное с уменьшением вероятности U-процессов, прекращается, когда существенным становятся рассеяние фононов на дефектах кристаллической решетки и поверхности кристалла.

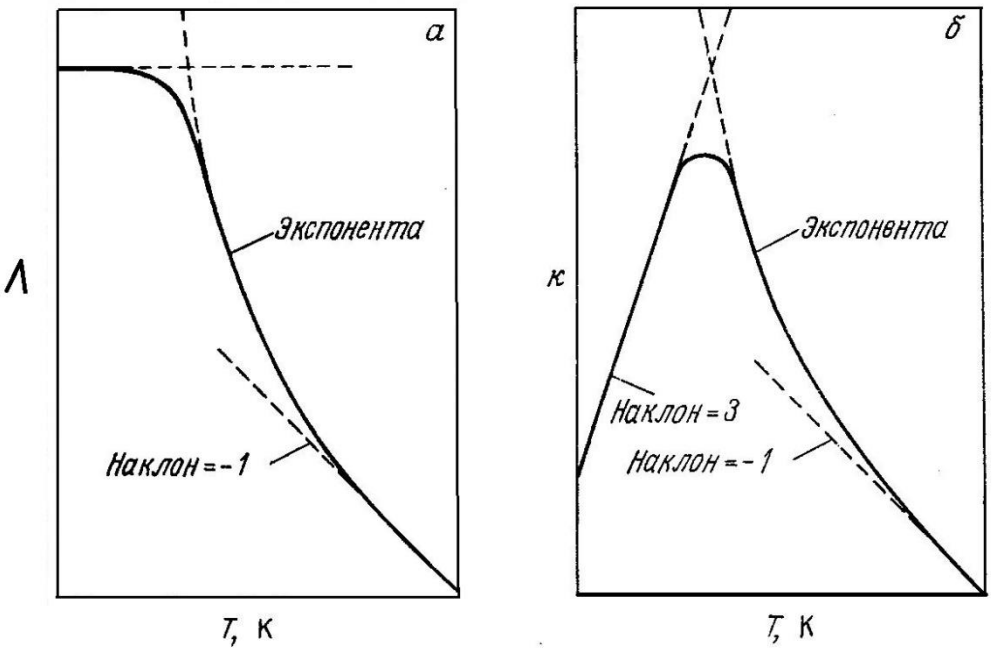


Рис. 2.5

3. ТЕМА

«Электроны в металлах»

3.1. Вопросы

1. Что представляет собой металлический кристалл согласно классической теории?
2. Основные положения, лежащие в основе модели Друде. Достоинства и недостатки модели.
3. Основные положения квантовой теории свободных электронов. Особенности решения уравнения Шредингера для свободных электронов с учетом цикличных граничных условий.
4. К-пространство для свободных электронов. Функция плотности состояний для электронов: ее вывод, физический смысл.
5. Функция Ферми-Дирака: ее физический смысл, свойства, условия нормировки. Вырожденный и невырожденный электронный газ.
6. Теплоемкость электронного газа. Качественное объяснение в рамках квантовой теории температурной зависимости теплоемкости электронного газа.
7. Электропроводность металлов. Уравнение движения фермиевского электрона в присутствии электрического поля.
8. В чем отличие выражения для электропроводности металлов по классической и квантовой теории? Объяснение температурной зависимости электропроводности металлов.
9. Как зависит теплопроводность электронного газа от свойств фермиевских электронов? Показать, что электронная теплопроводность в чистых металлах выше решеточной теплопроводности.
10. Перечислить основные положения одноэлектронной модели в зонной теории.
11. Особенности модели почти свободных электронов. Волновые функции Блоха.
12. Суть схемы приведенных зон. Перечислить другие зонные схемы.
13. Зоны Бриллюэна. Построение зон в одномерном и двумерном k-пространстве.
14. Поверхность Ферми. Построение поверхности Ферми для свободных электронов. Привести примеры применения схемы приведенных зон.
15. Дать понятие об эффективной массе. Тензор эффективной массы.

3.2. Краткая теория

Наиболее важные свойства металлов:

1). В изотермических условиях в металлах хорошо выполняется *закон Ома*

$$\boldsymbol{J} = \sigma\, \boldsymbol{E}, \tag{3.1}$$

где σ – удельная проводимость (электропроводность), $\boldsymbol{J}$ – плотность тока, $\boldsymbol{E}$ – напряженность электрического поля.

2). Металл – очень хороший проводник электричества. Для сравнения: у диэлектриков $\sigma \sim 10^{-16}$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, у полупроводников $\sigma \sim (10^{-4}. \ . \ . \ . \ 10^{5})$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\ \text{м}^{-1}$, то для большинства металлов $\sigma \sim (10^{6}. \ . \ . \ . \ 10^{8})$ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$.

3). Металл обладает высокой электронной теплопроводностью $æ_e$. Для них справедлив *закон Видемана и Франца*:

$$æ_e/\sigma = L, \tag{3.2}$$

где L – *число Лоренца*.

4). При достаточно низких температурах *удельное электрическое сопротивление* (величина обратная электропроводности) подчиняется *правилу Маттисена*, согласно которому *вклад, вносимый примесями и дефектами, одинаков для всех температур*:

$$1/\sigma(T) = 1/\,\sigma_{\text{деф}} + 1/\,\sigma_{\text{чист}}(T). \tag{3.3}$$

5). Примерно половина металлических элементов при достаточно низких температурах становятся сверхпроводниками.

6). Газ свободных электронов обладает очень малой удельной теплоемкостью, которая $\propto T$.

7). В металлах имеют место термо-гальвано-магнитные эффекты.

3.2.1. Классические представления о строении металлического кристалла

Согласно классической теории, металлический кристалл представляет собой:

- Периодически расположенные ионы. Каждый ион состоит из атомного ядра и электронов, образующих заполненные оболочки. Согласно принципу Паули электрон в оболочке связан с этим атомом.
- Квазиоднородная плотность отрицательного заряда обусловлена всеми внешними электронами. Они образуют «электронный газ», частицы которого движутся с тепловыми скоростями. Коллективное действие этих электронов обеспечивает связь в твердом теле.

Средняя плотность заряда должна равняться нулю. Однако локальная плотность заряда ρ должна иметь максимумы. На рис. 3.1 *а* схематично показана

средняя и локальная плотность заряда совокупности атомных остатков (ионов) и электронов. Из уравнения Пуассона

$$\Delta V = -\rho/\varepsilon_0, \tag{3.4}$$

где V – электростатический потенциал, следует, что в металлическом кристалле должно существовать трехмерное периодическое распределение электростатического потенциала. (рис 3.1 *b*). В модели свободных электронов считается, что влиянием периодичности потенциала можно пренебречь. Расчеты делаются в предположении, что электроны движутся совершенно свободно по всему объему, наталкиваясь на потенциальный барьер у поверхности твердого тела. Этот внешний барьер равен работе выхода электрона. Такие представления хорошо применимы (в квантовой форме) к одновалентным щелочным металлам. В первом приближении они дают правильное представление и о поведении многовалентных металлов (Al, Pb). На рис. 3.2 приведена схема энергетических уровней в модели свободных электронов.

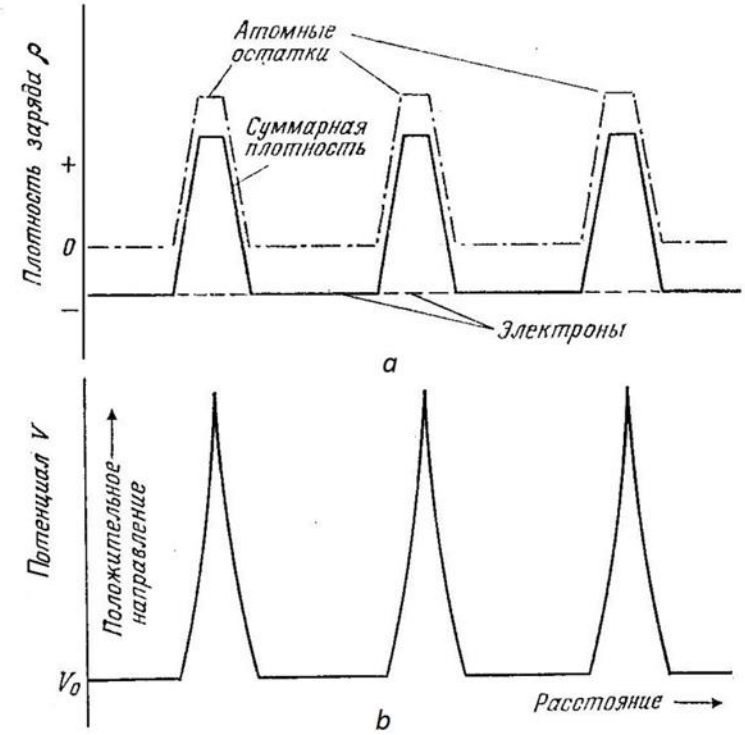


Рис. 3.1

3.2.2. Модель Друде

Первая простейшая классическая модель газа свободных электронов в металле была предложена Друде (1900 г.). Она содержит некоторые идеи, которые до сих пор используются в других более серьезных теориях. Основные положения, лежащие в основе модели:

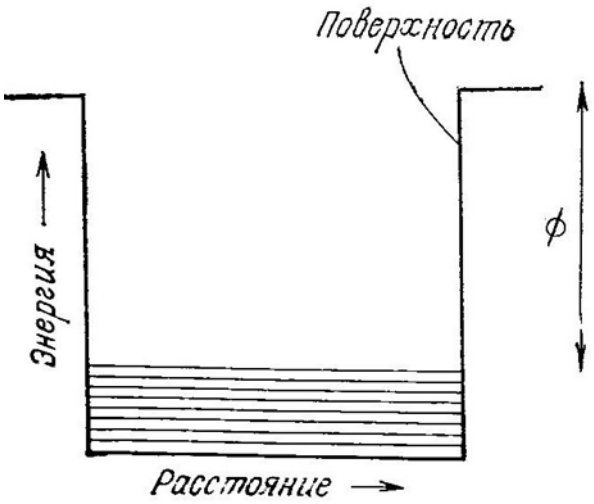


Рис. 3.2

1. Каждый атом металла должен отдать «электронному газу» не менее одного электрона.

2. Каждый электрон обладает кинетической энергией, соответствующей трем степеням свободы, т.е. электрон обладает кинетической энергией (3/2)kT.

3. Все электроны движутся со средней квадратичной скоростью, определяемой распределением Максвелла:

$$\langle v \rangle = \sqrt{3kT/2m}. \qquad (3.5)$$

При комнатной температуре $\langle v \rangle \sim 10^5$ м/с.

4. При наличии электрического поля в металле на хаотическое движение электронов накладывается упорядоченное движение со скоростью $\langle u \rangle$ (*дрейфовая скорость*). При этом электропроводность σ равна

$$\sigma = ne\mu, \qquad (3.6)$$

где $\mu = \langle u \rangle / E$ – *дрейфовая подвижность* электронов (дрейфовая скорость, приобретаемая электроном в поле с E = 1 В/м). Оценки дрейфовой скорости показывают, что $\langle u \rangle \ll \langle v \rangle$ (на 8-9 порядков). В рамках модели Друде находят объяснение известные законы Ома, Джоуля-Ленца, Видемана-Франца. Вместе с тем модель Друде оказалась не состоятельной при объяснении ряда экспериментально наблюдаемых фактов:

- температурную зависимость в широком интервале температур удельного сопротивления металлов;
- закон Дюлонга-Пти, касающийся теплоемкости всех одноатомных кристаллов;
- электронная теория Друде полагает, что электроны свободно пробегают лишь расстояния между соседними узлами решетки, в то время как опыт показывает, что эти расстояния в десятки раз превосходят расстояния между узлами решетки.

Попытка подправить модель Друде была предпринята Г.А. Лоренцем. В модели Лоренца электропроводность и электронная теплопроводность рассматривается в приближении кинетического уравнения Больцмана, используемого для описания явлений переноса и диффузии. В рамках модели было получено выражение для электропроводности σ, которое отличалось от значения σ в тео-

рии Друде только множителем $(3\pi/8)^{1/2} = 1{,}09$. Аналогичным образом для электронной теплопроводности результат отличается от Друде примерно на 1/3 в сторону уменьшения.

3.2.3. Статистика Ферми-Дирака для электронного газа

Рассмотрим газ свободных электронов, потенциальную энергию которого положим равной нулю. Тогда полная энергия его совпадает с кинетической. Электрон со скоростью v имеет энергию $\varepsilon = (p^2/2\mathrm{m})$ и импульс $\boldsymbol{p} = mv$, *а* также волновой вектор $\boldsymbol{k} = (\boldsymbol{p}/\hbar)$. Рассмотрим $\boldsymbol{k}$-пространство. Энергия электрона в этом пространстве не зависит от направления k:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}\,[k_x{}^2 + k_y{}^2 + k_z{}^2] = \frac{\hbar^2}{2m}\,k^2. \qquad (3.7)$$

В классической теории допускается:

- любое значение волнового вектора;
- отсутствие ограничений на число электронов с одним и тем же волновым вектором.

В квантовой теории первый постулат опровергается принципом неопределенности Гейзенберга, второй – принципом запрета Паули. Объединение двух принципов приводит к *квантовой статистике Ферми-Дирака.* Потребуем, чтобы волновые функции электронов удовлетворяли уравнению Шредингера с определенными граничными условиями:

$$[(-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}})\Delta + U(\mathrm{r})]\,\psi = \varepsilon\psi. \qquad (3.8)$$

Для свободных электронов $U(\mathrm{r}) = 0$, тогда

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}})\Delta\psi = \varepsilon\psi. \qquad (3.9)$$

Для цикличных граничных условий (волновая функция ψ периодична с периодом L вдоль каждой декартовой оси координат) решение для ψ, имеющей вид плоской волны, $\Psi = C\cdot exp(i\ \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ может существовать только при выполнении условий

$$k_x = 2\pi\mathrm{n}_x/\mathrm{L}, \quad k_y = 2\pi\mathrm{n}_y/\mathrm{L}, k_z = 2\pi\mathrm{n}_z/\mathrm{L}, \qquad (3.10)$$

где $\mathrm{n_x}$, $\mathrm{n_y}$, $\mathrm{n_z}$ вещественные целые числа. Теперь допустимым, что волновым функциям соответствуют только определенные точки k-пространства, так что k-пространство будет заполнено, если каждая из этих точек будет окружена кубической ячейкой объемом $(2\ \pi/L)^3$. Найдем функцию плотности состояний g. Объем шарового слоя радиусом k и толщиной dk с центром вначале координат

равен $4\pi k^2 dk$, число разрешенных состояний на *единицу объема* в интервале dk равно

$$g(k)dk = \frac{4\pi k^2 dk}{L^3\ (2\pi/L)^3} = \frac{k^2}{2\pi^2}dk. \qquad (3.11)$$

Таким образом, число электронных состояний (с учетом спина) на единицу объема в бесконечно малом интервале энергий или волнового вектора равно

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = g(k)dk = (k/\pi)^2 dk. \qquad (3.12)$$

Поскольку энергия и волновой вектор связаны между собой величину k можно исключить, тогда функция плотности $g(\varepsilon)$

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}. \qquad (3.13)$$

Закон дисперсии для электронов приведен на рис. 3.3 *а*. Параболический закон изменения плотности состояний показан на рис. 3.3 *б*.

Основное различие между квантовыми распределениями фононов и электронов заключается в том, что фононы подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, которая не ограничивает число возбужденных фононов данной моды, в то время как электроны должны подчиняется принципу Паули.

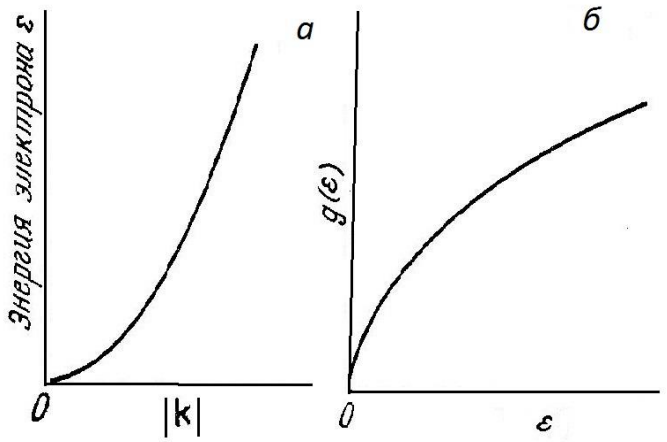


Рис. 3.3

Число заполнения электронами любого разрешенного состояния может иметь только два значения: *единицу или нуль*. В термодинамическом равновесии при температуре T функция Ферми-Дирака для вероятности заполнения состояний с энергией ε имеет вид:

$$f(\varepsilon) = \left(1 + exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right)\right)^{-1}. \qquad (3.14)$$

При обычных температурах величина ε_F в металле должна быть положительной; ее значение называют энергией Ферми или уровнем Ферми. Условием нормировки функции является равенство

$$n = \int_0^{\varepsilon_{F_0}} f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_{F0}} \left(1 + exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right)\right)^{-1} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \qquad (3.15)$$

Здесь n – концентрация электронов. При T близких к нулю последнее уравнение перепишется

$$n = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{1} = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m\varepsilon_{F_0}}{\hbar^2}\right)^{3/2}, \qquad (3.16)$$

откуда

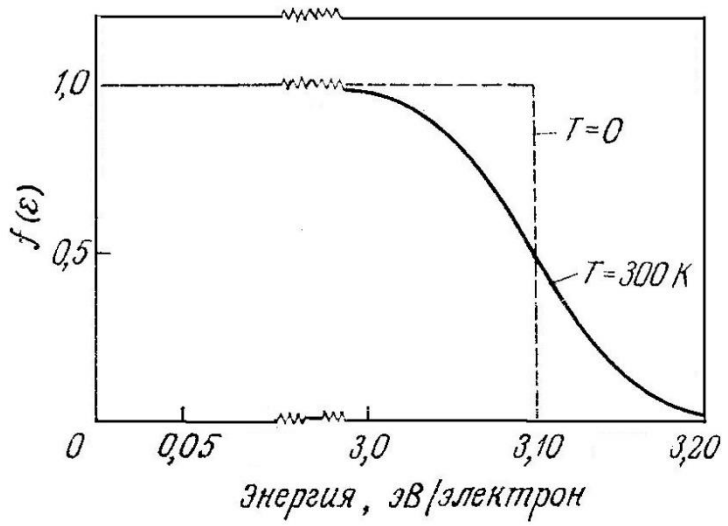
$$\varepsilon_{F_0} = (3\pi^2 n)^{2/3}\hbar^2/2m. \qquad (3.17)$$

Для $n \sim 10^{28}$ м$^{-3}$ ε_{F_0} составляет несколько электрон-вольт.

Анализ функции Ферми-Дирака показывает:

1. При T = 0 кривые f(ε) и f(ε)g(ε) испытывают резкий спад: $f(\varepsilon) = 1$ при $\varepsilon < \varepsilon_F$ и $f(\varepsilon) = 0$ при $\varepsilon > \varepsilon_F$.
2. При T ≠ 0 наблюдается размытие спада («ступеньки»).

Размытие ступеньки наблюдается в узкой области энергий $\Delta\varepsilon \sim k_Б T$. При T = 300 К величина размытия $\Delta\varepsilon \sim$ 0,026 эВ. При всех температурах, лежащих ниже точки плавления металла, число занятых состояний с $\varepsilon > \varepsilon_F$ очень мало. На рис. 3.4 в качестве примера приведен функция f(ε) для Na.



3.4

3.2.4. Теплоемкость вырожденного электронного газа

Как следует из экспериментальных данных, теплоемкость электронного газа прямо пропорциональна T. Качественное объяснение этого факта можно дать, используя квантовую статистику Ферми-Дирака, следующим образом.
Различают *вырожденный и невырожденный* электронный газ. *Вырожденным называют электронный газ, для которого выполняется неравенство* $k_Б T \ll \varepsilon_F$. Такой газ подчиняется статистике Ферми-Дирака. Приведенное неравенство можно представить через *температуру Ферми* $T_F = {\varepsilon_F}/{k_Б}$ и для вырожденного газа справедливо $T \ll T_F$. Для большинства металлов $T_F \sim 10^4 . . . . 10^5$ К. Например, для Cu ε_F~7,1 эВ. Для вырожденного электронного газа тепловому возбуждению подвергаются только электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми. Ниже лежащие электроны не могут испытать рассеивающего соударения, слабо изменяющего энергию, потому что все состояния с близкой энергией уже заняты. Следовательно, *только небольшая часть* самых высокоэнергетичных электронов способна реагировать на тепловые, электрические, магнитные и другие поля. Их количество составляет примерно ($k_Б T / \varepsilon_F$) или ~ 0,01 % от всех электронов. Теплоемкость металлов складывается из теплоемкости решетки и теплоемкости электронного газа:

$$C = C^{\text{реш.}} + C^{\text{эл.газ}}. \tag{3.18}$$

При T > T_D теплоемкость

$$(C_\mu)_p \sim (C_\mu)_v = 3R + (C_\mu)_v^{\text{эл.газ}}. \tag{3.19}$$

По классической теории $(C)_v^{\text{эл.газ}} = 3/2\ R$ и теплоемкость металлов

$$(C_\mu)_p \sim (C_\mu)_v = 3R + 3/2\ R = 9/2\ R, \tag{3.20}$$

что противоречит экспериментальным данным. По квантовой теории в качественном приближении полная энергия электронного газа равна

$$U_\mu \sim \frac{3k_Б T N_A}{2} (k_Б T / \varepsilon_F) = \frac{3R}{2} \frac{k_Б}{\varepsilon_F} T^2, \tag{3.21}$$

а теплоемкость «электронного газа»

$$(C_\mu)_v^{\text{эл.газ}} \sim 3R \frac{k_Б}{\varepsilon_F} T. \tag{3.22}$$

Количественная оценка теплоемкости в рамках квантовой теории была получена Зоммерфельдом. При абсолютном нуле полная энергия электронного газа минимальна и равна

$$U_0 = \int_0^{\varepsilon_{F_0}} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{{\varepsilon_{F_0}}^{5/2}}{5\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{3.23}$$

С помощью выражения (см. формулу (3.17), U_0 можно записать в виде $U_0 = (3n\varepsilon_{F_0}/5)$. Следовательно, в отсутствие теплового возбуждения на каждый электрон приходится средняя энергия, равная $\langle\varepsilon\rangle = (3\varepsilon_{F_0}/5)$. Энергия электронов при любой температуре несколько превышает U_0, т.к. часть электронов оказывается термически возбужденной из состояний с $\varepsilon < \varepsilon_F$ в состояния с $\varepsilon > \varepsilon_F$.

При любой конечной температуре

$$U = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{kT}\right)}. \quad (3.24)$$

В это выражение входит интеграл, относящийся к семейству интегралов Ферми-Дирака. Существуют асимптотические решения таких интегралов и таблицы численных значений. Для $T \ll T_F$можно получить

$$U \sim U_0\left[1 + \frac{5}{12}\left(\frac{\pi k_Б T}{\varepsilon_F}\right)^2\right] = (3n\varepsilon_{F_0}/5)\left[1 + \frac{5}{12}\left(\frac{\pi k_Б T}{\varepsilon_F}\right)^2\right] = \left[U_0 + \frac{n\pi^2 k_Б{}^2 T^2}{4\varepsilon_F}\right]. \quad (3.25)$$

Из формулы (3.25) можно получить электронную молярную теплоемкость (заменив n на N_A):

$$C_\mu = \frac{\partial U_\mu}{\partial T} = (\pi^2 R k_Б T/2\varepsilon_F). \quad (3.26)$$

Полученный результат с точностью до множителя $\pi^2/6$ согласуется с качественной оценкой теплоемкости. Результат, полученный Зоммерфельдом, по величине и температурной зависимости хорошо согласуется с экспериментом. Таким образом, теплоемкость металла можно представить в виде $C = AT + BT^3$. Существуют методы разделения отдельных вкладов в C.

3.2.5. Электропроводность металлов

Электросопротивление большинства металлов при комнатных температурах обусловлено в основном рассеянием электронов проводимости на фононах решетки (электрон-фононное взаимодействие), а при низких температурах – рассеянием электронов на примесных атомах и дефектах решетки. Удельное сопротивление ρ металлов можно представить в виде

$$\rho = \rho^{\text{реш.}} + \rho^{\text{прим}}. \quad (3.27)$$

Если концентрация примесных атомов невелика, то $\rho^{\text{прим}}$ оказывается не зависящей от температуры (правило Матиссена). Запишем уравнение движения фермиевского электрона в металле в присутствии электрического поля:

$$m\frac{\partial u}{\partial t} = -eE - ru, \quad (3.28)$$

где u – дрейфовая скорость электрона, r – коэффициент сопротивления. При выключении электрического поля в результате рассеивания электронов дрейфовая скорость со временем будет уменьшаться. Исходное уравнение запишется как

$$m\frac{\partial u}{\partial t} + ru = 0, \tag{3.29}$$

отсюда

$$u(t)=u\,(0)\,exp\,(-\frac{r}{m}t). \tag{3.30}$$

Отношение m/r имеет размерность времени и имеет смысл времени релаксации $\tau = m/r$. Рассмотрим случай установившегося движения $eE + ru = 0$ или

$$eE + (m/\tau)u = 0. \tag{3.31}$$

Из формулы (3.31) следует, что $u = \frac{e\tau}{m}E$. Воспользуемся известным соотношением для плотности электрического тока

$$j = neu = \frac{ne^2\tau}{m}E. \tag{3.32}$$

Сравнивая (3.32) с законом Ома $j=\sigma E$, получаем

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{ne^2}{m}\frac{\langle\Lambda\rangle_F}{\langle v\rangle_F}. \tag{3.33}$$

Здесь $\langle\Lambda\rangle_F$ – средняя длина свободного пробега и $\langle v\rangle_F$ – средняя тепловая скорость электронов Ферми.

Решеточный вклад в удельное сопротивление $\rho = 1/\sigma$ простых металлов поразному зависит от температуры. При комнатных температурах $\rho \propto$ T. В рамках квантовой теории проводимости линейная зависимость ρ(T) объясняется тем, что вероятность рассеяния любого электрона пропорциональна числу фононов $n_ф$. При комнатных температурах число столкновений электронов в единицу времени z $\propto n_ф \propto$ T. а $\langle\Lambda\rangle_F \propto$ 1/z $\propto$ 1/T. (Так как $\langle v\rangle_F$ от температуры практически не зависит, а (ε_F) слабо зависит T). Следовательно, $\rho \propto 1/\langle\Lambda\rangle_F \propto$ T.

3.2.6. Теплопроводность металлов

В разделе «Теплопроводность решетки» было установлено выражение для коэффициента теплопроводности «фононного газа»: (формула 2.44) . Теплопроводность электронного газа Ферми можно получить, воспользовавшись аналогичной формулой, заменив входившие в нее величины на соответствующие величины для электронов Ферми:

$$æ_e = \frac{1}{3}C_v\langle v\rangle_F\,\langle\Lambda\rangle_F. \tag{3.34}$$

Теплоемкость электронного газа согласно (3.26) равна $C_v = (\pi^2 n k_Б T/2\varepsilon_F)$. С учетом равенства $\langle \Lambda \rangle_F = \langle v \rangle_F \cdot \tau$ и полагая, что $\varepsilon_F = \frac{m v_F^2}{2}$, получим

$$æ_e = \frac{\pi^2 n k_Б^2 T\tau}{3m}, \qquad (3.35)$$

где τ – среднее время свободного пробега электронов Ферми.
Основной вклад в перенос тепловой энергии в металлах вносят электроны. Опыт показывает, что теплопроводность чистых металлов на один-два порядка больше теплопроводности диэлектриков. Действительно:

$æ_{Me}/æ_д = \frac{C_v^{эл.г} \cdot \Lambda_F \cdot v_F}{C_v^{реш} \cdot \Lambda_ф \cdot v_{зв}} \sim 10^{-2} \cdot 10^1 \cdot 10^3 \sim 10^2$, так как $v_F \sim 10^6$ м/с, $v_{зв} \sim 10^3$ м/с, а $\Lambda_F \sim 10\ \Lambda_ф$. В чистых металлах теплопроводность обусловлена в основном электронами *при любых температурах*. В металлах с примесями, а также в неупорядоченных сплавах вклад фононов в теплопроводность может быть сравним с вкладом электронов.

3.2.7. Зонная теория твердых тел

С точки зрения электропроводности, как известно, твердые тела подразделяются на три типа: металлы, изоляторы (диэлектрики) и полупроводники.

Электропроводность этих веществ изменяется в широком диапазоне. Объяснение этому может быть дано в рамках зонной теории твердых тел. В зонной теории проблемы, связанные с электропроводностью, решают, приписывая в уравнении Шредингера электрону в кристалле периодическую потенциальную энергию U(r). При этом используются следующие приближения:

1. Волновая функция ψ для собственного состояния вычисляется для *идеальной периодической решетки*. Рассеяние вводится позже как возмущение.
2. Зонная теория строится как теория для одного электрона. Предполагается, что для любого электрона действие всего *остального кристалла* можно описать с помощью *эффективной потенциальной энергии* $U(\mathbf{r})$.
3. Выбор одноэлектронной модели позволяет использовать одноэлектронное уравнение Шредингера

$$[(-\hbar^2/2m)\Delta + U(\mathbf{r})]\psi = \varepsilon\psi. \qquad (3.36)$$

Покажем возможность появления запрещенных энергетических зон электронов в твердых телах, используя разные модельные представления.

3.2.8. Модель свободных электронов

Зонная энергетическая структура кристалла в большинстве случаев может быть описана на основе *модели почти свободных электронов*. Согласно модели на электроны в разрешенной зоне действует лишь возмущающее слабое поле периодического потенциала ионных остовов. Модель объясняет физические причины наличия запрещенных зон, рассматривая для начала линейную цепочку атомов. На основе этой модели часто можно объяснить как общие черты зонной структуры, так и тонкие детали формы наблюдаемых *поверхностей Ферми*.

Первоначально, для понимания особенностей модели *почти свободных электронов*, рассмотрим *модель свободных электронов.* Так как $U(\mathbf{r}) = 0$, то уравнение Шредингера в этой модели имеет вид:

$$(-\hbar^2/2m)\Delta\psi = \varepsilon\psi. \qquad (3.37)$$

Решением уравнения для волновой функции ψ являются плоские бегущие волны $\Psi = C\cdot\exp(i\boldsymbol{k}\mathbf{r})$. Рассмотрим кристалл объемом $V = L^3$. В ограниченном объеме установятся стоячие электронные волны де Бройля. Волновые функции описываются волнами де Бройля. На длине L укладывается целое число волн де Бройля $L = n\lambda$. Представим L в виде $L = n\frac{2\pi}{k}$, откуда $k = \frac{2\pi n}{L}$ и, соответственно,

$$\Psi = C\cdot\exp i(k_x x + k_y y + k_z z) = C\cdot\exp\frac{2\pi}{L}i(n_x x + n_y y + n_z z). \qquad (3.38)$$

С учетом спина волновая функция $\Psi = f(n_x, n_y, n_z, s)$. Полная энергия электрона равна $\varepsilon = p^2/2m = \hbar^2k^2/2m$. Компоненты волнового вектора k_x, k_y, k_z имеют дискретный набор значений: $k_x, k_y, k_z = 0; \pm 2\pi/L; 4\pi/L; \ldots$. Дисперсионная зависимость ε(k) будет представлять собой набор дискретных точек и иметь вид параболы (рис. 3.5 *а*). Если учесть периодичность кристаллической структуры, то следует допустить возможность брэгговского отражения электронных волн. В этом случае возможно появление определенных областей энергии, для которых не существует решений уравнения Шредингера, т.е. возможно появление энергетических щелей (запрещенных зон) (рис. 3.5 *б*).

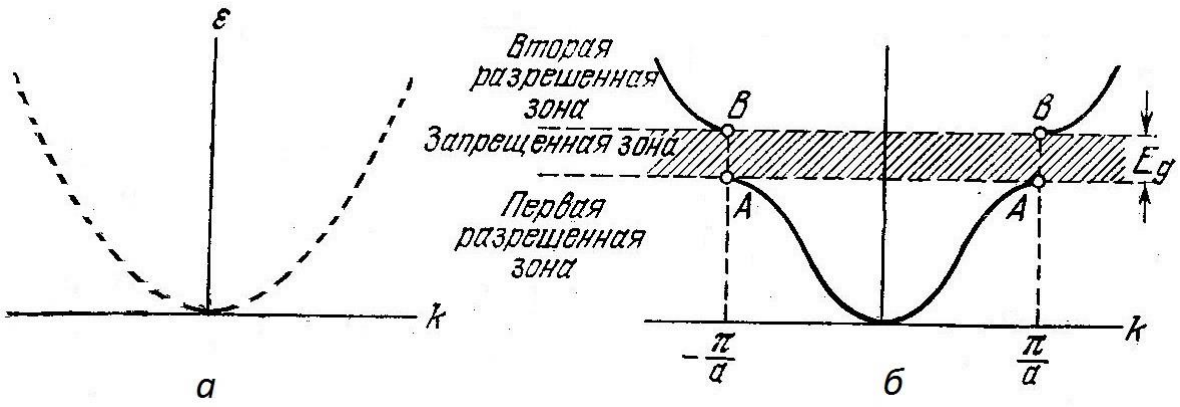


Рис. 3.5

3.2.9. Модель почти свободных электронов

Пространственная зависимость потенциала, действие которого испытывает в кристалле внешний электрон, была рассмотрена Блохом. Согласно Блоху потенциал $U(\mathbf{r})$ состоит из суммы двух частей:

- электростатического потенциала, обусловленного распределением атомных остатков. Для идеальной решетки (т.е. без фононов) $U(\mathbf{r})$ будет периодической функцией. Например, для атомной цепочки вдоль оси x $U(x) = U(x+a)$;
- потенциала, обусловленного всеми остальными внешними электронами.

Блох предположил, что плотность заряда, создаваемая внешними электронами, имеет одинаковое среднее значение в каждой элементарной ячейке кристалла и, следовательно, также является периодической функцией. Таким образом, полная потенциальная энергия U(r), входящая в уравнение Шредингера, обладает периодичностью решетки. Был сделан вывод, что волновые функции, удовлетворяющие уравнению Шредингера с таким потенциалом, должны иметь вид

$$\psi_k(\mathrm{r}) = \mathrm{u_k}(\mathrm{r})\exp(\mathrm{i}kr), \qquad (3.39)$$

где $\mathrm{u_k}(\mathrm{r})$ – некоторая периодическая функция с периодом решетки.
Можно показать, что для одномерного случая с учетом циклического граничного условия Борна-Кармана

$$\psi(x) = \psi(x+Na), \qquad (3.40)$$

где N – большое произвольное число, волновая функция Блоха будет иметь вид:

$$\psi_k(x) = \mathrm{u}_k(x)\exp(\mathrm{i}kx). \qquad (3.41)$$

Справедливость этого результата может быть показана для двух и трех измерений. С учетом периодичности волновую функцию $\psi(\mathrm{x})$, так же как и $U(\mathrm{x})$ можно представить рядом Фурье:

$$U(\mathrm{x}) = \sum_G U_G \exp(iGx),\ \psi_k(\mathrm{x}) = \sum_K \mathrm{C}(K)\exp(iKx), \qquad (3.42)$$

где G – вектор обратной решетки, K – вещественное число, $K = 2\pi n/L$. K имеет смысл волнового числа. Для волновых векторов $\boldsymbol{K}$, фигурирующих в разложении, справедливо равенство $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}$, где $\boldsymbol{G}$ – вектор обратной решетки. Анализ решений уравнения Шредингера показывает, что имеются такие области энергии, для которых решения уравнения в виде функций Блоха не существуют. Эти значения образуют запрещенную область; при этих значениях энергии волновые функции затухают в пространстве, а соответствующие значения $\boldsymbol{K}$ являются комплексными (рис. 3.6).

Рассмотрим физические причины возникновения запрещенных зон на примере простой модели кристалла в виде линейной цепочки атомов. Условие Брэгга для дифракции электронов имеет вид $(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})^2 = k^2$, где $k = n\pi/a$. Отсюда значения, удовлетворяющие условию дифракции: $k = \pm\, 1/2\mathrm{G} = \pm\, n\, \pi/a$. Первые отражения (и первая энергетическая щель) имеют место при $k = \pm\, \pi/a$ (рис. 3.5 b). Интервал значений k между $-\pi/a$ и $+(\pi)/a$ является первой зоной Бриллюэна. При $k = \pm\, \pi/a$ волновые функции электрона не являются бегущими волнами вида $\exp(\pm i\pi x/a)$, а образуются стоячие волны .

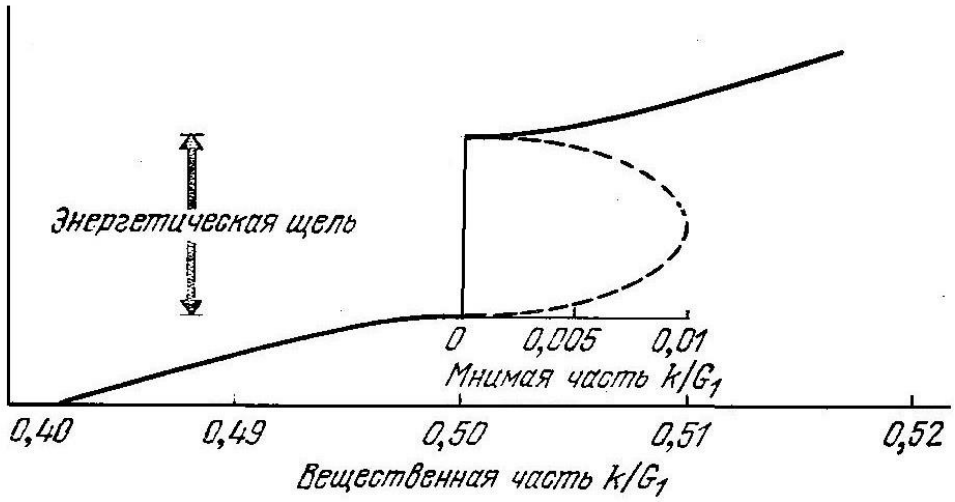


Рис. 3.6

3.2.10. Схема приведенных зон

Иногда удобно выбрать волновой вектор, стоящий в индексе функции Блоха, так, чтобы он принадлежал первой зоне Бриллюэна. *Процедура приведения произвольного вектора* $\boldsymbol{k}$ *к первой зоне Бриллюэна называется схемой при-*

ведения. Если $\boldsymbol{k}'$ лежит вне первой зоны, то всегда можно выбрать вектор обратной решетки $\boldsymbol{G}'$ такой, чтобы $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{G}'$ лежал внутри первой зоны. Тогда, например, для функции Блоха получим:

$$\psi_{\boldsymbol{k}'}(\mathbf{r}) = \mathrm{u}_{\boldsymbol{k}'}(\mathbf{r}) \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\mathbf{r}) = (\mathrm{u}_{\boldsymbol{k}'}(\mathbf{r}) \exp(\mathrm{i}\,\boldsymbol{G}'\boldsymbol{r})) \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\mathbf{r}) =$$
$$= \mathrm{u}_{k}(\mathbf{r}) \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{k}\mathbf{r}) = \psi_{k}(\mathbf{r}), \qquad (3.43)$$

где $\mathrm{u}_{\boldsymbol{k}}(\mathbf{r}) = \mathrm{u}_{\boldsymbol{k}'}(\mathbf{r}) \exp(\mathrm{i}\boldsymbol{G}'\mathbf{r})$. Из этого следует также, что энергия $\varepsilon_{k'}$, соответствующая импульсу k' вне первой зоны Бриллюэна, равна значению ε_k для k внутри первой зоны Бриллюэна. В рамках схемы приведенных зон одному и тому же волновому вектору будут отвечать различные значения энергии, каждое из них отвечает одной из зон. На практике иногда используют другие зонные схемы, наряду со схемой приведенных зон:

- *расширенная зонная схема*, в которой различные энергетические зоны размещены в k-пространстве в различных зонах Бриллюэна;
- *периодическая зонная схема,* в которой каждая энергетическая зона периодически повторяется во всех зонах Бриллюэна.

3.2.11. Оценка ширины энергетических зон

Расчет энергетических зон является довольно сложной задачей. Существуют различные как теоретические, так и экспериментальные методы. Одним из первых теоретических методов – метод ячеек Вигнера-Зейтца. В этом методе за основу берется волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера с выбранным электростатическим потенциалом. На эту функцию налагается требование непрерывности и периодичности при переходе от одного атома кристалла к соседнему атому. Метод ячеек успешно применялся для простых щелочных металлов.

Рассмотрим оценочные результаты расчетов на примере изолированного атома Na (рис. 3.7).

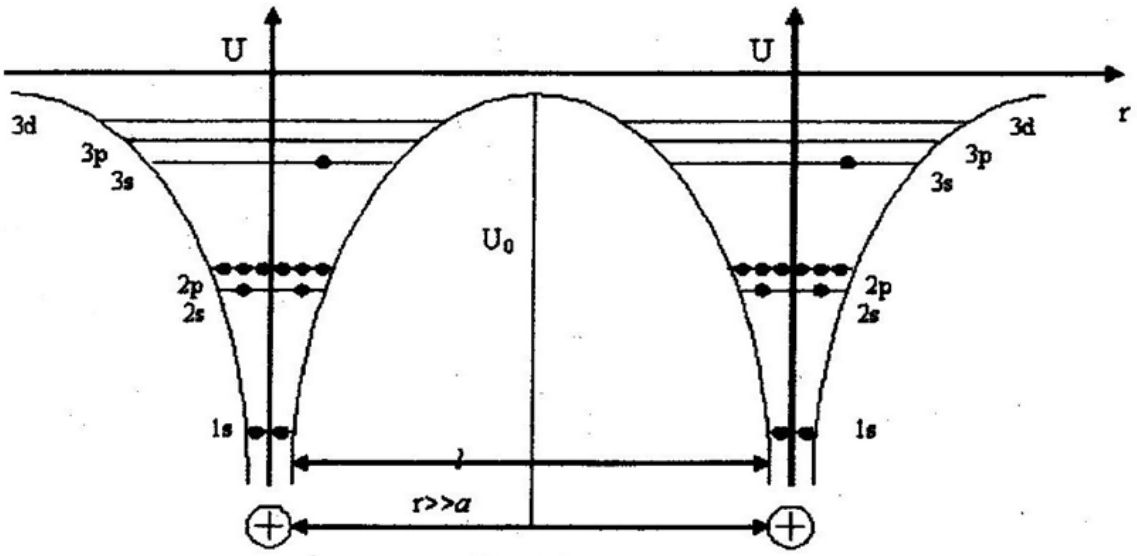


Рис. 3.7

В кристаллах Na атомы расположены на расстояниях r < 10^{-9} м (постоянная решётки у натрия a = 0,43 нм) и поэтому между ними существует сильное взаимодействие. Сближение N атомов [N = 10^{23}-10^{24}) см-3] оказывает двоякое действие на потенциальный барьер: оно уменьшает его толщину до значения $l \sim a$ и понижает высоту. При образовании кристалла происходит не только уменьшение высоты и ширины потенциального барьера, но и качественное изменение энергетических уровней электронов. Для выяснения этого воспользуемся соотношением неопределённостей Гейзенберга: $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$, где Δt – время нахождения электрона в энергетическом состоянии с энергией от E до E±ΔE, а величина ΔE определяет ширину энергетического уровня. В изолированном атоме электрон в основном состоянии может находиться сколь угодно долго, и поэтому ширина энергетического уровня ΔE сколь угодно мала. В возбуждённом состоянии изолированный электрон находится в течение времени Δt = 10–8 с, при этом ширина возбуждённого энергетического уровня составляет для валентного электрона величину ΔE = 6,63·10–34/(10–8·1,6·10–19) ~ 10–7 эВ. При сближении атомов в процессе кристаллизации, как показывают квантово-механические расчеты, за счет сильного взаимодействия происходит снятие вырождения энергетических уровней. Кратность вырождения g = 2(2l+1). Для s-электронов l = 0 и g = 2. В кристалле, содержащих N атомов, образуется 2N s-уровней, 6N p-уровней и т.д.

Оценим ширину ΔE разрешённых энергий валентного s-электрона в кристалле. Скорость теплового движения электронов в металле равна $\sim 10^5$м/с. Расчет показывает, что при этом валентный электрон принадлежит конкретному атому в течение $\sim 10^{-15}$ с. Применяя снова соотношение неопределенно-

стей, для ширины зоны разрешенных значений энергии получим значение ~ 1 эВ. Таким образом, в кристалле возникает зона дозволенных значений энергии валентного электрона в 10^7 раз шире, чем у этого же электрона в изолированном атоме (рис. 3.8).

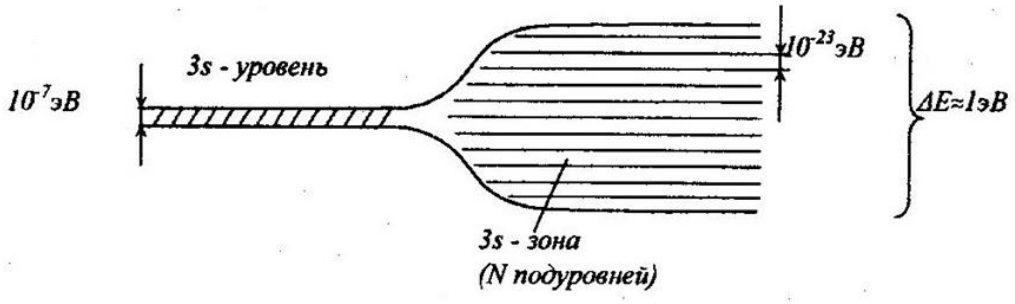


Рис. 3.8

В данном случае говорят, что энергетический уровень электрона в изолированном атоме при образовании кристалла расщепляется в зону. Вследствие резкого уменьшения толщины и высоты потенциального барьера при сближении атомов свободу перемещения по кристаллу получают не только валентные электроны, но и электроны, расположенные на других энергетических уровнях атомов. Перемещение происходит путем туннельного перехода их сквозь потенциальные барьеры, отделяющие соседние атомы. Расщеплению в зоны подвержены не только энергетические уровни валентных электронов, а все без исключения уровни, как занятые электронами (нижние энергетические уровни), так и свободные от них (верхние уровни). Таким образом, вместо системы дискретных энергетических уровней, которыми характеризуется отдельный атом, в кристалле появляется система энергетических зон.

Величина расщепления для разных уровней не одинакова. Сильнее видоизменяются уровни, заполненные в атоме валентными электронами. Степень расщепления уровней зависит от расстояния между атомами. В зависимости от конкретных свойств кристалла расстояние между соседними атомами может быть либо r_1, либо типа r_2. При расстоянии типа *r1* между разрешёнными зонами имеется запрещённая зона. При расстоянии типа *r2* происходит перекрывание соседних зон (рис. 3.9). Ширина энергетической зоны не зависит от размеров кристалла, а определяется природой образующих кристалл атомов и строением кристалла. Ширина энергетической зоны различна в разных направлениях, поскольку различны в этих направлениях межатомные расстояния.

Говоря о методах расчета энергетических зон, следует отметить, наряду с упомянутым методом ячеек Вигнера и Зейтца, другие методы: *метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ), метод присоединенных плоских волн (ППВ), метод псевдопотенциала* и т.п. Для неметаллических твердых тел в основном

используются другие методы расчета, которые дают большую точность. Одним из таких методов является *метод сильной связи*, введенный Блохом.

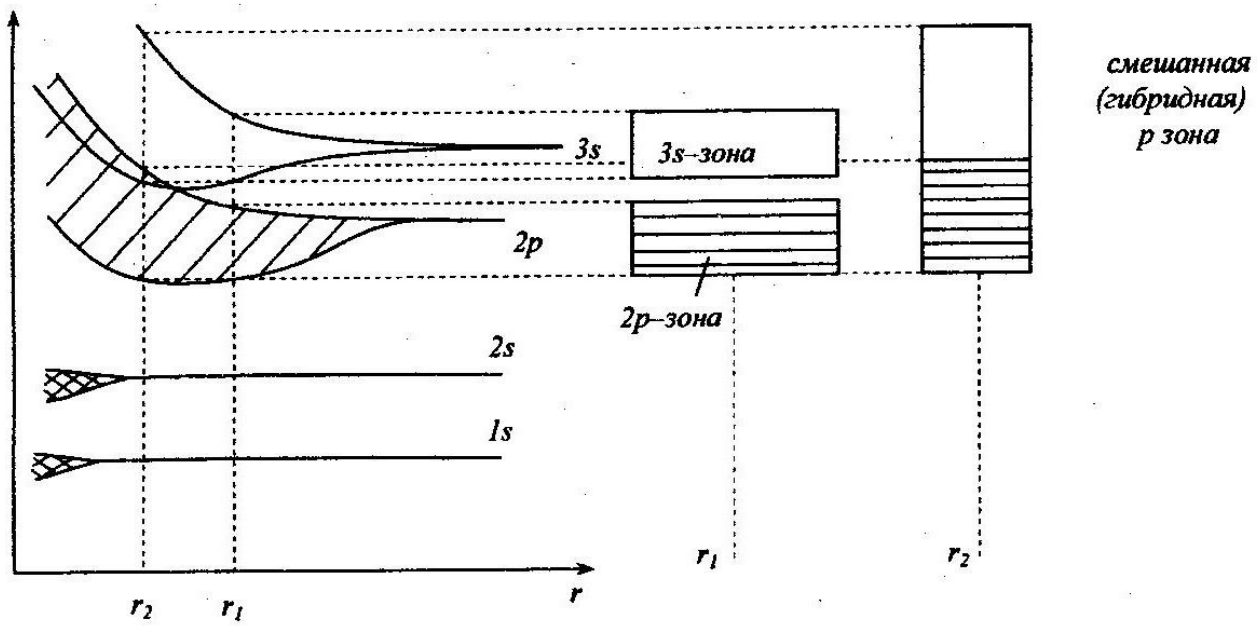


Рис.3.9

3.2.12. Деление веществ на проводники, полупроводники, диэлектрики

С точки зрения зонной теории различие электрических свойств твёрдых тел определяется двумя причинами: 1) характером расположения энергетических зон и 2) степенью заполнения зон электронами.

Деление веществ на проводники, полупроводники, изоляторы зонная теория объясняет, прежде всего, степенью заполнения электронами валентной зоны. На рис. 3.10 показаны схемы энергетических зон для проводника (а, б), полупроводника (в) и диэлектрика (г). Для перевода электрона с одного уровня на другой внутри зоны требуется энергия порядка 10^{-23} эВ. Энергия, приобретаемая электронами на длине свободного пробега под действием внешнего электрического поля, составляет $10^{-4} - 10^{-8}$ эВ.

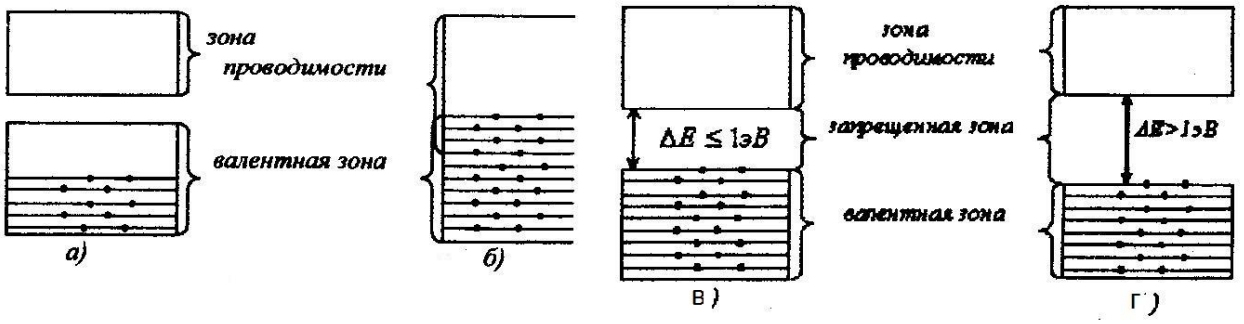


Рис. 3.10

Этой энергии вполне достаточно лишь для переходов внутри зоны. Очевидно, что добавочный импульс за счёт внешнего электрического поля могут принять только электроны не полностью занятой валентной зоны. Такие кристаллы являются хорошими проводниками. Внешнее поле, приложенное к полупроводнику, не способно поднять электроны в свободную зону. Поэтому внешнее электрическое поле не способно привести к появлению направленного движения электронов. Вследствие этого полупроводники при T = 0 практически не проводят электрический ток. При температурах выше абсолютного нуля проводимость полупроводника может быть обусловлена переходами электронов между валентной зоной и зоной проводимости. Энергии теплового движения при температурах порядка комнатной оказывается уже достаточной для перевода некоторой части электронов из валентной зоны в зону проводимости. Полупроводник приобретет способность проводить электрический ток. Если же ширина запрещенной зоны велика (ΔE>1эВ), то тепловое движение не сможет перевести в зону проводимости заметное число электронов. Кристалл остается диэлектриком.

Рассмотрим примеры. Как было показано, кристалл Na является хорошим проводником за счет частичного заполнения валентной зоны 3s электронами.
Следующий элемент периодической системы Mg мог бы быть диэлектриком за счет наличия в электронной оболочке $3s^2$валентных электронов. Однако имеет место перекрытие по энергии состояний 3s зоны с состояниями 3p зоны. Расчеты показывают, что 3s зона заполнена примерно на 90 %, а перекрывающаяся 3p зона – на несколько % (рис. 3.11 *а*). Спектр разрешенных и заполненных состояний в Si приведен на рис 3.11 *б*. Этот элемент с 4 валентными электронами $3s^2$и $3p^2$на атом должен быть металлом (p-зона должна быть частично заполненной), тем не менее оказывается неметаллом. Это происходит потому, что симметрия структуры алмаза, в которой кристаллизуется Si, расщепляет шесть 3p состояний таким образом, что самая верхняя заполненная зона представляет собой гибридную (s-p)-зону с 4-мя состояниями на атом. Зона оказывается заполненной полностью. Зона проводимости оказывается на 1 эВ выше и пустой, а это – *полупроводник*.

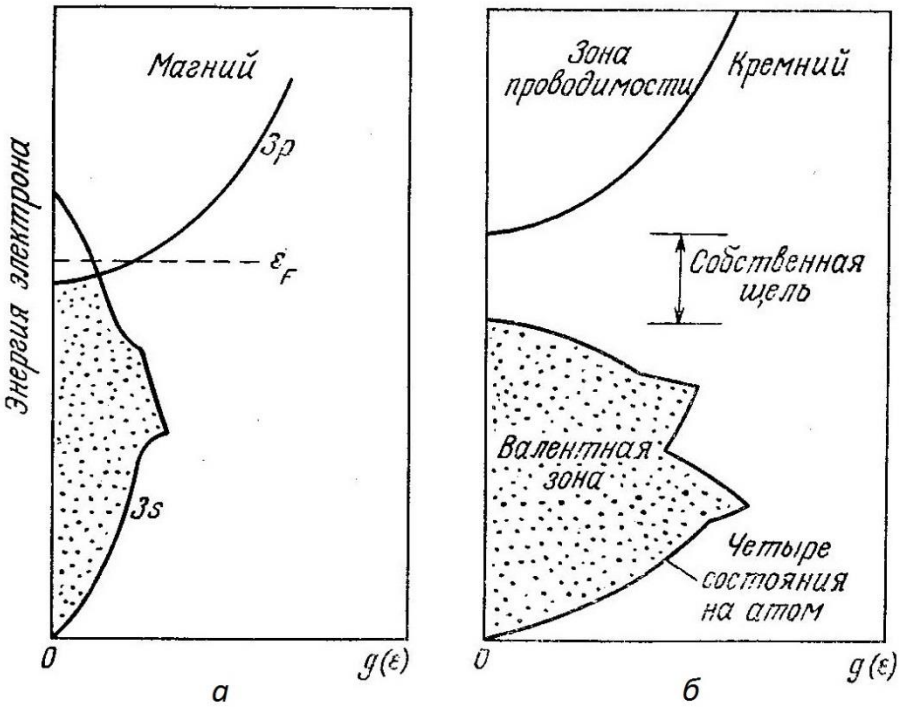


Рис. 3.11

3.2.13. Поверхность Ферми

Поверхность Ферми – это поверхность, отделяющая незаполненные состояния от заполненных при абсолютном нуле. Большинство электронных свойств металлов определяется формой поверхности Ферми, поскольку электрический ток возникает при изменении числа занятых состояний вблизи поверхности Ферми. Форма поверхности может выглядеть очень сложной. Используя для простоты сферическую поверхность и пользуясь схемой приведенной зоны Бриллюэна, можно дать простую интерпретацию поверхности. Формула Брэгга, определяющая границы зон, имеет вид $2\boldsymbol{k}\cdot\mathbf{G} + G^2 = 0$. Эту формулу удовлетворяют значения $\boldsymbol{k}$, оканчивающие на плоскости, нормальной к вектору $\mathbf{G}$ и проходящей через его середину (рис. 3.12 *а*). Построение в $\boldsymbol{k}$-пространстве первых трех зон показано на рис. 3.12 δ. Первая зона плоской квадратной решетки получается как область, заключенная между взаимно перпендикулярными прямыми, проходящими через середины кратчайших векторов обратной решетки $\boldsymbol{G_1}$ и еще трех векторов, эквивалентных $\boldsymbol{G_1}$ по симметрии. Эти вектора: $\pm\left(\frac{2\pi}{a}\right)k_x$ и $\pm\left(\frac{2\pi}{a}\right)k_y$. Вторая зона строится при помощи $\boldsymbol{G_2}$ и еще трех эквивалентных векторов. Аналогичным путем строится третья зона.

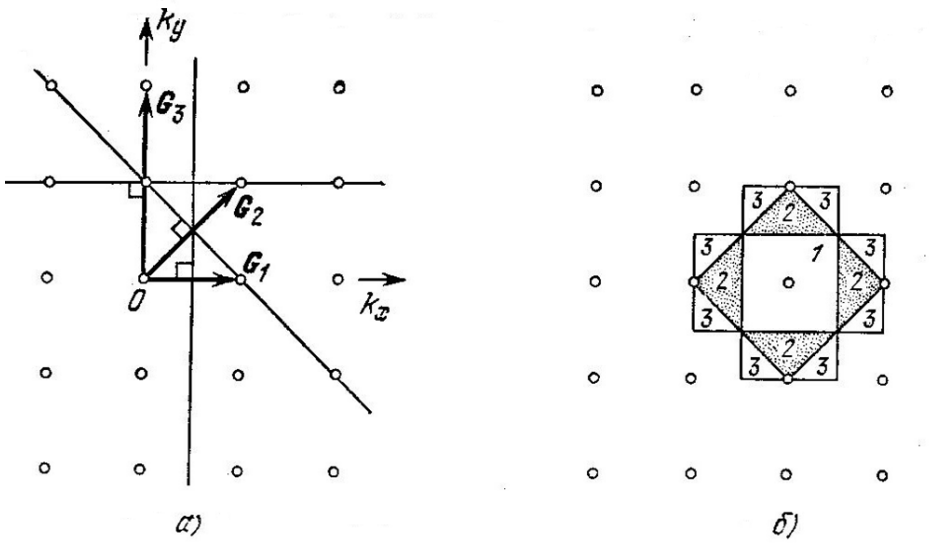


Рис. 3.12

В качестве иллюстрации на рис. 3.13 приведена поверхность Ферми для свободных электронов при некоторой произвольной концентрации. Окружность описывает поверхность постоянной энергии для свободных электронов. Для определенной концентрации электронов окружность будет поверхностью Ферми. Для реальных кристаллов форма поверхности зависит от взаимодействия электронов с решеткой. Из рисунка видно, что части поверхности Ферми, относящиеся к одной и той же зоне (например, 3) оказываются отдаленными одна от другой. Это неудобно. Используется схема приведенной зоны. Результаты применения схемы для третьей зоны показаны на рис. 3.14.

Перейти от поверхности Ферми для свободных электронов к поверхности Ферми для почти свободных электронов можно, используя следующие соображения:

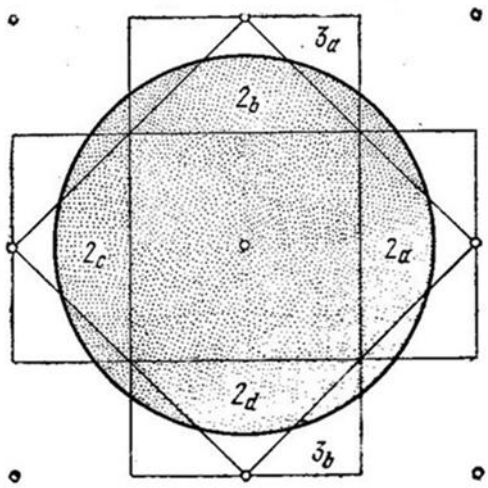


Рис. 3.13

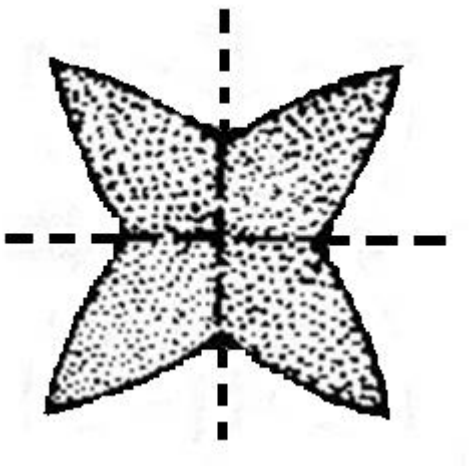


Рис. 3.14

1. Взаимодействие электрона с периодическим потенциалом приводит к появлению энергетических щелей на зонных границах.
2. Почти всегда поверхность Ферми будет пересекать границы зоны перпендикулярно.
3. Внутрикристаллический потенциал будет особенно сказываться в «острых углах» поверхности Ферми.
4. Полный объем, охватываемый поверхностью Ферми, зависит только от концентрации электронов.

3.2.14. Эффективная масса

Эффективная масса характеризует инерцию электрона, находящегося в поле периодического потенциала. Рассмотрим в твердом теле электрон, на который действует электрическое поле E. Сила, действующая на электрон, равна F = eE. Следовательно, скорость изменения энергии электрона составляет

$$\frac{\partial \varepsilon_k}{\partial t} = -\,\mathrm{e}\cdot \boldsymbol{E}\cdot \boldsymbol{v}_g, \qquad (3.44)$$

где $\boldsymbol{v}_g$ – групповая скорость электрона. Подставляя в уравнение групповую скорость $\boldsymbol{v}_g = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{k}}\left(\frac{\varepsilon_k}{\hbar}\right)$ и, представляя $\frac{\partial \varepsilon_\mathrm{k}}{\partial \mathrm{t}} = \frac{\partial \varepsilon_\mathrm{k}}{\partial \mathrm{k}}\frac{\mathrm{dk}}{\mathrm{dt}}$, получим 2 закон Ньютона:

$$\mathrm{d}(\hbar\mathrm{k})/\mathrm{dt} = -\,e\boldsymbol{E}. \qquad (3.45)$$

Здесь ħk – импульс электрона. Ускорение электрона под действием поля с учетом выражения для $v_g = \frac{\partial}{\partial \mathrm{k}}\left(\frac{\varepsilon_\mathrm{k}}{\hbar}\right)$

$$\boldsymbol{a} = \frac{\mathrm{d}v_g}{\mathrm{dt}} = \frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}\left[\frac{\partial}{\partial \mathrm{k}}\left(\frac{\varepsilon_\mathrm{k}}{\hbar}\right)\right] = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial \mathrm{k}}\frac{\partial \varepsilon_\mathrm{k}}{\partial \mathrm{t}} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial \mathrm{k}}(-\mathrm{e}Ev) = \frac{-1}{\hbar^2}\frac{\partial}{\partial \mathrm{k}}\frac{\partial \varepsilon_\mathrm{k}}{\partial \mathrm{k}}(\mathrm{e}E). \qquad (3.46)$$

Таким образом, ускорение имеет компоненты

$$a_i = \frac{-1}{\hbar^2}\sum_j \frac{\partial^2}{\partial k_i}\frac{\varepsilon_k}{\partial k_j}(eE_j). \qquad (3.47)$$

Сравнение полученного выражения с законом Ньютона, показывает, что тензорная величина $\frac{-1}{\hbar^2}\frac{\partial^2}{\partial k_i}\frac{\varepsilon_k}{\partial k_j}$ имеет размерность (массы)$^{-1}$. Поэтому величину

$$[m_{ij}] = \hbar^2[\frac{\partial^2}{\partial k_i}\frac{\varepsilon_k}{\partial k_j}]^{-1} \qquad (3.48)$$

называют *тензором эффективной массы* для электрона, находящегося в периодическом поле. В твердых телах со сложной структурой недиагональные компоненты тензора могут быть большими. Электрическое поле, приложенное в одном направлении, вызывает ускорение в другом.

Для идеально простого и изотропного тела все недиагональные компоненты тензора обращаются в нуль, а три диагональные одинаковы. Электрон при этом имеет скалярную эффективную массу

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2\varepsilon/dk^2}. \qquad (3.49)$$

Когда зависимость $\varepsilon(k)$ квадратичная, то электрон обладает не зависящей от энергии массой, поскольку $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$. Однако в широком энергетическом интервале зависимость ε (k) отклоняется от этого простого вида. Такое отклонение описывают как зависимость m^* от энергии, хотя можно описывать и другими способами.

Эффективную массу следует рассматривать как удобный способ описания многих сложных явлений в твердом теле.

В качестве примера рассмотрим зависимость ε (k) в модели почти свободных электронов (рис. 3.5 б). В точках типа В масса $m^* > 0$ (вторая производная >0). В точках типа А масса $m^* < 0$ (вторая производная <0). Таким образом, для электронов, расположенных у дна зоны разрешенных энергий справедливо

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{\hbar^2}{2m_1}(k - k_1)^2, \qquad (3.50)$$

где m_1 – эффективная масса электрона для данного направления в k-пространстве, отсчитываемого от зонного минимума энергии. Для электронов, для которых ε достигает максимума

$$\varepsilon = \varepsilon_2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}(k - k_2)^2. \qquad (3.51)$$

Электрон с массой m_2 реагирует на электрическое поле, как если бы он обладал отрицательной энергией. Таким образом, точка реального пространства, в которой находится незаполненное состояние возле потолка зоны, перемещаясь по

кристаллу, ведет себя как частица, которую называют положительной дыркой. Дырка имеет положительный заряд и положительную массу m_2. Для зоны, которая заполнена почти до потолка (как в случае валентной зоны полупроводника), более удобно говорить о движении дырок. Можно говорить о реальности существования положительных дырок.

4. ТЕМА
«Полупроводники»

4.1. Вопросы

1. Какие вещества относят к полупроводникам, по какому признаку вещества делятся на собственные и примесные полупроводники?
2. Особенности заполнения энергетических зон в собственных полупроводниках.
3. Электропроводность собственных полупроводников, особенности электропроводности.
4. Возможные методы определения ширины запрещенной зоны собственных полупроводников.
5. Что представляют собой полупроводники n-типа, какие особенности электропроводности этих полупроводников?
6. Что представляют собой полупроводники p-типа, какие особенности электропроводности этих полупроводников?
7. Какие свойства присущи электронно-дырочному переходу?
8. Использование p-n перехода для выпрямления электрического тока.
9. Особенности зонной структуры p-n-p переходов. Какие свойства характерны для p-n-p переходов?
10. Описать методику расчета равновесных концентраций электронов и дырок в полупроводниках.
11. Сформулировать закон действующих масс, суть компенсации концентрации носителей зарядов.
12. Расчет концентрации собственных носителей и уровня Ферми в полупроводнике с простой зоной.
13. Суть тепловой ионизации примесных атомов.
14. Особенности подвижности носителей зарядов в области собственной проводимости в вырожденном и невырожденном состояниях.
15. Суть эффекта Холла, анализ свойств полупроводников с помощью эффекта Холла.

4.2. Краткая теория

4.2.1. Собственная проводимость полупроводников

Полупроводниками назвали вещества, которые по своим электрическим свойствам занимают промежуточное место между проводниками и изоляторами. Различают *собственные и примесные полупроводники*. К собственным полупроводникам относятся химически чистые полупроводниковые материалы (кремний, германий, и др.). Валентность чистых полупроводниковых материалов равна четырем. Для этих веществ характерна ковалентная химическая связь, при которой два электрона принадлежат двум атомам. К *примесным* относятся полупроводники с искусственно внесёнными примесями, причем концентрация примесных атомов чрезвычайно мала (меньше 1 %).

Следуя зонной теории, при температуре абсолютного нуля у чистых полупроводников валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещённой зоны невелика (меньше 1 эВ). Электрическое поле, приложенное к полупроводнику при самых низких температурах, не в состоянии перебросить электроны из валентной зоны в зону проводимости, поэтому чистые полупроводники ведут себя в этом случае как изоляторы. При T > 0 часть электронов с верхних уровней валентной зоны переходит в результате теплового возбуждения на нижние уровни зоны проводимости. Кроме того, вследствие образования вакантных уровней в валентной зоне, электроны этой зоны также могут изменить свою скорость под действием внешнего поля. Поведение электронов *валентной зоны* может быть представлено как движение положительно заряженных квазичастиц, получивших название «дырок». Итак, по своим электрическим свойствам валентная зона с небольшим числом вакантных состояний эквивалентна пустой зоне, содержащей небольшое число положительно заряженных дырок.

Рассмотрим проводимость собственного полупроводника. Распределение электронов по уровням валентной зоны и зоны проводимости описывается функцией Ферми-Дирака (рис. 4.1).

Расчеты показывают (как будет показано ниже), что у собственных полупроводников отсчитанное от потолка валентной зоны значение уровня Ферми равно:

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2}\Delta E + \frac{3}{4}kT \cdot ln\frac{m^*{}_{\text{д}}}{m^*{}_{\text{е}}}, \qquad (4.1)$$

где ΔE – ширина запрещенной зоны; $m^*{}_{\text{д}}$ и $m^*{}_{\text{е}}$ - эффективные массы дырки и электрона в зоне проводимости. Поскольку второе слагаемое мало, можно полагать, что $\varepsilon_F = \frac{1}{2}\Delta E$. Это означает, что уровень Ферми лежит посредине запре-

щенной зоны. Уровни зоны проводимости лежат на хвосте кривой распределения. Поэтому вероятность заполнения их электронами можно найти как

$$f(\varepsilon) \approx \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{kT}\right). \qquad (4.2).$$

Положив в (4.2) $\varepsilon - \varepsilon_F = \frac{1}{2}\Delta E$, получим

$$f(\varepsilon) \approx \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right). \qquad (4.3).$$

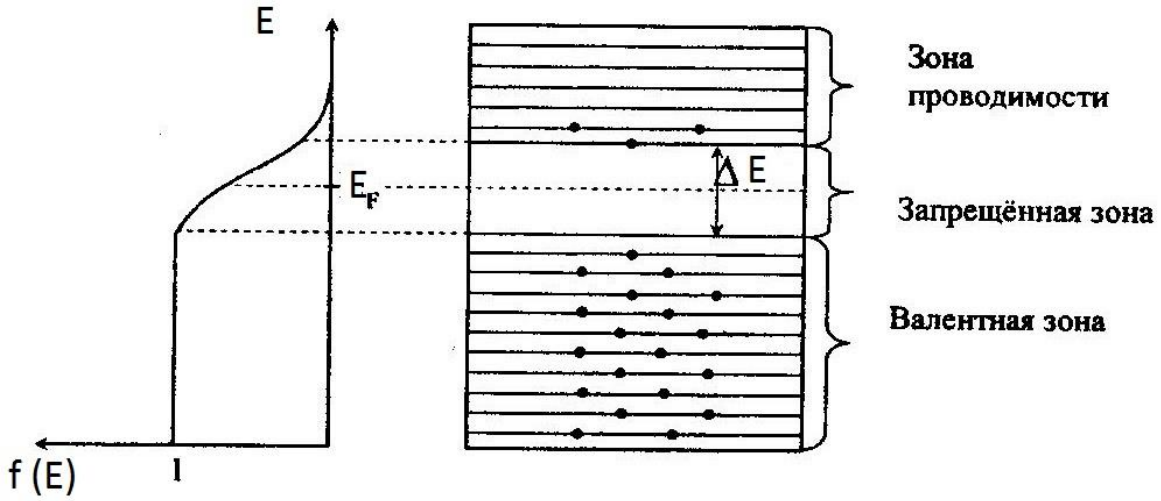


Рис. 4.1

Количество электронов, перешедших в зону проводимости, а следовательно, и количество образовавшихся дырок, будет пропорционально f(ε). Эти электроны и дырки являются носителями тока. Поскольку проводимость пропорциональна числу носителей, она также должна быть пропорциональной f(E). Следовательно, электропроводность собственных полупроводников быстро растет с температурой, изменяясь по закону:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \qquad (4.4)$$

где ΔE – ширина запрещенной зоны, σ_0 - константа. Таким образом, для собственных полупроводников проводимость увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону (у металлов она уменьшается). Зависимости σ(T) и R(T) удобно представить в полулогарифмическом масштабе. Логарифмируя выражение (4.4), получим соотношение

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \Delta E / 2kT. \qquad (4.5)$$

Если по оси абсцисс отложить 1/T, а по оси ординат lnσ (или ln(1/R)), то для этих величин получатся линейные зависимости. По тангенсу угла наклона этих прямых к оси абсцисс можно определить величину ширины запрещённой зоны, используя формулу ΔE = 2k· $tg\alpha$. В собственном полупроводнике идут одно-

временно два процесса: рождение попарно свободных электронов и дырок и рекомбинация, приводящая к попарному исчезновению электронов и дырок. При каждой температуре наблюдается определенная равновесная концентрация электронов и дырок.

Собственная электропроводность обусловлена носителями двух зарядов – отрицательными электронами и положительными дырками. Удельная электропроводность в чистом полупроводнике будет складываться из электронной и дырочной проводимостей:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = qn\cdot(\langle U_n \rangle + \langle U_p \rangle), \qquad (4.6)$$

где q – заряд электрона, n – концентрация свободных электронов, <Un> и <Up> – соответственно средние *подвижности* электронов и дырок. *Подвижностью называется скорость носителей тока при напряжённости внешнего поля, равной 1 В/м.* Свободные носители заряда – электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне - получили название *собственных носителей тока*, а обусловленная ими проводимость - *собственной проводимости полупроводника*. При достаточно высокой температуре собственная проводимость наблюдается во всех без исключения полупроводниках. Однако в полупроводниках, содержащих примесь, электропроводность слагается из собственной проводимости и примесной, причём собственная проводимость при этом много меньше примесной проводимости.

4.2.2. Примесная проводимость полупроводников

Примесная проводимость возникает в том случае, когда некоторые атомы исходного полупроводника заменить в узлах кристаллической решётки атомами примеси, валентность которой отличается от валентности основных атомов на единицу.

Электронная проводимость (полупроводники n – типа). Рассмотрим случай, когда атомы чистого полупроводника частично заменяются атомами примеси, валентность которой на единицу больше, чем валентность выбранного полупроводника. Например, атомы кремния (он четырёхвалентный) заменяются 5-валентными атомами фосфора. Для образования ковалентных связей с соседними атомами кремния атому фосфора достаточно четырёх электронов. Следовательно, пятый валентный электрон примеси оказывается как бы лишним и легко отщепляется от атома фосфора за счёт энергии теплового движения, образуя свободный странствующий электрон (рис. 4.2). Проводимость такого полупроводника будет обусловлена в основном направленным движением электронов примеси. Примеси искажают поле решётки, что приводит к возникновению на энергетической схеме полупроводника *примесных (локальных) уровней*,

расположенных в запрещённой зоне кристалла вблизи дна зоны проводимости (рис. 4.2).

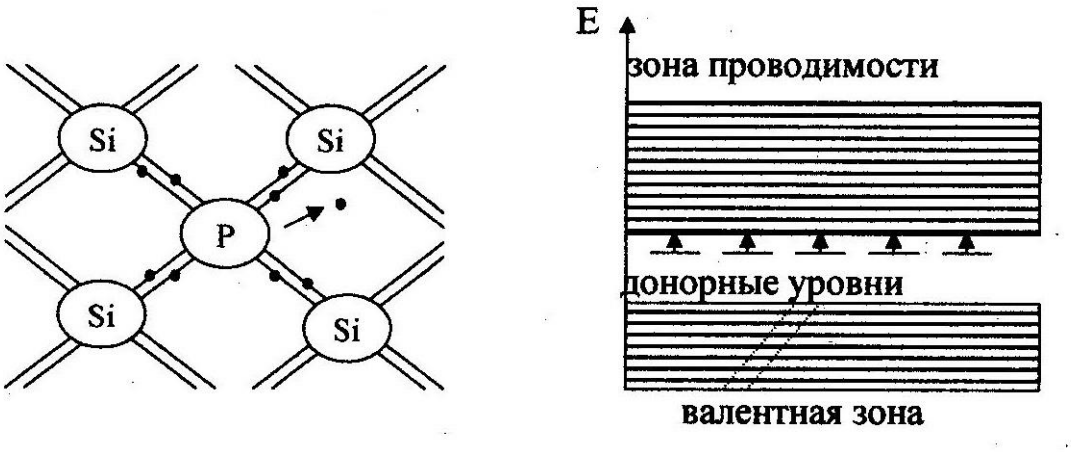


Рис. 4.2

Локальные уровни называются *донорными уровнями*, а атомы примеси – донорами. Проводимость кристалла объясняется тем, что атомы примеси уже за счёт теплового движения переходят с локальных уровней в зону проводимости. Этому процессу соответствует отщепление пятого валентного электрона от атома примеси. Следовательно, такой полупроводник обладает основным видом носителей тока – электронами примеси. Принято называть рассмотренный вид полупроводников *полупроводниками «n» – типа (от слова negativ – отрицательный*).

Дырочная проводимость (полупроводники p – типа). Рассмотрим случай, когда валентность примеси на единицу меньше валентности основных атомов (например, 4-х валентные атомы кремния частично замещаются 3-х валентными атомами бора) (рис. 4.3). Трёх валентных электронов атома бора недостаточно для образования ковалентных связей со всеми четырьмя соседями кремния. Поэтому одна из связей оказывается неукомплектованной и представляет собой место, способное захватить электрон из соседней ковалентной связи. При переходе на это место электрона из соседних пар возникает дырка, которая будет перемещаться по кристаллу. Таким образом в этом случае основным носителем тока будет дырка. Проводимость при этом называется дырочной, а атомы примеси – акцепторами. Полупроводники с дырочной проводимостью называются полупроводниками «p» типа (от слова positiv – положительный). Акцепторные уровни располагаются в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Образованию дырки отвечает переход электрона из валентной зоны на акцепторный уровень (рис. 4.3). При повышении температуры концентрация примесных носителей быстро достигает насыщения. Это означает, что практически освобождаются все донорные уровни или заполняются электронами все

акцепторные уровни. Вместе с тем по мере роста температуры все в большей степени начинает сказываться собственная проводимость полупроводника.

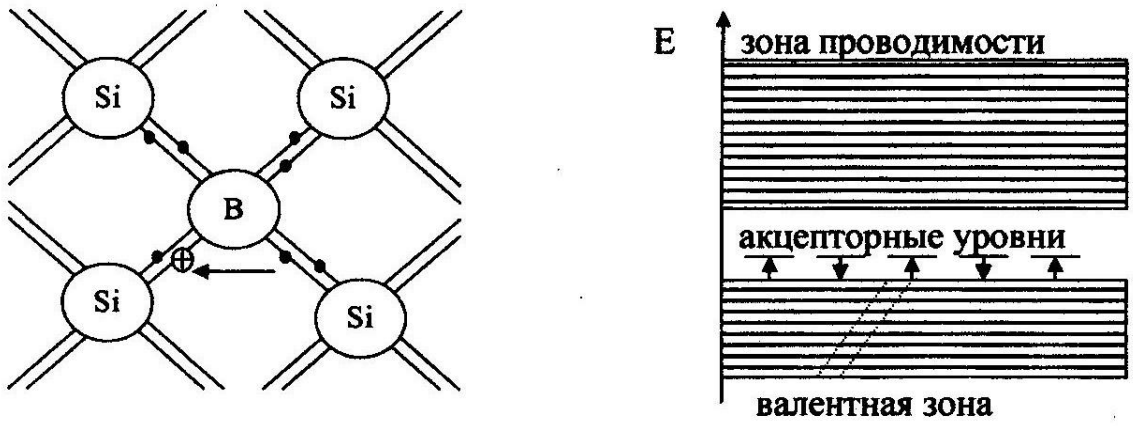


Рис. 4.3

4.2.3. Электронно–дырочный переход

Основным элементом полупроводниковых приборов является так называемый p–n–переход. Он представляет собой тонкий слой на границе между двумя областями одного и того же кристалла, отличающимися типом примесной проводимости. Изготовление p-n–переходов требует особой технологии. Зонные схемы полупроводников p-типа (справа) и n-типа (слева) представлены на рис. 4.4. Когда между кристаллами нет контакта, электроны не могут переходить из одного кристалла в другой, уровни Ферми в них расположены на разной высоте (рис. 4.4 а). Кроме основных носителей в полупроводниках есть неосновные носители: в полупроводнике n-типа – дырки, а в полупроводнике p-типа – электроны – образуются, благодаря присутствию собственной проводимости. Если соединить кристаллы и создать между ними контакт, то уровни Ферми в них должны установиться на одинаковой высоте (рис. 4.4 б). Это приводит к тому, что энергетические зоны в обоих кристаллах смещаются относительно друг друга и в области контакта образуется потенциальный барьер, высота которого равна $\varphi = eU_к$, где $U_к$– внутренняя контактная разность потенциалов. Возникновение контактного поля и образование потенциального барьера происходит в результате двух конкурирующих процессов:

1. За счёт теплового движения через пограничный слой электронов из полупроводника n-типа и дырок из полупроводника p-типа, диффундируя навстречу друг другу, при встрече будут рекомбинировать. Поэтому p-n – переход оказывается сильно обеднённым основными носителями тока и приобретает большое сопротивление.
2. За счет возникновения на границе между областями двойного электрического слоя, образованного отрицательными ионами акцепторной приме-

си, заряд которых теперь не компенсируется дырками, и положительными ионами донорной примеси, заряд которых теперь не компенсируется электронами.

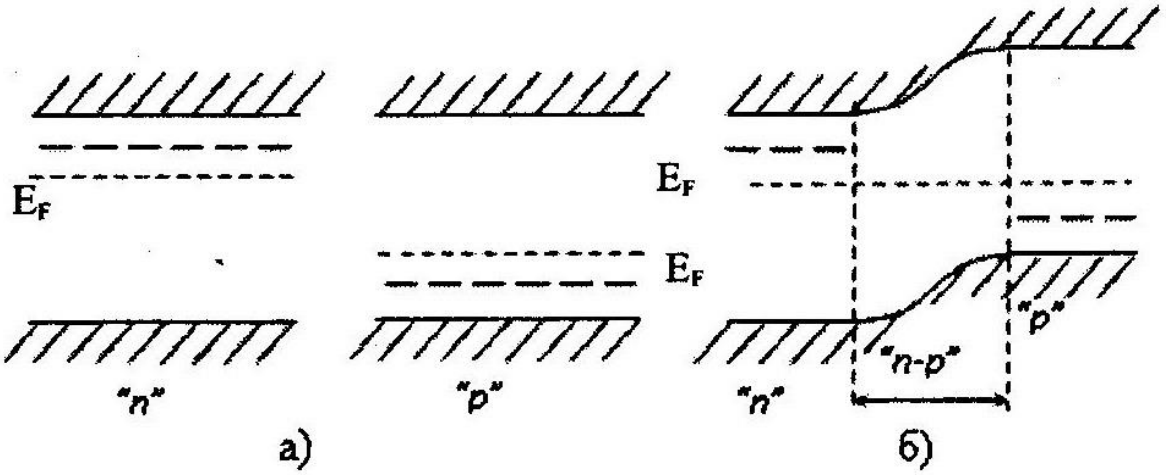


Рис. 4.4

Электрическое поле, возникающее в контакте, направлено так, что противодействует дальнейшему переходу через слой основных носителей. Равновесие достигается при такой высоте потенциального барьера, при которой уровни Ферми располагаются на одинаковой высоте. В состоянии равновесия некоторому количеству основных носителей удаётся преодолеть потенциальный барьер, вследствии чего через переход потечёт небольшой ток $I_{осн.}$ Этот ток компенсируется током, обусловленным движением через переход неосновных носителей заряда – $I_{неосн.}$ Неосновных носителей очень мало, но они легко проникают через границу областей, «скатываясь» с потенциального барьера. При этом $I_{осн.} = I_{неосн.}$ (рис. 4.5 *а*). Если к p-n переходу подключить внешнее напряжение такого направления, чтобы плюс источника тока был подключён к p-области, а минус к n-области (прямое подключение), то это приведёт к возрастанию потенциала в p-области и понижению потенциала в n-области (рис. 4.5 б). В результате высота потенциального барьера уменьшится и ток основных носителей $I_{осн.}$ возрастёт. Ток неосновных носителей $I_{неосн.}$ останется практически без изменения (он, как отмечалось, от высоты потенциального барьера не зависит). Следовательно, результирующий ток будет отличен от нуля, причём его величина пропорциональна приложенному напряжению. Таким образом, в направлении от p-области к n-области p-n–переход пропускает ток. *Такое включение p-n-перехода называется прямым.* Соответственно, в *обратном направлении* p-n–переход обладает гораздо большим сопротивлением, чем в прямом, так как в этом случае приложенное поле «оттягивает» основные носители от границы между областями, что приводит к возрастанию ширины переходного слоя,

обеднённого носителями тока (рис. 4.5 в). Неодинаковость сопротивления в прямом и обратном направлениях говорит об односторонней проводимости p-n-перехода и позволяет использовать его для выпрямления переменного тока.

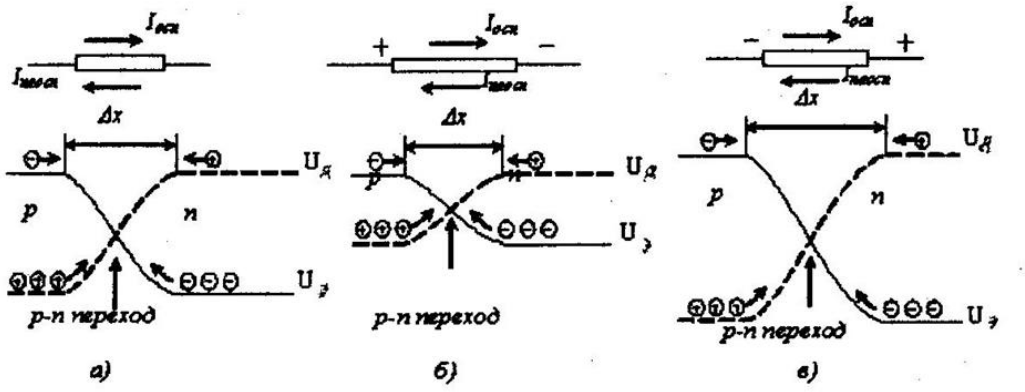


Рис. 4.5

4.2.4. Закон действующих масс

Вычислим количество электронов, переходящих в зону проводимости в результате возбуждения при температуре T, как функцию *уровня Ферми.* Энергетическая схема, иллюстрирующая статистические расчеты, приведена на рис. 4.6. При интересующих нас температурах $\varepsilon - \varepsilon_F \gg$ kT и функция распределения Ферми-Дирака сведется к выражению

$$f \approx exp(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon}{kT}). \tag{4.7}$$

Функция плотности состояний применительно к схеме 4.6 имеет вид:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2}(\frac{2m_e}{\hbar^2})^{3/2}(\varepsilon - E_g)^{1/2}, \tag{4.8}$$

где m_e- эффективная масса электрона, E_g- ширина энергетической щели. Тогда для числа электронов в зоне проводимости получим

$$n = \int_{E_g}^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2}(\frac{2m_e}{\hbar^2})^{3/2} \exp(\frac{\varepsilon_F}{kT}) \int_{E_g}^{\infty} (\varepsilon - E_g)^{1/2} \exp(-\frac{\varepsilon}{kT}) d\varepsilon. \tag{4.9}$$

Взяв интеграл, получим:

$$n = 2\,(\frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \exp(\frac{\varepsilon_F - E_g}{kT})\,. \tag{4.10}$$

Рассчитаем равновесную концентрацию дырок. Функция распределения для дырок связана с таковой для электронов соотношением $f_p = 1 - f_e$, т. к. дырка определяется как отсутствие электрона.

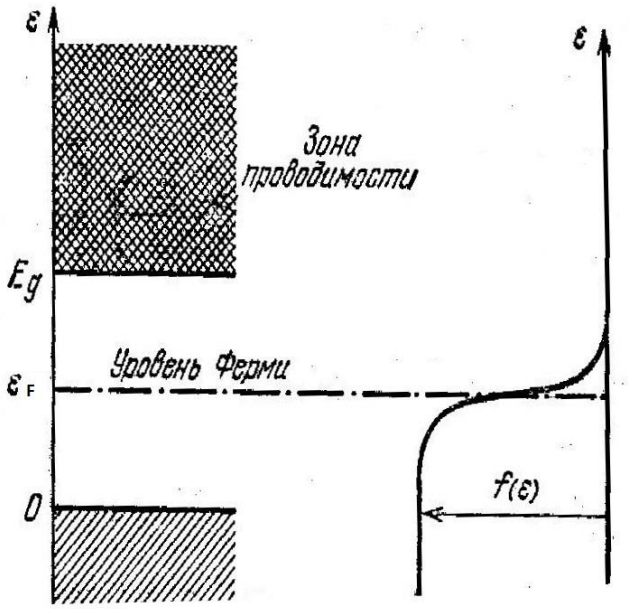


Рис. 4.6

Имеем в предположении, что $(\varepsilon_F - \varepsilon) \gg$ kT:

$$f_p = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{kT}\right)+1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_F-\varepsilon}{kT}\right)+1} \approx exp\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{kT}\right). \quad (4.11)$$

Если дырки у потолка валентной зоны ведут себя как частицы с эффективной массой m_p, то плотность дырочных состояний определится как

$$g_p(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_p}{\hbar^2}\right)^{3/2}(-\varepsilon)^{1/2}\,d\varepsilon. \quad (4.12)$$

Аналогично формуле (4.9) для числа дырок имеем:

$$p = \int_{-\infty}^{0} g_p(\varepsilon)\, f_p(\varepsilon)\, d\varepsilon = 2\left(\frac{m_p kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_F}{kT}\right). \quad (4.13)$$

Перемножая выражения для n и p, получим для состояния равновесия полезное соотношение:

$$np = 4\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 (m_e m_p)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right). \quad (4.14)$$

Полученное выражение есть закон действующих масс. Выражение не содержит значение уровня Ферми. Закон справедлив и в присутствии примесей. Прологарифмировав (4.14), можно по зависимости логарифма произведения концентрации носителей в области собственной проводимости от обратной температуры 1/T получить ширину энергетической щели полупроводника.

Произведение электронной и дырочной концентраций является при заданной температуре постоянной величиной, не зависящей от концентрации примесей. При введении небольшого количества примеси, увеличивающей, допустим,

n, должна понизиться p, и наоборот. Этот результат важен для практики: с помощью введения подходящих примесей можно снизить полную концентрацию примесей n + p. Такое снижение называется *компенсацией* одних примесей добавлением других.

4.2.5. Концентрация собственных носителей и уровень Ферми

В полупроводнике с собственной проводимостью число электронов равно числу дырок, поскольку покидая валентную зону под действием теплового возбуждения, каждый электрон создает дырку. Из закона действующих масс имеем:

$$n = p = 2\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}(m_e m_p)^{3/4}\exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right). \qquad (4.15)$$

Видно, что число возбужденных собственных носителей экспоненциально зависит от отношения $E_g/2$ и kT. Найдем положение уровня Ферми в полупроводнике с собственной проводимостью. Полагая равными n (формула 4.10) и p (формула 4.13), получим:

$$\exp\left(\frac{2\varepsilon_F}{kT}\right) = \left(\frac{m_p}{m_e}\right)^{3/2}\exp\left(\frac{E_g}{kT}\right). \qquad (4.16)$$

Решая равенство (4.16) относительно ε_F, получим:

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}kT\,ln\frac{m_p}{m_e}. \qquad (4.17)$$

Если $m_p = m_e$, то $\varepsilon_F = \frac{1}{2}E_g$, т.е. уровень Ферми лежит в середине запрещенной зоны.

4.2.6. Тепловая ионизация примесных атомов

Как показывают расчеты, энергия ионизации доноров и акцепторов сравнимы с kT при комнатной температуре (kT = 0,026 эВ). Поэтому тепловая ионизация доноров и акцепторов существенно сказывается на проводимости германия и кремния. В отсутствие примесей концентрация электронов при 300 °К равна для Ge $6\cdot10^{13}$ см$^{-3}$ и $7\cdot10^{9}$ см$^{-3}$ для Si. При минимальной концентрации примесей 10^{10} см$^{-3}$ проводимость Ge может быть собственной при комнатной температуре, а для Si – примесной. Расчет концентрации электронов, освобожденных при ионизации доноров, аналогичен стандартному в статистической механике расчету тепловой ионизации атомов водорода. Если акцепторы отсутствуют, то в предельном случае низких температур ($kT \ll E_d$) для n получим:

$$n = (n_0 N_d)^{1/2}\exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right), \qquad (4.18)$$

где $n_0 = 2(m_e kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$, N_d - концентрация донора, E_d - энергия ионизация донора. Аналогичный результат справедлив и для акцепторов, предполагая, что доноры отсутствуют.

4.2.7. Подвижность носителей зарядов, электропроводность

Электропроводность полупроводника зависит от числа подвижных носителей заряда (электронов, дырок или тех и других), от распределения их тепловых скоростей и отклонения от равновесного распределения, вызванного приложением электрического поля. Используемая теория обычно основана на приближении кинетического уравнения Больцмана. В металлах любое приложенное электрическое поле производит малое возмущение равновесного распределения носителей (сдвиг распределения электронных скоростей). Это справедливо и для полупроводников. Однако в полупроводниках можно приложить сильное электрическое поле, чтобы радикально изменить распределение скоростей. Говорят, что проводимость при этом определяется горячими носителями заряда. *Эффекты разогрева полем (горячих носителей) определяет работу многих полупроводниковых приборов на основе монокристаллов и очень важны для аморфных полупроводников.*

Подвижность в области собственной проводимости. Рассмотрим обычную электропроводность (в слабом поле). По аналогии с металлами электропроводность полупроводников должна иметь вид: $\sigma = \frac{ne^2\tau_e}{m_e}$. Представим σ в виде

$$\sigma = ne\mu, \tag{4.19}$$

где μ – подвижность носителей зарядов. *Подвижность μ определяется как дрейфовая скорость, отнесенная к единице напряженности поля*:

$$\mu = |u|/E. \tag{4.20}$$

Электрическая проводимость при наличии одновременно электронов и дырок определяется суммой вкладов от каждого типа носителей:

$$\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_p), \tag{4.21}$$

где n и p – концентрации электронов и дырок. Сравнивая это выражение с формулой $\sigma = ne^2\tau_e/m_e$, имеем:

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e}; \qquad \mu_p = \frac{e\tau_p}{m_p}. \tag{4.22}$$

В системе СИ $[\mu] = м^2/(В \cdot с)$. Характер изменения электронной (дырочной) подвижности с температурой зависит от следующих причин:

1. Вырожден или нет электронный газ.

2. От конкретного вида связи энергии с волновым вектором (от усредненной эффективной массы).
3. Какие процессы определяют рассеяние. По-видимому, эти процессы включают рассеяние акустическими и оптическими фононами, нейтральными и ионизированными центрами, дислокациями.

Вырожденное состояние имеет место, когда концентрация достаточно велика, а температура довольно низкая. Можно ожидать, что в этих условиях процесс проводимости примерно сходен с проводимостью в металлах, где μ имеет ту же температурную зависимость, что и σ. При этом в выражение для σ входит фермиевская скорость $v_F = [2(\varepsilon_F - E_g)/m_e]^{1/2}$ и усредненные τ для электронов Ферми. В случае *невырожденного* (больцмановского) распределения носителей зарядов имеет место многообразие вида температурных зависимостей подвижности μ. При этом скорость, входящая в выражение для σ и μ равна $\langle v \rangle = (8kT/\pi m)^{1/2}$, а длина свободного пробега может быть аппроксимирована по формуле

$$\langle \Lambda \rangle = \mathrm{A}T^{p}(\varepsilon - E_g)^{q}. \qquad (4.23)$$

Числа p и q зависят от того, на чем фактически рассеивается большая часть электронов. Можно показать, что для таких зависимостей $\langle v \rangle$ и $\langle \Lambda \rangle$ подвижность μ должна принять вид

$$\mu_n = \mathrm{B}T^{p+q-1/2}. \qquad (4.24)$$

Для большинства кристаллов значения подвижности обусловлены, вероятно, рассеянием на фононах. В кристаллах с узкой запрещенной зоной электроны обладают обычно более высокими значениями подвижности. При узкой запрещенной зоне эффективные массы малы. Как видно из выражений для μ, это приводит к высокой подвижности. Наибольшее значение подвижности электронов в полупроводниках наблюдалось в кристаллах PbTe при низких температурах ($5\cdot 10^2$ м^2/(В·с)). Для сравнения: в меди при комнатной температуре подвижность электронов составляет лишь $35\cdot 10^{-4}$ м^2/(В·с).

4.2.8. Эффект Холла

Если металлическую или полупроводниковую пластину, вдоль которой протекает ток плотностью $\boldsymbol{j}$ внести в перпендикулярное к пластине магнитное поле, то между поверхностями пластины возникнет разность потенциалов. *Это явление называется эффектом Холла.*

Холловская разность потенциалов определяется выражением

$$U_H = R_H \cdot b \cdot j \cdot B, \qquad (4.25)$$

где b – ширина пластинки, j – плотность тока, B – индукция магнитного поля, R_H – постоянная Холла. Эффект Холла объясняется электронной теорией. При включении магнитного поля на каждый электрон или дырку действует сила Лоренца, направленная вдоль стороны b и равная

$$F = euB, \tag{4.26}$$

где u – дрейфовая скорость. За счет разделения зарядов возникает поперечное электрическое поле E. При стационарном распределении зарядов в поперечном направлении $eE = euB$. Откуда $E = uB$ и холловская разность потенциалов $U_H = bE = buB$. Из формулы для плотности тока $j = neu$ следует, что $u = j/ne$. С учетом этого разность потенциалов

$$U_H = \frac{1}{ne} bjB. \tag{4.27}$$

Сравнивая (4.27) с (4.25), имеем $R_H = \frac{1}{ne}$. В общем случае

$$R_H = \frac{r}{ne}. \tag{4.28}$$

Безразмерная величина r называется *холл-фактором.* Она зависит от комбинации процессов рассеяния. Как правило, холл-фактор близок к единице. Так $r = 1$, если все электроны движутся с одинаковой скоростью, как в классической модели Друде или для вырожденного электронного газа (в котором все электроны движутся с одинаковой скоростью Ферми). Холл-фактор $r = 3\pi/8 = 1{,}18$, если электронный газ невырожденный, а рассеяние фононное. Помня, что проводимость $\sigma = ne\mu$, измерив постоянную Холла R_H и проводимость σ, можно найти концентрацию и подвижность носителей тока в соответствующем проводнике. По знаку эффекта Холла можно судить о знаке носителей тока.

Проводимость и постоянная Холла связаны между собой, что вытекает из кинетического уравнения Больцмана

$$\mathbf{E}\sigma = (\boldsymbol{j} - (\sigma R_H)\, \boldsymbol{j} \times \boldsymbol{B}). \tag{4.29}$$

Здесь $\boldsymbol{j}$ – плотность тока. Произведение $[-(\sigma R_H)] = r\mu_n = \mu_H$ называется *холловской подвижностью*. Подвижность, показанная на рис. представляет собой холловскую подвижность, На практике часто приходится иметь дело с холловской подвижностью μ_H, а не дрейфовой подвижностью $\mu_n = \frac{\mu_H}{r}$.

5. ТЕМА
«Диэлектрические свойства твердых тел»

5.1. Вопросы

1. Что понимается под поляризацией диэлектриков, под связанными и свободными зарядами? Что такое вектор поляризации?
2. Дать качественное описание основных видов поляризации. Какова связь величин, характеризующих поляризацию изотропных диэлектриков?
3. Что понимают под макроскопическим и локальным электрическим полем в диэлектриках? Из каких составляющих состоит макроскопическое и локальное поле?
4. Что такое деполяризующее поле, деполяризующие факторы? Как поляризация зависит от деполяризующих факторов?
5. Вычисление локального электрического поля на примере кубического кристалла.
6. Вычисление локального электрического поля по методу Лорентца.
7. Особенности диэлектрической проницаемости и поляризуемости в кубических и некубических кристаллах, формула Клаузиуса-Масотти.
8. Что такое электронная поляризуемость, ее механизм?
9. Что такое ориентационная поляризуемость, ее механизм?
10. Дать понятие о диэлектрической релаксации в кристаллах.

5.2. Краткая теория

5.2.1. Поляризация диэлектриков

Во внешнем электрическом поле диэлектрики поляризуются, то есть сами становятся источниками электрического поля. Поляризация сопровождается появлением на внешних границах диэлектрика поверхностного электрического заряда, называемого связанным или поляризационным. *Связанные заряды – заряды, входящие в состав молекул диэлектрика, а не сообщенные извне*. *Избыточный заряд, сообщенный диэлектрику извне, называют свободным* (это не значит, что свободный заряд может свободно перемещаться по объему диэлектрика). Явление поляризации объясняется тем, что во внешнем электрическом поле молекулы диэлектрика представляют собой электрические диполи, ориентированные так, что их дипольные моменты направлены преимущественно вдоль вектора напряженности электрического поля. В результате поляризации диэлектрик в целом приобретает определенный дипольный момент. Количественно результат поляризации диэлектрика принято характеризовать двумя величинами:

Во-первых, распределение поверхностного связанного заряда на диэлектрике характеризуется его поверхностной плотностью $\sigma = dq/dS$. Во-вторых, количественной характеристикой интенсивности поляризации служит *вектор поляризации* $\boldsymbol{P}$ *– величина, равная дипольному моменту единицы объема поляризованного диэлектрика.* В случае однородной поляризации

$$\boldsymbol{P} = \frac{\sum \boldsymbol{p}_i}{V}. \tag{5.1}$$

Здесь $\boldsymbol{p}_i$ – дипольный момент i–ой молекулы. Опыт показывает, что в изотропном диэлектрике при не очень высоких частотах изменения поля

$$\boldsymbol{P} = \chi\varepsilon_0\boldsymbol{E}, \tag{5.2}$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость вещества.

5.2.2. Виды поляризации

Различают несколько основных видов поляризации:

Электронная деформационная поляризация. Она наблюдается в диэлектриках с так называемыми неполярными молекулами. Внешнее электрическое поле деформирует электронные оболочки молекул, смещает их центры в направлении, противоположном , в результате чего молекулы приобретают дипольные моменты. При этом созданный дипольный момент каждой молекулы направлен вдоль поля. В умеренных полях

$$\boldsymbol{P} \sim \boldsymbol{E} \quad \text{или} \quad \boldsymbol{P} = \alpha\varepsilon_0\boldsymbol{E} \tag{5.3}$$

где α – поляризуемость молекулы. Ионная деформационная поляризация: внешнее электрическое поле смещает друг относительно друга подрешетки (положительную и отрицательную) ионных кристаллов. Время установления электронной поляризации меньше ионной в 100 – 1000 раз.

Ориентационная – поляризация диэлектриков с полярными молекулами, то есть молекулами, у которых центры распределения положительных и отрицательных зарядов в отсутствие внешнего поля не совпадают и молекулы уже обладают электрическим дипольным моментом. В отсутствие внешнего поля молекулярные диполи ориентированы хаотично, поэтому дипольный момент диэлектрика равен нулю. Во внешнем электрическом поле на молекулярные диполи действует момент пары сил, разворачивающий диполь в направлении внешнего поля. Поэтому молекулярные диполи стремятся расположиться упорядоченно, но тепловое движение нарушает эту ориентацию.

5.2.3. Связь величин, характеризующих поляризацию диэлектриков

Между поляризованностью и поверхностной плотностью связанных зарядов на диэлектрике существует связь. Можно показать справедливость соотношения

$$\sigma = \boldsymbol{Pn} = P_n. \tag{5.4}$$

где P_n – *проекция поляризованности на внешнюю нормаль к элементу поверхности диэлектрика*. P_n *равна поверхностной плотности связанных зарядов, сосредоточенных на этом элементе*. Отсюда

$$\sigma = \chi\varepsilon_0 E_n. \tag{5.5}$$

Из (5.5) следует, что если $E_n > 0$ (линии выходят из диэлектрика), то на такой поверхности появляются положительные связанные заряды, а если $E_n < 0$ (линии входят в диэлектрик), то на такой поверхности появляются отрицательные связанные заряды.

5.2.4. Электрическое поле в изотропных диэлектриках

Говоря об электрическом поле в диэлектриках, имеют в виду *макроскопическое поле* – поле, усредненное по малому объему. Электрическое поле как внутри диэлектрика, так и вне его равно сумме двух полей: первичного, внешнего поля , и вторичного, собственного поля диэлектрика, созданного связанными зарядами этого диэлектрика:

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 + \boldsymbol{E}_{\text{СВ}}. \tag{5.6}$$

Поляризация диэлектрика обусловлена именно этим полным полем. Поле связанных зарядов внутри диэлектрика всегда ослабляет внешнее поле. Суммарное поле внутри диэлектрика всегда меньше внешнего.

Изучение электрического поля в *кристаллическом диэлектрике* сводится к выяснению двух вопросов:

1. Какова связь между диэлектрической поляризацией материала $\boldsymbol{P}$ и макроскопическим электрическим полем $\boldsymbol{E}$, которое фигурирует в уравнениях Максвелла? Эти уравнения имеют вид:

$$\begin{gathered}
\operatorname{rot} \boldsymbol{H} = \boldsymbol{j} + \frac{\partial}{\partial t}(\boldsymbol{\varepsilon_0 E} + \boldsymbol{P}); \\
\operatorname{rot} \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}; \\
\operatorname{div}(\varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}) = \rho; \\
\operatorname{div} \boldsymbol{B} = 0.
\end{gathered} \tag{5.7}$$

2. Какова связь между диэлектрической поляризацией и локальным электрическим полем, которое действует в той точке, где находится атом в решетке? Это локальное поле и определяет величину дипольного момента атома.

Поляризация. Поляризация $\boldsymbol{P}$ *определяется как дипольный момент единицы объема, усредненный по объему элементарной ячейки кристалла.* Полный дипольный момент определяется соотношением

$$\boldsymbol{p} = \sum q_n \boldsymbol{r}_n, \tag{5.8}$$

где $\boldsymbol{r_n}$ - радиус-вектор, описывающий положение заряда q_n. Электрическое поле $\boldsymbol{E}$, фигурирующее в уравнениях Максвелла, это поле усредненное по объему образца. *Его называют макроскопическим электрическим полем*.

Электрическое поле, действующее на атом с номером i, расположенный в точке $\boldsymbol{r}_i$, *называют локальным электрически полем* $\boldsymbol{E_{lok}}$.

Поле $\boldsymbol{E_{lok}}$ вычисляется как сумма полей, создаваемых всеми электрическими зарядами частиц кристалла:

$$\boldsymbol{E_{lok}(r_i) = E_0 + E_1 + E_2 + E_3(r_i)}, \tag{5.9}$$

где: $\boldsymbol{E_0}$ - внешнее электрическое поле; $\boldsymbol{E_1}$ - деполяризующее поле, обусловленное зарядами, образующимися на границах образца; E_2 - поле, создаваемое поляризацией объема кристалла вне малой сферы с центром в точке $\mathrm{r_i}$; E_3 $(\mathrm{r_i})$ – поле в точке $\mathrm{r_i}$, создаваемое всеми атомами, находящимися внути малой сферы с центром в точке $\boldsymbol{r_i}$.

5.2.5. Макроскопическое электрическое поле

В общем случае макроскопическое электрическое поле $\boldsymbol{E}$, определяется двумя вкладами:

- один вклад $\mathrm{E}_{\boldsymbol{0}}$ - внешнее электрическое поле;
- другой вклад $\boldsymbol{E}$ $(\boldsymbol{r}_0)$ – поле, обусловленное суммой полей всех зарядов, составляющих тело.

Если тело в целом нейтрально, то вклад в среднее поле можно описать как сумму полей, создаваемых атомными диполями $\boldsymbol{E}(\mathrm{r})$.

Определим среднее поле $\boldsymbol{E}$ (r_0) *как поле, усредненное по объему элементарной ячейки кристалла, содержащий атом в узле решетки* (r_0)*:*

$$\boldsymbol{E}\ (\mathrm{r_0}) = \frac{1}{\mathrm{V}} \int \boldsymbol{E}(\mathrm{r})\mathrm{dV}, \tag{5.10}$$

где $\boldsymbol{E}(\mathrm{r})$ – микроскопическое электрическое поле в точке $\boldsymbol{r}$. Примером поля $\boldsymbol{E}(\mathrm{r})$ можно считать поле диполя:

$$\boldsymbol{E}(r) = \frac{3(\boldsymbol{pr})\boldsymbol{r} - r^2\boldsymbol{p}}{4\pi\varepsilon_0 r^5}. \qquad (5.11)$$

5.2.6. Деполяризующее поле

Вклад деполяризующего поля в макроскопическое поле можно получить на примере плоской диэлектрической пластины с однородной поляризацией $\boldsymbol{P}$. Согласно изложенному выше, макроскопическое поле, создаваемое однородной поляризацией, равно полю в вакууме, создаваемого фиктивными зарядами σ на поверхности пластины, причем $\sigma = \boldsymbol{Pn}$. Поле, создаваемое этими зарядами, по теореме Гаусса равно:

$$E_1 = -\frac{|\sigma|}{\varepsilon_0} = -\frac{P}{\varepsilon_0}. \qquad (5.11)$$

Тогда макроскопическое поле равно:

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 + \boldsymbol{E}_1 = \boldsymbol{E_0} - \frac{P}{\varepsilon_0}\boldsymbol{n}. \qquad (5.12)$$

Рассмотрим образцы из диэлектрика, имеющие форму эллипсоида (рис. 5.1). Это удобно, так как сферы, цилиндры и диски можно рассматривать как предельные случаи эллипсоида. Удобство также состоит в том, что однородная поляризация таких форм создает однородное деполяризующее поле (существуют доказательства этого утверждения). Из рисунка видно, что деполяризующее

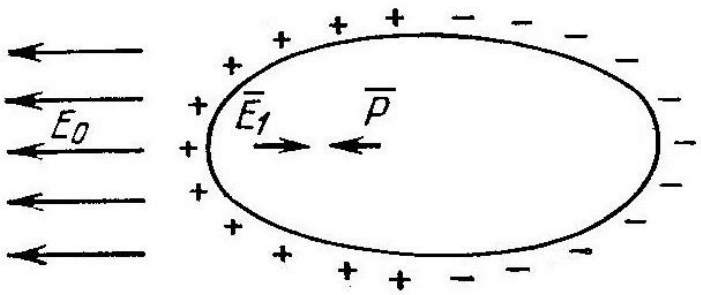


Рис. 5.1

поле направлено противоположно вектору поляризации $\boldsymbol{P}$. Показаны фиктивные поверхностные заряды, которые и создают поле $\boldsymbol{E}_1$ внутри эллипсоида. Для осей эллипсоида, направленных вдоль осей прямоугольной системы координат имеем:

$$E_{1x} = -\frac{N_x P_x}{\varepsilon_0}; \quad E_{1y} = -\frac{N_y P_y}{\varepsilon_0}; \quad E_{1z} = -\frac{N_z P_z}{\varepsilon_0}. \qquad (5.13)$$

Здесь N_x, N_y, N_z – *деполяризующие факторы*, величины которых зависят от отношений длин главных осей *c/a* эллипсоида. Значения N_x, N_y, N_z и для их сум-

мы справедливо правило $N_x + N_y + N_z = 1$. Деполяризующее поле можно уменьшить до нуля двумя способами:

- используя длинные тонкие образцы;
- закоротив электроды, на сторонах тонкой пластины.

В табл. 5.1 даны значения деполяризующих факторов для образцов разной формы.

Таблица 5.1

Форма	Ось	*N*
Сфера	Любая	1/3
Тонкая пластина	Нормальная к плоскости пластинки В плоскости пластинки	1 0
Длинный круговой цилиндр	По оси цилиндра Перпендикулярно к оси цилиндра	0 1/2

5.2.7. Связь поляризации диэлектрика с внешним полем

Найдем связь поляризации диэлектрика с внешним полем. Введем *диэлектрическую восприимчивость* χ *соотношением*

$$\boldsymbol{P} = \varepsilon_0 \chi \boldsymbol{E}. \tag{5.14}$$

Если поле $\mathrm{E}_{\mathbf{0}}$ однородно и направлено вдоль главной оси эллипсоида, то

$$E = E_0 + E_1 = E_0 - NP/\varepsilon_0. \tag{5.15}$$

Из формулы (5.15)

$$P = \frac{\chi \varepsilon_0}{1 + N\chi} E_0. \tag{5.16}$$

Видно, что величина поляризации зависит от деполяризующего фактора N. Если $\chi >> N$, то $P \sim \frac{\varepsilon_0 E_0}{N}$.

5.2.8. Локальное электрическое поле на атоме

Для нахождения связи диэлектрической проницаемости ε с поляризуемостью кристалла P необходимо знать *локальное электрическое поле* на атомах кристалла. Величина локального поля, действующего на атом в узле кристаллической решетки, значительно отличается от величины *макроскопического поля*. Это можно показать на примере образца кубического кристалла имеющего сферическую форму. Для образца сферической формы имеем

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E_0} + \boldsymbol{E_1} = \boldsymbol{E_0} - \frac{1}{3\varepsilon_0}\boldsymbol{P}. \qquad (5.17)$$

Рассмотрим поле, действующее на атом в центре шара. Пусть моменты всех диполей параллельны оси z и равны p. Z-компонента этого поля в центре сферы равна:

$$E_{dip} = \sum\left(\frac{3(p\cdot \boldsymbol{r}_i)\,\boldsymbol{r}_i - r^2 p}{4\pi\varepsilon_0 r^5}\right)_Z = \frac{p}{4\pi\varepsilon_0}\sum\frac{2\,Z_i^2 - X_i{}^2 - Y_i{}^2}{r^5}. \qquad (5.18)$$

Направления x, y и z эквивалентны в силу кубической симметрии решетки и выбора сферической формы образца, поэтому

$$\sum\frac{Z_i^2}{r^5} = \sum\frac{X_i^2}{r^5} = \sum\frac{Y_i^2}{r^5}. \qquad (5.19)$$

Из формулы (5.19) следует, что E_{dip}= 0. В этом случае локальное поле равно внешнему $\boldsymbol{E}_{loc} = \boldsymbol{E}_0$. Следовательно, локальное поле отличается от среднего макроскопического поля. Локальное поле на атоме в *узле произвольной решетки* можно вычислить по методу Лорентца:

$$\boldsymbol{E_{loc}} = \boldsymbol{E_0} + \boldsymbol{E_1} + \boldsymbol{E_2} + \boldsymbol{E_3}, \qquad (5.20)$$

где: $\boldsymbol{E_0}$ - внешнее электрическое поле; $\boldsymbol{E_1}$ - деполяризующее поле, обусловленное зарядами, образующимися на границах образца; $\boldsymbol{E_2}$ - поле Лорентца (поле в полости); $\boldsymbol{E_3}$ поле, создаваемое атомами внутри полости. Схема электрических полей в методе Лорентца приведена на рис. 5.2.

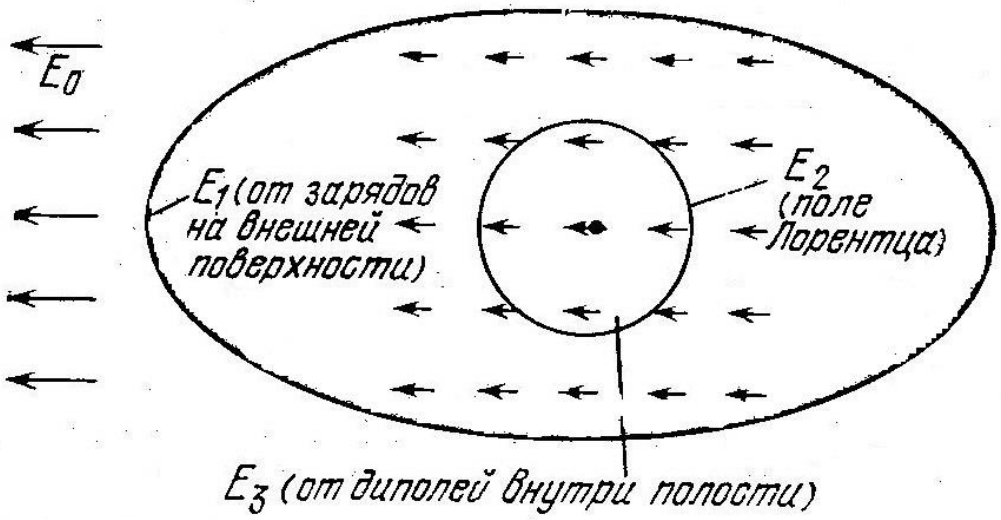


Рис. 5.2

Поле Лорентца $\boldsymbol{E_2}$ - это поле, создаваемое зарядами на внутренней поверхности фиктивно вырезанной в поляризованном образце сферической полости. Оно действует на атом в центре полости. Поле, вычисленное Лорентцом, равно:

$$\boldsymbol{E_2} = \frac{1}{3\varepsilon_0}\boldsymbol{P}. \tag{5.21}$$

Поле диполей внутри полости $\boldsymbol{E_3}$ является единственной величиной, зависящей от атомной структуры кристалла. Было показано, что для кристаллов с кубической симметрией $\boldsymbol{E_3} = 0$, если все атомы образуют точечные диполи, моменты которых параллельны друг другу. Величина $\boldsymbol{E_3}$ для тетрагональных и простых гексогональных решеток приведена в работах ряда авторов. Таким образом, полное локальное поле в точке с кубическим окружением равно (формула Лорентца):

$$\boldsymbol{E}_{lok} = \boldsymbol{E}_0 + \boldsymbol{E}_1 + \frac{1}{3\varepsilon_0}\boldsymbol{P}. \tag{5.22}$$

5.2.9. Диэлектрическая проницаемость и поляризуемость

Диэлектрическая проницаемость ε в изотропной среде или в среде с кубической симметрией определяется как

$$\varepsilon = 1 + \chi, \tag{5.22}$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость. В некубических диэлектрических кристаллах связь между χ и ε более сложная:

$$P_i = \chi_{iJ}\varepsilon_0 E_j, \qquad \varepsilon_{ij} = 1 + \chi_{iJ}. \tag{5.23}$$

Поляризуемость атома α определяется через локальное поле:

$$p = \alpha\varepsilon_0 E_{loc}, \tag{5.24}$$

где p – дипольный момент атома. Поляризация кристалла приближенно может быть записана в виде

$$P = \sum n_i\, p_i = \sum n_i\, \alpha_i \varepsilon_0 E_{loc}(\mathrm{i}), \tag{5.25}$$

где n_i - число атомов в единице объема, имеющих поляризуемость α_i. Найдем связь между ε и α_i. Для E_{loc}, заданного формулой Лорентца, имеем:

$$P = (\sum n_i\, \alpha_i)\cdot(E + \frac{1}{3\varepsilon_0}P). \tag{5.26}$$

Решая равенство (5.26) относительно P, получим:

$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{\sum n_i\alpha_i}{1 - \sum n_i\alpha_i/3\varepsilon_0}. \tag{5.27}$$

Учитывая, что $\varepsilon = 1 + \chi$, получим:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{1}{3\varepsilon_0}\sum n_i\,\alpha_i. \qquad (5.28)$$

Это соотношение есть *формула Клаузиуса-Масотти*. Она устанавливает связь между ε и α для кристаллических структур, для которых известно поле Лорентца.

5.2.10. Виды поляризации диэлектриков

В полной поляризуемости атома α можно выделить три части: *электронную, ионную и ориентационную (дипольную).* На рис. 5.3 показан механизм этих видов поляризации. *Электронная поляризуемость* обусловлена смещением электронной оболочки атома относительно ядра. *Ионная* поляризуемость вызвана смещением ионов друг относительно друга. *Ориентационная* поляризуемость возникает в полярных диэлектриках. Существуют экспериментальные способы разделения вкладов различных видов поляризуемости. В области оптических частот диэлектрическая проницаемость почти полностью обусловлена электронной поляризуемостью.

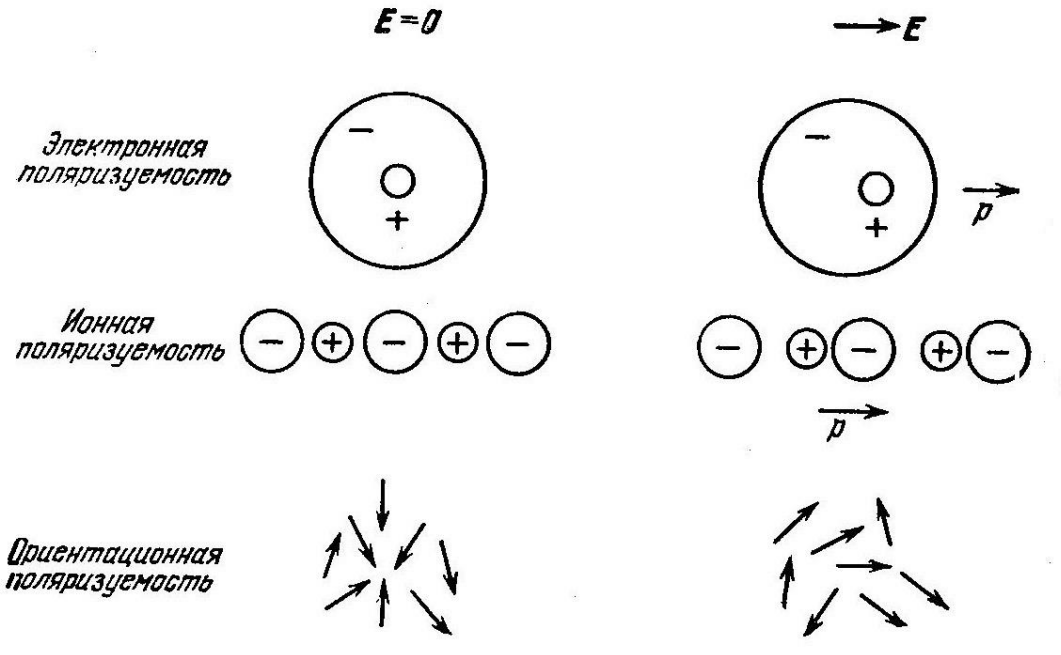


Рис. 5.3

Ионная и ориентационная поляризуемости при высоких частотах малы из-за инерции молекул и ионов. В области оптических частот формулу *Клаузиуса-Масотти* с учетом связи $\varepsilon = n^2$ можно записать в виде

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{1}{3\varepsilon_0}\sum n_i\,{\alpha_i}^{el}. \qquad (5.29)$$

Применяя эту формулу к различным кристаллам, можно эмпирически определить значения электронных поляризуемостей (в литературе есть таблицы значений α_i^{el}). Можно показать, в оптической области зависимость поляризуемости от частоты (т.е. дисперсия) очень слабая и для большинства прозрачных материалов обычно мало существенна.

Ориентационная поляризуемость. Как известно, статическая диэлектрическая проницаемость воды при комнатной температуре равна 81, а при оптических частотах – 1,77. Это различие можно объяснить ориентационной поляризацией. Величина поляризации определяется, с одной стороны, тенденцией дипольных моментов ориентироваться вдоль поля, а, с другой стороны, тепловым движением молекул. В этом случае

$$P = np\langle cos\theta\rangle, \tag{5.30}$$

где $\langle cos\theta\rangle$ - среднее значение $cos\theta,$ взятое по пространственному распределению p. Согласно распределению Больцмана, вероятность того, что дипольный момент атома p расположен в элементе телесного угла dΩ , пропорциональна $\exp(-U/\mathrm{k_B T})$, где U – потенциальная энергия молекулы с дипольным моментом p в поле E : $U = -\mathrm{pE}\cos\theta$. Тогда

$$\langle cos\theta\rangle = \int \boldsymbol{e}^{-U/k_BT} \cos\theta \, d\Omega \, / \int \boldsymbol{e}^{-U/k_BT} \, d\Omega. \tag{5.31}$$

где $d\Omega = sin\ \theta\ d\phi\ d\theta$. Вычисление $\langle cos\theta\rangle$ дает

$$\langle cos\theta\rangle = cthx - \frac{1}{x} = L(x), \tag{5.32}$$

где $x = pE\ /\ k_BT$, а $L(x)$ - *функция Ланжевена.* В приближении $pE \ll k_BT$ *(x ≪1)* функция *cthx* равна

$$cthx \approx \frac{1}{\mathrm{x}} + \frac{\mathrm{x}}{3}, \quad \text{а} \quad L(x) \approx \frac{pE}{3k_BT}. \tag{5.33}$$

Тогда поляризация

$$P = np\langle cos\theta\rangle = \frac{np^2E}{3k_BT}, \tag{5.34}$$

а ориентационная поляризуемость (средняя поляризация, приходящаяся на одну молекулу)

$$\alpha_{dip} = \frac{p^2}{3k_BT}. \tag{5.35}$$

При комнатной температуре α_{dip} того же порядка, что и α_i^{el}. На практике дипольный момент p можно определить, построив график зависимости экспери-

ментальных значений α или отношения $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ от обратной температуры. Тангенс угла наклона прямых связан с величиной p.

5.2.11. Диэлектрическая релаксация

В твердых и жидких телах, состоящих из полярных молекул, основная разница между низкочастотным и высокочастотным значениями диэлектрической проницаемости обусловлена вкладом ориентационной поляризации. Дебай, рассмотрев диэлектрическую релаксацию полярных молекул в жидкостях, получил выражение для α_{dip} от частоты ω внешнего поля

$$\alpha\,(\omega) = \frac{\alpha_0}{1-i\omega\tau}, \qquad (5.36)$$

где τ – время релаксации, α_0 - статическая поляризуемость. При наличии процессов релаксации диэлектрическую проницаемость удобно представлять в комплексном виде. По аналогии с формулой Дебая, полагая локальное поле внешнему можно записать

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\,\varepsilon'' = 1 + \frac{\alpha_0 n}{\varepsilon_0(1-i\omega\tau)} = 1 + \frac{\alpha_0 n}{\varepsilon_0(1+\omega^2\tau^2)} + \mathrm{i}\,\frac{\alpha_0 n\omega\tau}{\varepsilon_0(1+\omega^2\tau^2)}\,. \qquad (5.37)$$

На рис. 5.5 приведены частотные зависимости мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости ε твердого тела

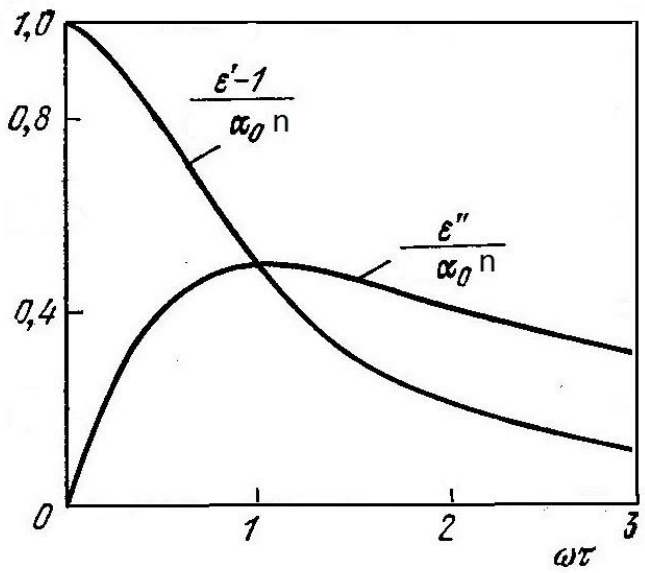


Рис. 5.5

6. ТЕМА
«Магнитные свойства твердых тел»

6.1. Вопросы

1. Что такое намагниченность и магнитная восприимчивость? Привести классификацию магнетиков.

2. Как вычисляются момент импульса и магнитный момент электрона и многоэлектронного атома?

3. Что такое диамагнетизм? Дать качественное объяснение явления диамагнетизма.

4. Дать объяснение явления диамагнетизма атомов и ионов на основе теоремы Лармора. Формула Ланжевена.

5. Привести различные формы проявления постоянных магнитных моментов.

6. Что такое парамагнетизм? Дать качественное объяснение явления парамагнетизма. Закон Кюри.

7. Дать квантовую трактовку парамагнетизма.

8. Парамагнитная намагниченность электронов проводимости, ее вычисление.

9. Явление ферромагнетизма, особенности свойств ферромагнетиков.

10. Объяснение причины спонтанной намагниченности ферромагнетиков по Вейссу. Закон Кюри-Вейсса.

11. Суть «обменной» модели Френкеля-Гейзенберга.

12. Что такое магнитные домены, их свойства? Объяснение особенностей свойств ферромагнетиков.

13. Природа антиферромагнетизма и ферримагнетизма. Точка Нееля.

14. Суть электронного парамагнитного резонанса.

15. Суть ядерного магнитного резонанса.

6.2. Краткая теория

6.2.1. Основные понятия

Магнетизм – чисто квантовомеханическое свойство, так как классическая система в состоянии теплового равновесия не может обладать магнитным моментом даже при наличии внешнего магнитного поля.

Происхождение магнитного момента свободного атома объясняется тремя причинами:

- наличием спина электрона,
- наличием у электронов орбитального момента импульса,
- изменением орбитального момента при наложении внешнего магнитного поля.

Первые два обстоятельства приводят к образованию парамагнитной составляющей намагниченности, а третье – к диамагнитной составляющей.
Примеры:

1. В основном состоянии атома H (1s состояние) орбитальный момент равен нулю и магнитный момент атома связан со спином электрона, который параллелен слабому диамагнитному моменту.

2. У атома с заполненными электронными оболочками спиновый и орбитальный моменты равны нулю, следовательно, возможен только индуцированный диамагнитный момент.

Согласно закону Ампера, магнитный момент электрона, движущегося по орбите радиусом r с угловой частотой ω равен

$$\mu_{\text{орб}} = -\frac{1}{2}\,\mathrm{e}\omega r^{\,2}. \tag{6.1}$$

С учетом условия квантования $\mu_{\text{орб}}$ должен быть кратным *магнетону Бора*

$$\mu_{\text{в}} = \frac{\hbar e}{2m} = 9{,}274 \cdot 10^{-24}\ \text{Дж/Тл}. \tag{6.2}$$

Магнитный момент, связанный со спином, имеет вид

$$\mu_{\text{сп}} = \mathrm{g}\ \mathrm{s}\ \mu_{\text{в}}, \tag{6.3}$$

где g – величина, называемая *фактором спектроскопического расщепления (g – фактор),* s – спиновое квантовое число, $\mathrm{s} = \pm\frac{1}{2}$. Так как для свободного электрона g = 2,0023, то можно считать $\mu_{\text{сп}} = \mu_{\text{в}}$. Полный момент импульса многоэлектронного атома получается векторным сложением орбитальных и спиновых моментов

$$\hbar\boldsymbol{J} = \hbar\boldsymbol{L} + \hbar\boldsymbol{S}, \tag{6.4}$$

где $\hbar\boldsymbol{L}$ – полный орбитальный момент импульса, $\hbar\boldsymbol{S}$ – полный спиновый момент импульса. С учетом равенства $\mu_{\text{сп}} = \mu_{\text{в}}$, полный *магнитный момент*

$$\boldsymbol{\mu} = \mu_{\text{в}}(\boldsymbol{L} + 2\boldsymbol{S}). \tag{6.5}$$

Этот момент прецессирует вокруг направления $\boldsymbol{H}$ и согласно Ланде может быть представлен в виде

$$\mu = -\,\mathrm{g}\,\mu_{\text{в}}\sqrt{j(j+1)}, \tag{6.6}$$

Здесь: j – квантовое число результирующего момента атома, g – фактор расщепления Ланде, определяемый как

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J((J+1)}. \quad (6.7)$$

При рассмотрении статической намагниченности ядерными моментами почти всегда можно пренебречь по сравнению с электронными. Так *ядерный магнетон* много меньше магнетона Бора:

$$\mu_n = \frac{\hbar e}{2M_p} = 5{,}051 \cdot 10^{-27} \text{Дж/Тл}, \quad (6.8)$$

где M_p - масса протона. Магнитный момент протона равен 2,793 μ_nи он меньше, чем магнитные моменты большинства более тяжелых ядер.

6.2.2. Диамагнетизм

Качественное объяснение. Из электромагнетизма известен *закон Ленца*, согласно которому при изменении магнитного, пронизывающий электрический контур, в контуре возникает индуцированный электрический ток такого направления, что создаваемое им магнитное поле противодействует исходному изменению магнитного потока. Магнитное поле, создаваемое индуцированным током, противоположно внешнему магнитному полю, а магнитный момент, связанный с этим током, и *есть диамагнитный момент*.

Объяснение явления диамагнетизма атомов и ионов основывается на теореме Лармора, которая утверждает, что в магнитном поле B движение электрона вокруг ядра в первом приближении по B происходит также, как и в отсутствие магнитного поля, но на него дополнительно накладывается общая прецессия с угловой частотой

$$\omega = eB/2m \ . \quad (6.9)$$

Если средний электронный ток вокруг ядра был равен нулю, то включение магнитного поля приведет к появлению среднего тока, а, следовательно, магнитного момента, направленного против внешнего поля. Ларморова прецессия Z электронов эквивалента электрическому току

$$I = (-\,\mathrm{Ze})\left(\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{eB}{2m}\right). \quad (6.10)$$

Магнитный момент μ контура с током равен произведению силы тока на площадь контура. Тогда

$$\mu = -\frac{Ze^2B}{4m}\langle\rho^2\rangle, \quad (6.11)$$

где $\langle\rho^2\rangle$ - средний квадрат расстояния электронов от оси, проходящей через ядро параллельно B:

$$\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle \ . \qquad (6.12)$$

Средний квадрат расстояния электронов от ядра

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \ . \qquad (6.13)$$

Для сферически симметричного распределения заряда

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle \text{ и } \ \langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} \langle \rho^2 \rangle. \qquad (6.14)$$

Полагая, что концентрация атомов равна n, с учетом формул (6.11 – 6.14) получим диамагнитную восприимчивость единицы объема:

$$\chi_{\text{диа}} = \frac{\mu_0 n \mu}{B} = -\ \frac{\mu_0 n Z e^2}{6m} \langle r^2 \rangle. \qquad (6.15)$$

Это есть классический результат Ланжевена. Оценка диамагнитной восприимчивости дает $\chi_{\text{диа}} \approx -10^{-5}$. Задача вычисления χ для изолированного атома сводится к вычислению $\langle r^2 \rangle$ (квантовая механика). В диэлектриках ионный вклад приближенно описывается формулой Ланжевена. Определение вклада электронов проводимости – сложная задача.

6.2.3. Различные формы проявления магнитных моментов

Возможны четыре различных вида магнетизма в зависимости от взаимной ориентации постоянных магнитных диполей в твердом теле. Возможные типы упорядочения:

1. Парамагнетизм. Магнитные моменты различных атомов в отсутствие магнитного поля не согласованы между собой. Магнитная восприимчивость в слабом магнитном поле при этом описывается законом Кюри $\chi_m = \frac{C}{T_c}$.

2. *Ферромагнетизм.* При температурах ниже температуры Кюри магнитные моменты обладают упорядоченной структурой с параллельными спинами, что приводит к возникновению спонтанной намагниченности M_s. При T_c намагниченность падает до нуля, а при $T > T_c$ парамагнитная восприимчивость неупорядоченных спинов подчиняется закону Кюри-Вейсса $\chi_m = \frac{C}{T - T_c}$.

3. Антиферромагнетизм. Минимуму энергии кристалла при низких температурах в отсутствие внешнего магнитного поля соответствует чередование противоположно направленных магнитных спиновых моментов. Такое упорядочение сохраняется до температуры Нееля T_N. При $T > T_N$ твердое тело ведет себя как парамагнетик и его восприимчивость описывается модифицированным законом Кюри $\chi_m = \frac{C}{T + \theta}$.

4. *Ферримагнетизм*. Упорядочение ферримагнитных материалов при низких температурах аналогично упорядочению антиферромагнетиков. Однако направленные навстречу магнитные моменты двух спиновых систем не равны. При нагревании такого твердого тела до температуры Кюри T_f его намагниченность M_s убывает до нуля, а при $T > T_f$ оно ведет себя как парамагнетик. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости ферримагнитных твердых тел оказывается более сложной, чем в трех других случаях.

6.2.4. Парамагнетизм

Рассмотрим твердое тело, содержащее n магнитных атомов в единице объема с магнитным моментом μ. В отсутствие магнитного поля состоянием с наименьшей энергией буде состояние с магнитными моментами, ориентированным случайным образом. Присутствие магнитного поля должно приводить к ориентации дипольных моментов вдоль поля. По аналогии с вычислением поляризации для ориентационной поляризуемости можно получить выражение парамагнитной восприимчивости для случая слабых полей ($\mu B \ll k_B$T):

$$\chi_m = \frac{\mu_0 \mu^2 n}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \tag{6.16}$$

где $C = \frac{\mu_0 \mu^2 n}{3k_B}$ – постоянная Кюри.

Квантовая трактовка парамагнетизма. Закону Кюри подчиняются многие парамагнетики, но есть исключения. Объясняется это тем, что на ориентацию магнитных моментов относительно выбранного направления накладываются ограничения, обусловленные правилами квантовой механики. Согласно квантовой механике, вектор полного момента импульса атома равен $\hbar\sqrt{J(J+1)}$, а его проекция на направление магнитного поля $\hbar m_J$, где магнитное квантовое число m_J принимает значения *J, (J-1), (J-2), ..., (1-J), -J*. Видно, что максимальное значение $\hbar m_J$ меньше полного момента импульса атома $\hbar\sqrt{J(J+1)}$. Для каждого значения m_J полному моменту μ ($\mu = g\,\mu_в J$) соответствует проекция $g\mu_в m_J$ (g – фактор расщепления Ланде). Такой проекции μ и индукции *B* соответствует потенциальная энергия

$$U_{J,\,m} = -\,g\mu_в m_J B. \tag{6.17}$$

Тогда магнитный момент единицы объема равен

$$M = n\left[\frac{\sum_{-J}^{J}(g\mu_в m_J)\, exp\,(g\mu_в m_J B/k_B T}{\sum_{-J}^{J}(\, exp\,(g\mu_в m_J B/k_B T)}\right]. \tag{6.18}$$

Это выражение можно представить в виде

$$M = ng\mu_в J B_J(y), \tag{6.19}$$

где: $y = \frac{g\mu_в m_J B}{k_B T}$ - безразмерная переменная, а B_J(y) – функция *Бриллюэна*

$$B_J(y) = \left\{\left(\frac{2J+1}{2J}\right) cth\left[\frac{(2J+1)}{2J} y - \left(\frac{1}{2J}\right) cth\left(\frac{y}{2J}\right)\right]\right\}. \tag{6.20}$$

Функция Бриллюэна изменяется от 0 при отсутствии поля до 1 в бесконечно большом поле. Опыт показывает, что намагниченность парамагнитных солей изменяется в соответствии с функцией Бриллюэна. В слабых полях функция может быть представлена так:

$$B_J(y) \approx [y(J+1)/3J]. \tag{6.21}$$

Соответственно, поведение χ_m подчиняется закону Кюри:

$$\chi_m = \left(\frac{M}{H}\right) \approx \left(\frac{\mu_0 M}{B}\right) = [\mu_0 \mu_B^2 g^2 nJ(J+1)/3k_B T] = \frac{C}{T}. \tag{6.22}$$

Сравнивая полученное выражение для константы C с аналогичным выражением, полученным в рамках классической теории, можно сделать вывод, что каждый атом обладает эффективным дипольным моментом

$$\mu_{эфф} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}\,. \tag{6.23}$$

Магнитные моменты атомов, полученные при исследовании парамагнитных свойств, в большинстве случаев достаточно хорошо согласуются с величинами моментов, рассчитанных на основе известного выражения

$$\mu = g\,\mu_в J, \tag{6.24}$$

где g – фактор расщепления Ланде.

6.2.5. Парамагнетизм электронов проводимости

Классическая теория свободных электронов не дает удовлетворительное описание парамагнитной восприимчивости электронов проводимости в металле. По закону Кюри намагниченность $M \propto 1/T$, однако, для большинства неферромагнитных металлов M не зависит от T. Согласно Паули необходимо учесть, что электроны в металле подчиняются статистике Ферми-Дирака. Для электронов с магнитным моментом, параллельным магнитному полю, при $T < T_F$ имеем:

$$n_+ = \frac{1}{2}\int_{-\mu B}^{\varepsilon_F} f(\varepsilon) g(\varepsilon + \mu B)\, d\varepsilon \approx \frac{1}{2}\int_{-\mu B}^{\varepsilon_F} f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{2}\mu B g(\varepsilon_F), \tag{6.25}$$

где $f(\varepsilon)$ – функция распределения Ферми-Дирака, $g(\varepsilon+\mu B)-$ функция плотности состояний электронов с одинаковой ориентацией спинов. Для электронов с магнитным моментом, противоположным магнитному полю получим:

$$n_{-}=\frac{1}{2}\int_{-\mu B}^{\varepsilon_F} f(\varepsilon)g(\varepsilon-\mu B)\,d\varepsilon \approx \frac{1}{2}\int_{-\mu B}^{\varepsilon_F} f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon-\frac{1}{2}\mu B g(\varepsilon_F). \qquad (6.26)$$

Намагниченность равна

$$M=\mu(n_{+}\text{- n}_{-}). \qquad (6.27)$$

Подставляя в (6.27) выражения (6.25) и (6.26), получим:

$$M=\mu^2 g(\varepsilon_F)B=\frac{3n\mu^2}{2k_B T_F}B, \qquad (6.28)$$

где для $g(\varepsilon_F)$ использовано выражение $g(\varepsilon_F)$ = 3n/2ε_F= 3n/2$k_B T_F$. Это и есть парамагнитная намагниченность для электронов проводимости. С учетом диамагнетизма электронов проводимости по Ландау (диамагнитный момент составляет -1/3 от парамагнитного) полная намагниченность свободного электронного газа равна:

$$M=\frac{n{\mu_B}^2}{k_B T_F}B. \qquad (6.29)$$

6.2.6. Ферромагнетизм

Особенности свойств ферромагнетиков. Имеется всего 9 химических элементов, обладающих ферромагнитными свойствами и очень большое число ферромагнитных сплавов (Fe, Ni, Co и т.д.). Ферромагнитное состояние возникает в некоторых парамагнитных веществах при понижении температуры.

Особенности свойств ферромагнетиков:

- магнитная проницаемость ферромагнетиков зависит от напряженности внешнего магнитного поля;
- ферромагнетики обладают остаточным магнетизмом, т.е. могут сохранять состояние намагниченности и в отсутствие внешнего магнитного поля (гистерезис),
- при некоторой температуре (точка Кюри) ферромагнетик теряет ферромагнитные свойства и при более высоких T ведет себя как парамагнетик.

Из гиромагнитных опытов (опыты Эйнштейна и де Гааза, а также Иоффе и Капицы) установлено, что основным фактором магнетизма в ферромагнетиках является спин. Спиновая природа ферромагнетизма позволяет высказать предположение, что ферромагнетиками являются вещества, в атомах которых имеются не скомпенсированные спиновые магнитные моменты электронов. Так у Fe в недостроенной оболочке атома имеется 4 не скомпенсированных спинов, у

Co – 3, у Ni – 2. Другим фактором, определяющим ферромагнетизм, является правило: отношение параметра кристаллической решетки к диаметру электронной орбиты, на которой находится электрон с не скомпенсированным спином, должно быть больше 1,5: $\frac{\mathrm{d}}{2\mathrm{R}} > 1{,}5$. Для Cr и Mn это правило не выполняется.

Природа ферромагнетизма. Согласно Вейссу в кристалле ферромагнетика возникают силы, названные силами «молекулярного поля», обеспечивающие параллельную ориентацию элементарных магнитиков в определенных областях, которые становятся спонтанно намагниченными независимо от наличия или отсутствия внешнего магнитного поля. Вейсс установил, что эффективное молекулярное поле $\mathrm{H_e}$ пропорционально магнитному моменту единицы объема:

$$\mathrm{H_e} = \gamma \mathrm{M}. \tag{6.30}$$

Используя представление о молекулярном поле, можно объяснить закон Кюри-Вейсса. При температурах выше точки Кюри (парамагнитное состояние) для создания намагниченности необходимо внешнее поле H. Полную намагниченность в слабом поле при $T > T_c$ можно представить в виде

$$M = \chi_o(H+H_e), \tag{6.31}$$

где $\chi_o = C/T$ – магнитная восприимчивость в слабом поле. Подставив (6.30) в (6.31), можно получить:

$$M = \chi_m H = \chi_o H(1-\gamma\chi_o)^{-1}. \tag{6.32}$$

Выражая из (6.32) χ_m, имеем:

$$\chi_m = \frac{M}{H} = \frac{\chi_o}{1-\gamma\chi_o} = \frac{C}{T-\gamma C} = \frac{C}{T-T_c}, \tag{6.33}$$

а это есть закон Кюри-Весса. Приближение молекулярного поля также позволяет получить выражение для температурной зависимости спонтанной намагниченности в ферромагнитном состоянии.

«Обменная» модель Френкеля-Гейзенберга. Немагнитная природа «молекулярного поля» в ферромагнетиках была доказана в опытах Я.Г. Дорфмана. Развитие квантовой механики позволило создать теорию, раскрывающую природу сил, приводящих к упорядочению ориентации спинов внутри доменов. В рамках этой модели было показано, что сильную энергетическую взаимосвязь соседних магнитных атомов можно объяснить как результат электростатического взаимодействия при учете принципа Паули. Некоторое перекрытие электронных облаков соседних атомов оказывает влияние на характер размещения электронов по различны спиновым состояниям в частично заполненных внутренних оболочках. Если два соседних атома имеют спины $\boldsymbol{S}_i$ и $\boldsymbol{S}_j$, то их потенциальную энергию можно представить в виде

$$U = \text{const} - 2J_e \boldsymbol{S}_i \boldsymbol{S}_j, \qquad (6.34)$$

где J_e - *обменный интеграл,* величина которого зависит от степени перекрытия распределений заряда атомов i и j. Зависимость обменного интеграла от расстояния между двумя магнитными атомами приведена на рис.6.1. Из квантовой механики следует, что обменный интеграл отрицателен для малых расстояний. Это делает конфигурацию с параллельными спинами не выгодной. Для некоторого критического значения r $J_e > 0$ и параллельная ориентация спинов оказывается энергетически выгодной. Зависимость обменного интеграла от расстояния между двумя магнитными атомами приведена на рис. 6.1. Таким образом, ферромагнетизм связан с ограничением на минимум расстояний, поэтому он отсутствует у ряда переходных элементов (Mn, Cr). Магнитные домены. Образец ферромагнетика в целом может оказаться ненамагниченным. Такое может иметь место при случайной ориентации магнитных доменов. Каждый домен отделен от соседнего домена доменной стенкой или стенкой Блоха, в пределах которой направление спинов плавно меняется.

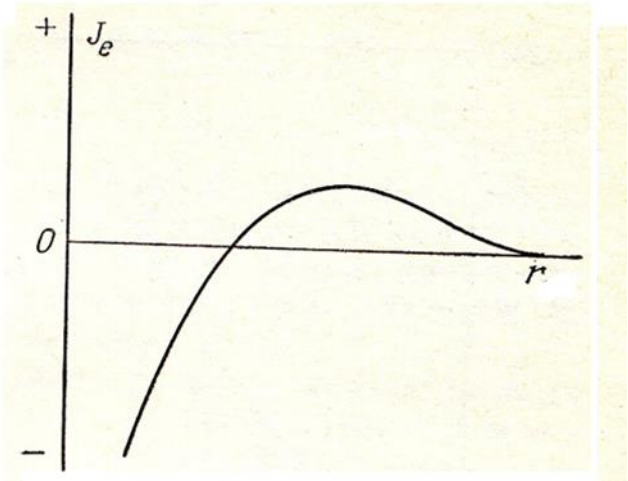


Рис. 6.1

Число доменов, их форма и взаимосвязи определяются кристаллографическими направлениями, вдоль которых могут выстраиваться спины, а также требованиям минимизации энергии, которая складывается из энергии доменных стенок и энергии размагничивания образца. Периодическое изменение направления приложенного поля приводят к известной петле гистерезиса.

6.2.7. Антиферромагнетизм и ферримагнетизм

Модель магнитного упорядочения, при котором твердое тело не проявляет значительной намагниченности из-за того, что соседние магнитные моменты *антипараллельны* друг другу, была предложена Неелем. Этот тип упорядочения назван антиферромагнетизмом. Антиферромагнетиками являются Cr, Mno, MnS, NiCr, FeO и другие. Антиферромагнетик можно представить состоящим из двух подрешеток, спонтанно намагниченных во взаимно противоположных направлениях и вставленных одна в другую. Как и в ферромагнетиках, спонтанная намагниченность возникает ниже некоторой температуры, называемой *точкой Нееля*. Во внешнем магнитном поле антиферромагнетик слабо намагничивается. Для описания влияния обменного взаимодействия на ориентацию

спина магнитного иона, можно снова воспользоваться теорией молекулярного поля. По аналогии с соотношением для ферромагнетика можно записать

$$H_A = -\gamma M_B, \qquad (635)$$

где H_A - молекулярное поле, действующее на ионы некотрой подрешетки А. Тогда по аналогии с ферромагнетиком намагниченность этой подрешетки равна:

$$M_A = (C/2T)[H - \gamma M_B], \qquad (6.36)$$

где H – любое нелокальное магнитное поле, а C/2 – константа Кюри для половины магнитных ионов кристалла.

Точно также намагниченность другой подрешетки В будет равна

$$M_\mathrm{B} = (C/2T)[H - \gamma M_\mathrm{A}]. \qquad (6.37)$$

Из уравнений (6.36) и (6.37) находим, что при $T \geq T_N$

$$\chi_m = \frac{M_A + M_B}{H} = \frac{C}{T + T_N}. \qquad (6.38)$$

В действительности поведение антиферромагнетика при высоких температурах ($T \geq T_N$, $\theta > T_N$) подчиняется следующей формуле:

$$\chi_m = \frac{C}{T + \theta}. \qquad (6.39)$$

Это отклонение можно объяснить в рамках более сложных моделей.

Существуют вещества, в которых магнитные моменты соседних молекул антипараллельны, но неодинаковы по абсолютной величине. Такие вещества называются *ферримагнетиками*. Пример – ферриты, представляющие собой твердые растворы, состоящие из окиси железа (Fe_2O_3) и окислов одного или нескольких металлов (Mn, Co, Cu, Zn, Ni и др.). Ферриты обладают большим удельным сопротивлением, имеют очень малые потери энергии на вихревые токи. Неель показал, что обратную восприимчивость χ_m можно представить в виде

$$1/\chi_m = \frac{T - \theta}{C} - \frac{W}{T - \theta_0}, \qquad (6.40)$$

где C, θ, W, θ_0 – константы.

6.2.8. Магнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс. При действии магнитного поля на атомы испускаемые ими спектральные линии расщепляются на несколько компонент (эффект Зеемана), что свидетельствует о расщеплении энергетических уровней атомов. Расщепление уровней объясняется тем, что атом, обладающий

магнитным моментом μ , приобретает в магнитном поле дополнительную энергию

$$\Delta E = -\mu_H B, \tag{6.41}$$

где μ_H – проекция момента на направление поля. С учетом того, что $\mu_H = -\mu_B g \mathrm{m_j}$,

$$\Delta E = \mu_B g B \mathrm{m}_j \ (\mathrm{m_j} = -\mathrm{j},\ -\mathrm{j}+1,\ \ldots,\ \mathrm{j}-1,\ \mathrm{j}). \tag{6.42}$$

Из формулы (6.42) следует, что, например, энергетический уровень, отвечающий состоянию L_j^{2S+1} (под L понимают S, P, D и т.д. в зависимости от значения числа L) расщепляется на $2J + 1$ подуровня, причем величина расщепления зависит от g, т.е. от квантовых чисел S, L, J данного уровня.
Расстояние между подуровнями (с учетом правила отбора $\Delta m_j = 0, \pm 1$) равно

$$\Delta E = \mu_B \mathrm{g} B. \tag{6.43}$$

При падении на атом электромагнитной волны с частотой $\hbar\omega = \Delta E$ следует ожидать, что переходы атомов между соседними уровнями. Такое явление обнаружено Завойским и названо *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР). Это явление имеет место лишь для парамагнитных веществ (у диамагнетиков магнитные моменты атомов равны нулю). Из последней формулы следует, что, например, для $B = 1$ Тл частота $\omega = \frac{\mu_B \mathrm{gB}}{\hbar} = \frac{0{,}927 \cdot 10^{-23} \cdot 1}{1{,}05 \cdot 10^{-34}} \approx 10^{11}\ \mathrm{c}^{-1}$ (множитель $\mathrm{g} \approx 1$). Такой частоте отвечает длина волны порядка нескольких сантиметров. Следовательно, резонансные частоты лежат в радиодиапазоне. Практически ЭПР наблюдается в кристаллических или жидких парамагнетиках. ЭПР используется для исследования структуры кристаллов, магнитных свойств атомных ядер и т.д.

Ядерный магнитный резонанс. Рассмотрим ядро, обладающее магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$ и моментом импульса $\hbar\boldsymbol{I}$, где $\boldsymbol{I}$ – ядерный момент импульса, измеренный в единицах $\hbar$. Эти моменты параллельны, поэтому можно записать:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\hbar\boldsymbol{I}, \tag{6.44}$$

где γ – гиромагнитное отношение. Энергия взаимодействия магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ с внешним магнитным полем $\boldsymbol{B}_0$ равна:

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{B}_0. \tag{6.45}$$

Для поля, направленного вдоль оси z,

$$U = -\mu_z B_0 = -\gamma\hbar B_0 I_z. \tag{6.46}$$

Разрешенными значениями I_z являются: $I, I-1, \ldots, -I$. Следовательно, разрешенные значения энергии

$$U = -m_I \gamma \hbar B_0. \qquad (6.47)$$

В магнитном поле ядро, у которого $I = 1/2$, может находиться в одном из двух энергетических состояниях ($m_I = \pm 1/2$). На рис. 6.2 показано расщепление энергетических уровней ядра со спином $I = 1/2$ в постоянном магнитном поле B_0. *Условие наблюдения резонанса*: $\hbar\omega_0 = \gamma\hbar B_0$, откуда

$$\omega_0 = \gamma B_0. \qquad (6.48)$$

Это соотношение является основным условием магнитного резонансного поглощения. В случае протона $\gamma = 2{,}675 \cdot 10^8$ рад/(с · Тл). Следовательно, для частоты имеем: ν (МГц) = 42,58 B_0 Тл.

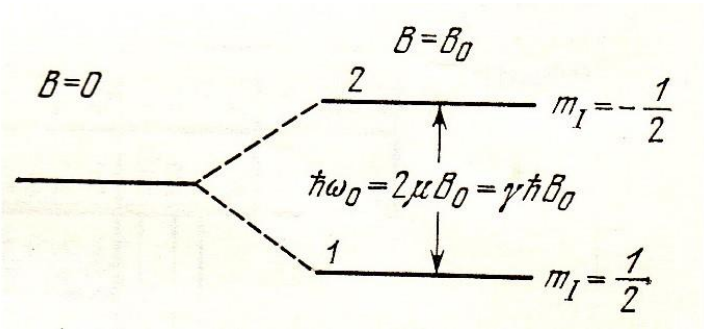


Рис. 6.2

ЯМР, как метод исследования ядер, атомов и молекул, получил многообразные применения в физике, химии, биологии, медицине, технике. Исследованы механические, электрические и магнитные свойства многих ядер, получены данные о свойствах веществ в жидком и кристаллическом состояниях, о строении молекул, металлов, поведении веществ в живых организмах и т.д.

7. ТЕМЫ
для обсуждения за круглым столом

1. Дефекты кристаллической решетки.
2. Структура и свойства наночастиц.
3. Линейное расширение твердых тел.
4. Фазовая и групповая скорости в твердых телах.
5. Влияние внутрикристаллического потенциала на поверхность Ферми.
6. Эффективная масса электрона в поле периодического потенциала.
7. Сверхпроводимость.
8. Сегнетоэлектрические кристаллы.

9. Твердотельная квантовая электроника.
10. Фотопроводимость.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Матухин В.Л., Ермаков В.Л. Физика твердого тела: Учеб. пособие. - СПб: Лань, 2010. - 218 с.
2. Теория твердого тела и полупроводниковые сверхрешетки. Часть 1. Теория твердого тела: Учеб. пособие / В.В. Прудников [и др.]. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. – 260 с.
3. Дж. Блейкмор. Физика твердого тела: Учеб. пособие. – М.: Мир, 1988. - 608 с.
4. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела: Учеб. руководство. – М.: Наука, 1978. – 792.
5. Основы физики твердого тела: конс. лекций / Л.Ф. Калистратова [и др.]. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. – 68 с.
6. Основы нанонауки и перспективы нанотехнологий. Часть 1: Учеб. пособие в 2 ч. / О. В. Кропотин [и др.] ; под ред. К. Н. Полещенко. - Омск: Изд-во ОмГТУ, 2011. - 76 с.
7. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах / пер. с англ. А.В. Хачояна; под ред. Р. А. Андриевского. - М.: Техносфера, 2010. – 350 с.

Содержание

Введение …… 3
1. **ТЕМА «Классификация твердых тел. Структура кристаллов»** 4
1.1. Вопросы …… 4
1.2. Краткая теория …….. 4
1.2.1. Аморфные и кристаллические тела …… 4
1.2.2. Типы межатомных связей …… 6
1.2.3. Симметрия кристаллов ……... 9
1.2.4. Дифракция как метод исследования структуры кристаллов …….. 14
1.2.5. Обратная решетка …… 17
2. **ТЕМА «Динамика решетки»** …… 19
2.1. Вопросы …… 19
2.2. Краткая теория …… 20
2.2.1. Линейная одноатомная цепочка …… 21
2.2.2. Колебательные моды в трехмерном одноатомном кристалле …… 23
2.2.3. Нормальные колебания линейной двухатомной цепочки …….. 23
2.2.4. Трехмерный кристалл с многоатомным базисом …… 25
2.2.5. Классическая модель вычисления энергии кристаллической решетки …… 26
2.2.6. Модель Эйнштейна для квантового осциллятора ……... 26
2.2.7. Модель Дебая …….. 27
2.2.8. Решеточная теплопроводность и длина свободного пробега фононов …… 30
3. **ТЕМА «Электроны в металлах»** …….. 33
3.1. Вопросы …… 33
3.2. Краткая теория …… 34
3.2.1. Классические представления о строении металлического кристалла …… 35
3.2.2. Модель Друде …… 36
3.2.3. Статистика Ферми-Дирака для электронного газа …….. 37
3.2.4. Теплоемкость вырожденного электронного газа …… 40
3.2.5. Электропроводность металлов …….. 42
3.2.6. Теплопроводность металлов …….. 43
3.2.7. Зонная теория твердых тел …… 44
3.2.8. Модель свободных электронов …… 44
3.2.9. Модель почти свободных электронов …….. 45
3.2.10. Схема приведенных зон …… 47
3.2.11. Оценка ширины энергетических зон …… 47

3.2.12. Деление веществ на проводники, полупроводники, диэлектрики .. 50
3.2.13. Поверхность Ферми …… 52
3.2.14. Эффективная масса ……. 54
4. **ТЕМА «Полупроводники»** ……. 56
4.1. Вопросы ……... 56
4.2. Краткая теория …… 57
4.2.1. Собственная проводимость полупроводников …… 57
4.2.2. Примесная проводимость полупроводников ……. 59
4.2.3. Электронно–дырочный переход …….. 61
4.2.4. Закон действующих масс …….. 63
4.2.5. Концентрация собственных носителей и уровень Ферми …….. 65
4.2.6. Тепловая ионизация примесных атомов ……. 65
4.2.7. Подвижность носителей зарядов, электропроводность ……. 66
4.2.8. Эффект Холла …… 67
5. **ТЕМА «Диэлектрические свойства твердых тел»** …… 69
5.1. Вопросы ……. 69
5.2. Краткая теория ……... 69
5.2.1. Поляризация диэлектриков ……... 69
5.2.2. Виды поляризации ……. 70
5.2.3. Связь величин, характеризующих поляризацию диэлектриков …. 71
5.2.4. Электрическое поле в изотропных диэлектриках ……... 71
5.2.5. Макроскопическое электрическое поле ……... 72
5.2.6. Деполяризующее поле ……... 73
5.2.7. Связь поляризации диэлектрика с внешним полем …… 74
5.2.8. Локальное электрическое поле на атоме …… 74
5.2.9. Диэлектрическая проницаемость и поляризуемость ……. 76
5.2.10. Виды поляризации диэлектриков ……. 77
5.2.11. Диэлектрическая релаксация ……. 78
6. **ТЕМА «Магнитные свойства твердых тел»** …… 79
6.1. Вопросы …….. 79
6.2. Краткая теория ……. 80
6.2.1. Основные понятия ……. 80
6.2.2. Диамагнетизм ……. 82
6.2.3. Различные формы проявления магнитных моментов ……. 83
6.2.4. Парамагнетизм …… 84
6.2.5. Парамагнетизм электронов проводимости …….. 85
6.2.6. Ферромагнетизм ……. 86
6.2.7. Антиферромагнетизм и ферримагнетизм …… 88

6.2.8. Магнитный резонанс …….. 89
7. **ТЕМЫ для обсуждения за круглым столом** …… 91
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК …….. 92