

## **Конспект лекций**



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
**высшего профессионального образования**  
**«Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»**  
**(ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН»)**

---

**Факультет машиностроительных технологий и оборудования**  
**Кафедра физики**

**Колоколов А.А., Соломахо Г.И.**

**Избранные главы физики: Элементы физики твердого тела**

**Конспект лекций**  
**по дисциплине «Физика 2» для студентов МГТУ «СТАНКИН», обучающихся по**  
**направлению 220700 «Автоматизация технологических процессов и производств»**

**Москва 2013г.**

## Оглавление

Лекция 1. Строение кристаллов .....	24
Лекция 2. Механические свойства кристаллов.....	28
Лекция 3. Тепловые свойства кристаллов.....	31
Лекция 4. Колебания кристаллической решетки.....	34
Лекция 5. Модель свободных электронов металла.....	37
Лекция 6. Зонная теория кристаллов.....	43
Лекция 7. Полупроводники и диэлектрики.....	49
Лекция 8. Контактные явления на границах раздела двух металлов.....	54
Лекция 9. Контакт двух полупроводников с разными типами проводимости.....	58
Лекция 10. Магнитные свойства вещества.....	64
Лекция 11. Ферромагнетизм.....	66
Литература.....	70

### Лекция 1. Строение кристаллов

1. Кристаллы, аморфные тела и жидкости.
2. Элементарная ячейка кристаллической решетки. Трансляционная симметрия. Типы элементарных ячеек.
3. Дефекты кристаллической решетки (точечные, линейные и объемные). Влияние дефектов на свойства кристаллов. Роль поверхности.

В отличие от газов **конденсированные среды** (кристаллы, аморфные тела и жидкости) сохраняют свой объем постоянным, если внешние условия не меняются. В **кристаллах** пространственное распределение частиц (атомов, ионов или молекул) является строго периодическим. Это связано с тем, что при достаточно низкой температуре термодинамически устойчивым является пространственно упорядоченное кристаллическое состояние, где потенциальная энергия взаимодействия частиц принимает минимальное значение. Тепловое движение частиц кристалла сводится к их колебаниям вблизи равновесных положений и пространственному переносу этих колебаний в виде упругих волн. Кристаллы имеют определенную температуру плавления, а их физические свойства анизотропны (зависят от направления).

Пространственное распределение частиц в **аморфных** телах имеет только ближний порядок, а дальний порядок, присущий кристаллам, отсутствует. Ближний порядок существует в некоторой области вокруг каждой частицы, где ее соседи занимают определенные положения. Размер этой области составляет несколько расстояний между частицами. Аморфные тела образуются при быстром охлаждении расплава, когда процесс кристаллизации не успевает произойти. Так получается, например, металлическое стекло, имеющее высокую прочность и одновременно заметную пластичность. Аморфные тела при нагреве размягчаются и постепенно переходят в жидкое состояние, поэтому их нельзя характеризовать с помощью определенной температуры плавления. Аморфные тела являются изотропными, поскольку их физические свойства не зависят от направления. В определенном смысле аморфные тела можно рассматривать как переохлажденные жидкости, находящиеся в метастабильном состоянии. Как кристаллические, так и аморфные тела при неизменных внешних условиях сохраняют свою форму.

**Жидкости** сохраняют постоянным свой объем, но не форму. В жидкостях, как и в случае аморфных тел, в пространственном распределении частиц наблюдается только ближний порядок. Тепловое движение частицы жидкости представляет собой поступательные и вращательные колебания около некоторого равновесного положения с переходом через некоторое время, называемое **временем осёдлой жизни**, в новое равновесное положение. Время оседлой жизни быстро увеличивается при понижении температуры. Частота этих колебаний  $10^{12} - 10^{13}$  Гц. Расстояние между соседними положениями равновесия порядка размера частицы. Физические свойства жидкостей являются изотропными. Исключение составляют **жидкие кристаллы** – органические вещества, молекулы которых имеют удлинённую палочкообразную форму. Жидкие кристаллы сохраняют текучесть, но при этом обладают определённым порядком в пространственном расположении молекул и анизотропией ряда физических свойств (упругости, электропроводности, магнитной восприимчивости, диэлектрической проницаемости).

В природе кристаллы являются более распространёнными, чем аморфные тела. Они могут быть получены из паров, раствора и расплава. Кристаллы растут из зародышей в направлениях, перпендикулярных к их граням. Мы рассмотрим неограниченные идеальные кристаллы, частицы которых образуют дискретное анизотропное пространство. Теоретическое описание взаимодействия между частицами кристалла строится на законах квантовой механики, принципе Паули для электронов и кулоновском взаимодействии заряженных частиц.

По характеру взаимодействия обычно выделяют четыре теоретические модели связей в кристаллах.

- 1) **Ковалентная связь**, обусловленная обменными силами взаимодействия между электронами внешних оболочек соседних атомов или молекул, с энергией связи (энергия взаимодействия двух соседних частиц)  $\epsilon_{\text{св}} \sim 10$  эВ (алмаз, кремний, германий).
- 2) **Ионная связь**, определяемая кулоновским взаимодействием соседних ионов, с энергией связи  $\epsilon_{\text{св}} \sim 10$  эВ (поваренная соль).
- 3) **Металлическая связь**, образованная за счёт взаимодействия коллективизированных электронов с ионами кристалла, с энергией связи  $\epsilon_{\text{св}} \sim (1 \div 5)$  эВ (металлы).
- 4) **Ван – дер – ваальсова связь**, где взаимодействуют флуктуирующие во времени электрические дипольные моменты молекул, с энергией связи  $\epsilon_{\text{св}} \sim (0,01 \div 0,1)$  эВ (молекулярные кристаллы).

В реальных кристаллах перечисленные выше идеальные связи в чистом виде не наблюдаются. Обычно можно говорить о доминирующем в данном кристалле виде связи с примесью других связей.

Основной пространственный элемент кристалла – **элементарная ячейка** в виде параллелепипеда, образованного частицами, с длинами ребер  $a$ ,  $b$  и  $c$ , углы между которыми  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Если частицы расположены только в вершинах ячейки, то она называется **простой**, или **примитивной** (рис. 1.1). Существуют

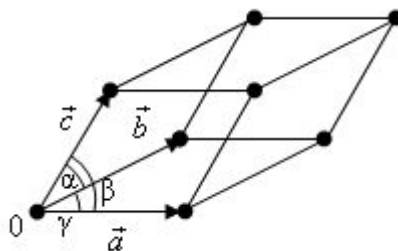


Рис. 1.1

также **гранё** - и **объёмноцентрированные** элементарные ячейки, где частицы расположены соответственно в центрах граней и в центре параллелепипеда.

Бесконечная кристаллическая решетка получается путем пространственного сдвига элементарной ячейки на **вектор трансляции**  $\vec{r}_{mnp}$ , начало которого находится в точке 0,

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

где  $m$ ,  $n$  и  $p$  пробегают все отрицательные и положительные целые значения, включая нуль. Величины  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – длины ребер параллелепипеда – являются **пространственными периодами** кристаллической решетки. При смещении бесконечной кристаллической решетки на вектор  $\vec{r}_{mnp}$  она переходит в саму себя, т.е. идеальная кристаллическая решетка обладает **трансляционной симметрией**.

Следует отметить, что выбор элементарной ячейки неоднозначен. Элементарная ячейка минимально возможного объема называется примитивной элементарной ячейкой. Выбор ее, вообще говоря, также неоднозначен.

Помимо трансляционной симметрии кристаллическая решетка может обладать и другими элементами симметрии. В общем случае симметрия кристаллической решетки определяется набором всех возможных пространственных операций типа сдвига, поворота, зеркального отражения, инверсии и их комбинаций, которые переводят бесконечную кристаллическую решетку в саму себя.

По симметрии примитивных решеток все кристаллы делятся на **7 кристаллических систем (сингоний)**. Под симметрией здесь понимается точечная симметрия, когда при преобразовании по крайней мере одна точка решетки остается неподвижной. Центрирование граней и объемов не меняет симметрии решетки, но приводит к появлению еще 7 новых типов решетки. Таким образом, существует всего 14 типов решеток:

1) триклинная ( $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ ); 2) моноклинная ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$ ) - простая и базоцентрированная ячейка; 3) ромбическая ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$ ) - простая, базоцентрированная, гранецентрированная и объемноцентрированная ячейки; 4) тетрагональная ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$ ) - простая и объемноцентрированная ячейки; 5) тригональная ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$ ); 6) гексагональная ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = \pi/2, \gamma = \pi/3$ ) - простая и базоцентрированная ячейки; 7) кубическая ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ ) - простая, гранецентрированная и объемноцентрированная ячейки.

Симметрия примитивной решетки, содержащей 8 атомов в вершинах основного параллелепипеда и не имеющей ни одного атома внутри объема или на гранях этого параллелепипеда (решетка Браве), однозначно определяется числом и характером осей симметрии.

Сложную пространственную решетку можно рассматривать как составленную из вложенных примитивных решеток. Сложные решетки могут обладать новыми элементами симметрии (винтовая ось, плоскость зеркального скольжения). Как показал в 1890-91 гг. Е.С.Федоров, всего имеются 230 различных пространственных групп (совокупностей всех элементов симметрии пространственной решетки), т.е. 230 вариантов упорядоченного расположения частиц в кристаллах.

Если геометрическая кристаллография изучает симметрию кристаллов и дает методы описания их внешних форм на основе систем геометрических точек, то в структурной кристаллографии рассматривается пространственное распределение частиц с конечными размерами, образующих реальный кристалл. Для характеристик этого распределения вводятся такие величины, как **координационное число**, равное числу ближайших соседей частицы кристалла, **коэффициент упаковки**

$$\Delta = \frac{V_1 \cdot Z}{V_2}, \quad (1.1)$$

где  $V_1 = 4\pi r^3/3$  - объем частицы,  $r$  – радиус частицы,  $V_2$  – объем элементарной ячейки и  $Z$  – число частиц в элементарной ячейке, и т.д.

Упругие, тепловые и акустические свойства кристаллов определяются их пространственной структурой и силами связи между частицами. Однако при рассмотрении многих физических свойств дискретностью строения кристаллов можно пренебречь и описывать кристалл как **сплошную однородную среду**. Для этого достаточно, чтобы характерные пространственные параметры описываемых физических процессов были много больше пространственных периодов кристаллической решетки, что дает возможность усреднять физические процессы по области объемом, много большим объема элементарной ячейки.

Однако предельный континуум сплошной среды в той или иной степени должен сохранять определенные характеристики дискретной кристаллической решетки. Например, в случае тригональной решетки  $a = b \neq c$ , поэтому при переходе к континууму отношения  $a/c = b/c \neq 1$  сохраняются неизменными, что приводит к анизотропным свойствам предельной сплошной среды. Например, коэффициенты теплового расширения в направлениях ребер  $a$  и  $c$  будут разными. Если при некоторой температуре  $T = T_{кр}$  длины ребер сравниваются и  $a=b=c$ , то это означает **фазовый переход второго рода**, связанный с изменением симметрии системы и проявляющийся в скачках коэффициента изотермического всестороннего сжатия и теплоемкости. Дискретность исходной кристаллической решетки проявляется также в том, что минимальная длина волны упругих волн в сплошной среде не может быть меньше линейных размеров элементарной ячейки.

**Дефектами** кристаллической решетки называются всевозможные отклонения от строго периодического пространственного распределения частиц в кристалле. Различают точечные дефекты в виде атомов внедрения, находящихся в междоузлиях решетки, вакансий - незаполненных узлов решетки, линейные дефекты, или дислокации (краевые и винтовые) и объемные дефекты в виде пузырьков газа, скоплений атомов примеси на дислокациях.

Образование дефектов происходит в процессе роста кристаллов, при пластической деформации, в результате облучения пучком быстрых частиц. В случае нагруженной структурно-однородной среды первичные деформационные дефекты образуются на свободной поверхности кристаллов, где имеет место пониженное значение сдвиговой устойчивости приповерхностного слоя толщиной в 1-2 межатомных расстояния. Использование атомно-силовой и сканирующей электронной туннельной микроскопии позволяет экспериментально наблюдать развитие в поверхностном слое специфических деформационных процессов.

Полировка поверхности кристалла и использование специальных покрытий значительно повышает прочность кристаллов, поскольку уменьшается вероятность зарождения дефектов в поверхностном слое.

В настоящее время, разработаны методы выращивания нитевидных кристаллов диаметром 0,01-0,1 мкм, в которых практически отсутствуют дефекты. Прочность таких нитевидных кристаллов на разрыв близка к теоретическому пределу, но быстро падает с увеличением поперечных размеров кристалла. На рис. 1.2 приведена зависимость прочности  $\sigma_4$  на разрыв нитевидного кристалла от его диаметра  $D$ . Здесь  $\sigma_0$  - прочность объемного кристалла достаточно больших размеров,  $\sigma_T$  – теоретическая прочность.

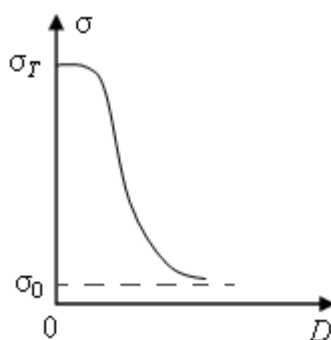


Рис. 1.2

Современные теории описывают деформационные процессы на основе модели сплошной среды со структурой, где с повышением нагрузки зарождаются, развиваются и самоорганизуются деформационные структуры микро-, мезо- и макромасштабов.

## Лекция 2. Механические свойства кристаллов

1. Модель сплошной среды. Обратимые (упругие) деформации. Закон Гука. Предел упругости.
2. Продольные и поперечные упругие волны. Фазовая скорость упругих волн. Фононы.
3. Необратимые (пластические) деформации. Текучесть. Предел прочности.

Модель сплошной среды, где все физические характеристики являются непрерывными функциями координат, удобно использовать для описания **деформаций**, т.е. отклонений формы и объема твердого тела от его равновесной формы и равновесного объема под действием внешних нагрузок.

Любую достаточно малую локальную деформацию сплошной среды можно представить как сумму **деформации всестороннего сжатия**, где меняется объем при постоянной форме, и **деформации сдвига**, где меняется форма при постоянном объеме.

При малых квазистатических нагрузках деформации являются **обратимыми (упругими)**. В этом случае после снятия нагрузки тела восстанавливают свой первоначальный объем и свою первоначальную форму. Обратимые (упругие) деформации описываются **законом Гука** (1860г.), который устанавливает локальную линейную связь между деформацией  $\varepsilon$  и приложенным напряжением  $\sigma$ :

- 1) деформация всестороннего сжатия

$$\sigma_n = K \cdot \varepsilon, \quad (1.2)$$

где  $\sigma_n$  – нормальное напряжение, или давление,  $\varepsilon = \Delta V/V$  – относительное изменение объема  $V$ ,  $K$  – модуль всестороннего сжатия, обычно рассматривается изотермическое ( $T = const$ ,  $K = K_T$ ) или адиабатическое сжатие ( $\Delta Q = 0$ ,  $K = K_S$ );

- 2) деформация сдвига

$$\sigma_\tau = G \cdot \varepsilon, \quad (1.3)$$

где  $\sigma_\tau$  – касательное напряжение,  $\varepsilon$  – деформация сдвига, равная углу наклона боковой грани кубического элемента в направлении действия касательного напряжения относительно ее равновесного положения,  $G$  – модуль сдвига, обычно измеряемый либо для изотермической, либо для адиабатической деформации.

Согласно теореме Коши – Гельмгольца наиболее общее перемещение элемента среды есть сумма поступательного движения некоторой точки  $P$  элемента, вращения элемента как абсолютно твердого тела вокруг точки  $P$  на некоторый угол и деформационного перемещения вследствие сжатия или растяжения элемента по трем взаимно перпендикулярным осям деформации.

Если нагрузка меняется достаточно быстро во времени, в среде возбуждаются **упругие волны**, описываемые скалярным волновым уравнением

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0, \quad (1.4)$$

где  $\varphi$  – волновая функция, определяющая смещение макроскопических элементов среды относительно их равновесного положения,  $v$  – фазовая скорость упругих волн, зависящая от характеристик среды. Волновое уравнение получается на основе второго закона Ньютона и закона Гука, примененных к элементу среды.

Для **продольных упругих волн**, где элементы среды колеблются в направлении распространения волны,

$$v = v_{\parallel} = \sqrt{\frac{K + 4G/3}{\rho}}. \quad (1.5)$$

Здесь  $\rho$  – плотность среды в отсутствие упругих волн.

В случае **поперечных упругих волн**, где элементы среды колеблются в направлении, перпендикулярном направлению распространения волны,

$$v = v_{\perp} = \sqrt{\frac{G}{\rho}}. \quad (1.6)$$

Отсюда видно, что скорость продольных волн всегда больше скорости поперечных волн.

Частота  $\omega$  и волновое число  $k = 2\pi/\lambda$  упругих волн, связаны между собой соотношением

$$\frac{\omega}{k} = v, \quad (1.7)$$

причем для акустических волн, где элементарные ячейки смещаются как единое целое,

$$\lim_{k \rightarrow 0 (\lambda \rightarrow \infty)} \omega(k) = 0. \quad (1.8)$$

Здесь  $\lambda$  – длина волны. Максимальная длина волны порядка длины кристалла, а минимальная длина волны порядка размера ребра элементарной ячейки. Для кристаллов  $\lambda_{min} \sim 10 \text{ \AA} = 10^{-9} \text{ м}$ , поэтому максимальная частота упругих волн в кристалле, соответствующая **гиперзвуку**, по порядку величины  $v_{max} = v/\lambda_{min} \sim 10^{13} \text{ Гц}$ , если  $v \sim 10^4 \text{ м/с}$ .

Разделение упругих волн на продольные и поперечные возможно, строго говоря, только в неограниченной среде. В случае сред с конечными линейными размерами существуют только упругие волны смешанного типа, представляющие собой суперпозицию продольных и поперечных волн.

При квантовом подходе упругие волны рассматриваются как совокупность квантов, называемых **фононами**. Фонон характеризуется энергией, равной  $\varepsilon_{\text{фон}} = h\nu = \hbar\omega$ , и импульсом  $\vec{P}_{\text{фон}} = \hbar \cdot \vec{k}$ . Здесь  $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ , постоянная Планка  $\hbar = h/2\pi$ ,  $\vec{k}$  – волновой вектор упругой волны. Фононы обладают целочисленным спином и относятся к бозонам.

При больших нагрузках деформации становятся **необратимыми (пластическими)**. В этом случае после снятия нагрузки в твердом теле сохраняются остаточные деформации. Максимальное напряжение, при котором упругие деформации переходят в пластические, называется **пределом упругости**.

Рассмотрим растяжение однородного стержня длиной  $l$  с площадью поперечного сечения  $S$  под действием двух одинаковых по величине, но противоположных по направлению сил  $\vec{F}$  и  $-\vec{F}$ , действующих вдоль оси стержня (рис.2.1). В этом случае закон Гука принимает вид

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (1.9)$$

где  $\sigma = F/S$ ,  $\varepsilon = \Delta l/l$ ,  $\Delta l$  - изменение длины стержня и  $E = 9KG/(3K + G)$  - модуль Юнга. Из всех способов механических и технологических испытаний

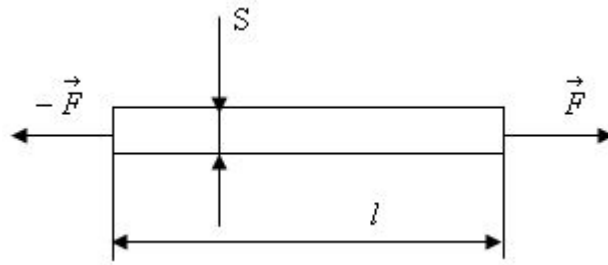


Рис 2.1

материалов наибольшее распространение имеет испытание на растяжение, когда растягивающая нагрузка  $\sigma = F/S$  равномерно распределена по поперечному сечению образца.

На рис.2.2 приведен график зависимости деформации  $\varepsilon = \Delta l/l$  стержня от растягивающей нагрузки, на котором выделены 5 основных областей:

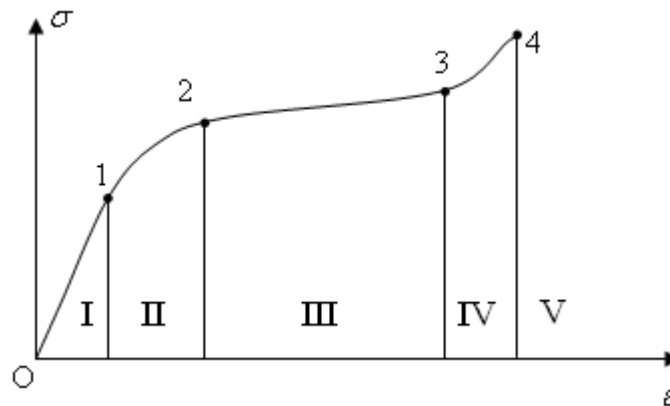


Рис. 2.2

I)-область упругой (обратимой деформации),  $\sigma_1$  - предел упругости;  
 II)-область пластической (необратимой) деформации,  $\sigma_2$  - предел пластичности;  
 III)-область текучести,  $\sigma_3$  - предел текучести;  
 IV)-область деформационного упрочнения (наклепа),  $\sigma_4$  - предел прочности;  
 V)-область разрушения материала, которое происходит в середине стержня, где площадь сечения становится наименьшей, а напряжение наибольшим.

В случае алюминия  $\sigma_1=2,2 \cdot 10^7$  Па,  $\varepsilon_1=0,2$ ;  $\sigma_4=5 \cdot 10^7$  Па,  $\varepsilon_4=0,45$ ; в случае железа  $\sigma_1=1,7 \cdot 10^8$  Па,  $\varepsilon_1=0,2$ ;  $\sigma_4=2,9 \cdot 10^8$  Па,  $\varepsilon_4=0,5$ .

Эксперименты показали, что теоретическая прочность кристаллов  $\sigma_T \sim \varepsilon_{св}/d^3 \sim 10^{10} - 10^{12}$  Па, где  $\varepsilon_{св}$  - энергия связи и  $d$  - период решетки, обычно на 2-3 порядка больше прочности, наблюдаемой на опыте. Данное расхождение обусловлено **дефектами** кристаллической решетки. т.е. всевозможными отклонениями от строго периодического пространственного распределения частиц в кристалле. Различают точечные дефекты в виде атомов внедрения, находящихся в междоузлиях решетки, вакансий - незаполненных узлов решетки, линейные дефекты, или дислокации (краевые и винтовые) и объемные дефекты в виде пузырьков газа, скоплений атомов примеси на дислокациях.

Образование дефектов происходит в процессе роста кристаллов, при пластической деформации, в результате облучения пучком быстрых частиц. В случае нагруженной структурно-однородной среды первичные деформационные дефекты образуются на свободной поверхности кристаллов, где имеет место пониженное значение сдвиговой устойчивости приповерхностного слоя толщиной в 1-2 межатомных расстояния. Использование атомно-силовой и сканирующей электронной туннельной микроскопии



позволяет экспериментально наблюдать развитие в поверхностном слое специфических деформационных процессов.

Полировка поверхности кристалла и использование специальных покрытий значительно повышает прочность кристаллов, поскольку уменьшается вероятность зарождения дефектов в поверхностном слое.

В настоящее время, разработаны методы выращивания нитевидных кристаллов диаметром 0,01-0,1 мкм, в которых практически отсутствуют дефекты. Прочность таких нитевидных кристаллов на разрыв близка к теоретическому пределу, но быстро падает с увеличением поперечных размеров кристалла. На рис. 2.3 приведена зависимость прочности  $\sigma_4$  на разрыв нитевидного кристалла от его диаметра  $D$ . Здесь  $\sigma_0$  - прочность объемного кристалла достаточно больших размеров,  $\sigma_T$  – теоретическая прочность.

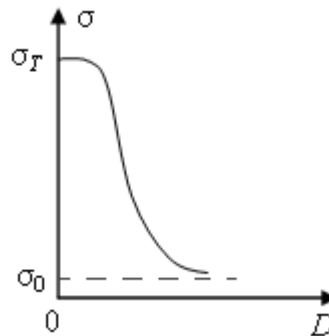


Рис. 2.3

Современные теории описывают деформационные процессы на основе модели сплошной среды со структурой, где с повышением нагрузки зарождаются, развиваются и самоорганизуются деформационные структуры микро-, мезо- и макромасштабов.

### Лекция 3. Тепловые свойства кристаллов

1. Модель теплового движения кристаллической решетки.
2. Классическая теория теплоемкости кристалла. Закон Дюлонга и Пти.
3. Квантовая теория Эйнштейна. Теплоемкость кристаллов вблизи абсолютного нуля температур.

Изучение решеточной теплоемкости кристаллов имеет не только практическое значение, но также представляет большой научный интерес, поскольку дает информацию о тепловом движении частиц кристалла, их взаимодействии и строении кристаллической решетки.

Основная модель, используемая для описания теплового движения кристаллической решетки – **гармонический осциллятор**. Число независимых гармонических осцилляторов, участвующих в тепловом движении, равно полному числу степеней свободы всех частиц, образующих кристалл, т.е.  $3N$ , где  $N$  - полное число частиц. Каждая частица здесь рассматривается как материальная точка, имеющая только 3 поступательных степени свободы.

В простейшем подходе частицы, расположенные в узлах кристаллической решетки, совершают независимые локальные гармонические колебания. Взаимодействие между соседними частицами часто описывают с помощью **потенциала Ленарда – Джонса**

$$U(r) = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6}, \quad (3.1)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  - положительные постоянные,  $r$  - расстояние между частицами. Величина  $U(r)$  принимает минимальное значение

$$U_{min} = -\frac{C_2^2}{4C_1}, \quad (3.2)$$

когда расстояние между частицами

$$r = r_{min} = \sqrt[6]{2 \frac{C_1}{C_2}} . \quad (3.3)$$

График зависимости  $U$  от  $r$  приведен на рис. 3.1. Если расстояние между частицами  $r < r_{min}$ , между ними действуют силы отталкивания, а при  $r > r_{min}$  – силы притяжения. Пространственный период кристаллической решетки определяется величиной  $r_{min}$ , где потенциальная энергия взаимодействия частиц имеет минимальное значение (5.2). Сам процесс кристаллизации связан с переходом равновесной системы взаимодействующих частиц в состояние с минимальной потенциальной энергией.

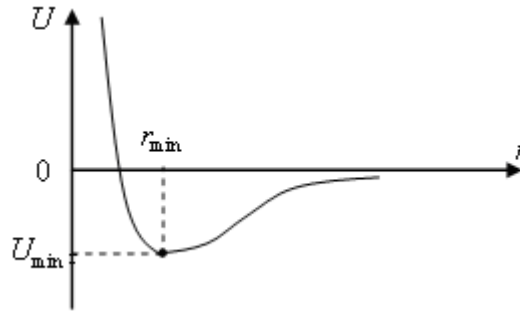


Рис. 3.1

В отсутствие теплового движения, когда температура  $T=0$ , согласно законам классической физики частицы должны занимать фиксированные положения равновесия, где их потенциальная энергия минимальна. Если температура кристалла  $T>0$  и не очень велика, частицы совершают тепловое движение в виде гармонических колебаний в малой окрестности своих равновесных положений. Движение каждой частицы может быть разложено на три независимых гармонических колебания, совершаемых по трем взаимно перпендикулярным пространственным направлениям, поэтому в линейном приближении с каждой частицей можно связать три независимых одномерных гармонических осциллятора.

Полная энергия теплового движения кристаллической решетки из  $N$  частиц записывается в виде суммы энергий всех гармонических осцилляторов

$$E(T) = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i(T) , \quad (3.4)$$

где  $\varepsilon_i(T)$  - энергия теплового движения  $i$ -го одномерного гармонического осциллятора. В зависимости от выбора величины  $\varepsilon(T)$  и ансамбля гармонических осцилляторов существуют три различных теории решеточной теплоемкости кристаллов.

В классической статической физике, где справедливы **распределения Максвелла и Больцмана**, средняя тепловая энергия одномерного гармонического осциллятора не зависит ни от его массы, ни от его частоты собственных колебаний и описывается формулой

$$\varepsilon(T) = kT , \quad (3.5)$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура.

Тепловая энергия 1 моля вещества

$$E_{\mu}(T) = 3N_A \varepsilon(T) = 3N_A kT = 3RT , \quad (3.6)$$

где  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  1/моль - число Авогадро,  $R = kN_A = 8,31$  Дж/моль·К - универсальная газовая постоянная. Отсюда находим, что **молярная теплоемкость** кристалла при постоянном объеме

$$C_{\mu V} = \frac{dE_{\mu}}{dT} = 3R \quad (3.7)$$

не зависит от температуры и имеет одинаковую величину для всех кристаллов. Эта формула была получена П. Дюлонгом и А. Пти в 1819г. в результате экспериментального изучения теплоемкости кристаллов и получила название **закона Дюлонга и Пти** для решеточной теплоемкости кристаллов.

Более тщательные и обширные экспериментальные исследования теплоемкости кристаллов в широком диапазоне температур показали, что типичная зависимость  $C_{\mu V}$  от температуры описывается графиком, показанным на рис.3.2. Согласно экспериментальным данным закон Дюлонга и Пти выполняется лишь в области достаточно высоких температур  $T > T_{\text{хар}}$ ,  $T_{\text{хар}}$  - характерная температура, зависящая от природы кристалла и меняющаяся в широких пределах (для свинца  $T_{\text{хар}} \sim 300\text{K}$ , для алмаза  $T_{\text{хар}} \sim 3000\text{K}$ ). В области низких температур в соответствии с **теоремой Нернста**  $C_{\mu V} \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ . Таким образом, классическая теория решеточной теплоемкости кристаллов не пригодна в области температур  $T < T_{\text{хар}}$ .

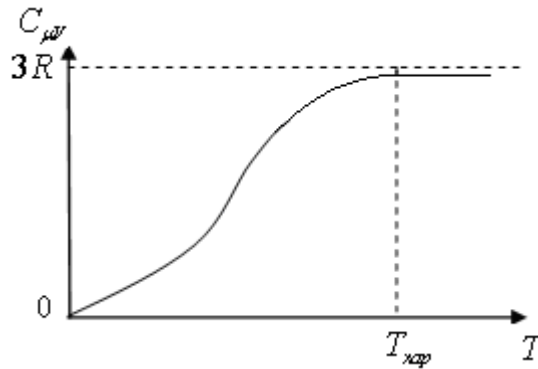


Рис. 3.2

В квантовой теории А.Эйнштейна (1907г.) для средней энергии теплового движения одномерного гармонического осциллятора используется формула, полученная в квантовой механике на основе его дискретного и эквидистантного энергетического спектра,

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \quad (3.8)$$

где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·с - постоянная Планка,  $\omega$  - частота собственных колебаний осциллятора. Здесь не учитывается энергия нулевых колебаний в основном состоянии гармонического осциллятора.

В своих расчетах А.Эйнштейн принял частоты собственных колебаний всех гармонических осцилляторов одинаковыми:

$$\omega_1 = \omega_2 = \dots = \omega_i = \dots = \omega_{3N} = \omega_o,$$

поэтому тепловая энергия 1 моля вещества описывается формулой

$$E_{\mu}(\omega_o, T) = 3N_A \varepsilon(\omega_o, T) = 3N_A \frac{\hbar\omega_o}{e^{\frac{\hbar\omega_o}{kT}} - 1}, \quad (3.9)$$

а молярная теплоемкость при постоянном объеме принимает вид:

$$C_{\mu V} = \frac{dE_{\mu}(\omega_o, T)}{dT} = \left( \frac{\hbar\omega_o / kT}{e^{\frac{\hbar\omega_o}{kT}} - 1} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega_o}{kT}} \cdot 3R. \quad (3.10)$$

Из выражения (5.10) следует, что в области высоких температур, где

$$T \ll T_{\text{хар}} = \frac{\hbar \omega_0}{k}, \quad (3.11)$$

выполняется **принцип соответствия** и справедлив закон Дюлонга и Пти, т.е.  $C_{\mu V} \approx 3R$ .

В области низких температур, где

$$T \ll T_{\text{хар}},$$

в полном соответствии с теоремой Нернста теплоемкость

$$C_{\mu V} \approx \left( \frac{\hbar \omega_0}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar \omega_0}{kT}} \cdot 3R \rightarrow 0, \quad (3.12)$$

если  $T \rightarrow 0$ .

Теория Эйнштейна содержит свободный параметр  $\omega_0$ , который выбирается для каждого кристалла таким образом, чтобы величина его характерной температуры  $T_{\text{хар}}$  в наибольшей степени соответствовала результатам опыта в области высоких температур.

#### Лекция 4. Колебания кристаллической решетки

1. Теория Дебая. Нормальные колебания. Частота и температура Дебая.
2. Тепловое расширение кристаллов.

Точные количественные измерения решеточной теплоемкости кристаллов при  $T \rightarrow 0$  показали, что величина теплоемкости стремится к нулю по степенному закону как  $T^3$ , а не по экспоненциальному закону, который следует из теории Эйнштейна. Это противоречие теории Эйнштейна было устранено в более точной теории Дебая.

П. Дебай (1912г.) учел взаимодействие соседних гармонических осцилляторов. При некоторых допущениях относительно характера этого взаимодействия (линейность сил взаимодействия) с помощью преобразования координат частиц кристаллической решетки можно перейти к другой совокупности гармонических осцилляторов, которые не взаимодействуют между собой и описывают **коллективное согласованное движение** сразу всех частиц кристалла. Новые координаты, представляющие линейные комбинации координат всех частиц кристалла, называются **нормальными координатами**, а соответствующие колебания – **нормальными колебаниями**.

Нормальные гармонические осцилляторы характеризуются разными частотами  $\Omega_i$  собственных колебаний и в отличие от локальных гармонических осцилляторов не взаимодействуют между собой. В теории П.Дебая тепловая энергия 1 моля вещества записывается следующий образом:

$$E_{\mu}(T) = \frac{N_A}{N} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \Omega_i}{e^{\frac{\hbar \Omega_i}{kT}} - 1}. \quad (4.1)$$

Здесь суммирование ведется по всем частотам  $\Omega_i$  нормальных колебаний, число которых по-прежнему равно полному числу степеней свободы кристалла.

Если объем кристалла достаточно большой и  $|\Omega_{i+1} - \Omega_i|/\Omega_i \ll 1$ ,  $i = 1, 2, \dots, 3N$ , от суммирования можно перейти к интегрированию по частоте и выражение (4.1) принимает вид:

$$E_{\mu}(T) = \frac{N_A}{N} \int_{\Omega_{\min}}^{\Omega_{\max}} \frac{\hbar \Omega}{e^{\frac{\hbar \Omega}{kT}} - 1} Z(\Omega) d\Omega, \quad (4.2)$$

где

$$Z(\Omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\Omega^2}{v_{cp}^3} V \quad (4.3)$$

- **спектральная плотность нормальных колебаний**, т.е. число нормальных колебаний в единичном интервале частот с центром на частоте  $\Omega$ ,

$$\frac{1}{v_{cp}^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_{||}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3} \right), \quad (4.4)$$

где  $v_{||}$  и  $v_{\perp}$  - скорость соответственно продольной и поперечной звуковой волны в кристалле.

В (4.3) минимальную частоту  $\Omega_{min} \sim v_{cp}/L$ , где  $L$  - линейный размер кристалла, можно положить равной нулю. Максимальная частота  $\Omega_{max}$  определяется из условия нормировки спектральной плотности нормальных колебаний на полное число нормальных колебаний

$$3N = \int_0^{\Omega_{max}} Z(\Omega) d\Omega = \frac{\Omega_{max}^3}{2\pi^2 v_{cp}^3} N d^3, \quad (4.5)$$

где объем кристалла  $M = Nd^3$  и  $d$  - пространственный период кристаллической решетки (линейный размер элементарной ячейки). Отсюда находим, что максимальная частота нормальных колебаний кристаллической решетки

$$\Omega_{max} = \sqrt[3]{6\pi^2} \frac{v_{cp}}{d}. \quad (4.6)$$

Соответственно минимальная длина волны для гиперзвука (звуковые волны с максимальными частотами)

$$\lambda_{min} = 2\pi \frac{v_{cp}}{\Omega_{max}} = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} d \sim d. \quad (4.7)$$

Подставляя спектральную плотность (4.3) нормальных колебаний в (4.5), с учетом (4.6) получим

$$E_{\mu}(T) = \frac{N_A}{N} \int_0^{\Omega_{max}} \frac{\hbar\Omega}{e^{\frac{\hbar\Omega}{kT}} - 1} \frac{3\Omega^2}{2\pi^2 v_{cp}^3} V d\Omega = \frac{3}{2\pi^2} \frac{(kT)^4 d^3 N_A}{\hbar^3 v_{cp}^3} \int_0^{\hbar\Omega_{max}/kT} \frac{u^3 du}{e^u - 1}. \quad (4.8)$$

Для высоких температур, где

$$\frac{\hbar\Omega_{max}}{kT} \ll 1 \text{ и } e^u \approx 1 + u, \quad |u| \ll 1,$$

тепловая энергия 1 моля частиц кристаллической решетки

$$E_{\mu}(T) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{(kT)^4 d^3 N_A}{\hbar^3 v_{cp}^3} \int_0^{\hbar\Omega_{max}/kT} u^2 du = 3RT \quad (4.9)$$

и мы снова приходим к закону Дюлонга и Пти. Таким образом, в обеих квантовых теориях решеточной теплоемкости для области высоких температур выполняется принцип соответствия, т.е. квантовые формулы для решеточной теплоемкости переходят в классическую формулу (3.6).

В области низких температур, где

$$\frac{\hbar\Omega_{max}}{kT} \gg 1 \text{ и } \int_0^{\hbar\Omega_{max}/kT} \frac{u^3 du}{e^u - 1} \approx \int_0^{\infty} \frac{u^3 du}{e^u - 1} = \frac{\pi^4}{15},$$

из (5.20) находим, что

$$E_{\mu}(T) = \frac{3\pi^4}{5} \frac{RT^4}{\theta_D^3} \quad (4.10)$$

и

$$C_{\mu V} = \frac{12\pi^4}{5} \frac{RT^3}{\theta_D^3}. \quad (4.11)$$

Здесь

$$\theta_D = \frac{\hbar\Omega_{max}}{k} \quad (4.12)$$

- **температура Дебая**, а максимальная частота  $\Omega_{max}$  называется **частотой Дебая**. В области температур, меньших дебаевской, для описания тепловых нормальных колебаний кристалла необходимо использовать квантовую теорию, которая дает правильную температурную зависимость теплоемкости (5.23). Отметим, что температура Дебая для разных кристаллов меняется в широких пределах: *Pb*-94К, *Cu*-339К, *C*(алмаз)-1850К.

Дальнейшее развитие теории решеточной теплоемкости кристаллов связано с уточнением спектральной плотности и частотного спектра нормальных колебаний, учетом дискретности кристалла, а также дефектов кристаллической решетки и формы кристалла.

Для металлов кроме решеточной теплоемкости необходимо также учитывать **теплоемкость свободных электронов**, которая уменьшается с температурой по линейному закону и становится сравнимой по величине с решеточной теплоемкостью при  $T < 10\text{К}$ . Разная температурная зависимость решеточной и электронной теплоемкостей позволяет экспериментально разделить вклады в полную теплоемкость кристалла теплоемкостей кристаллической решетки и свободных электронов.

Тепловое расширение кристаллов объясняется **ангармоничностью** колебаний кристаллической решетки, т.е. их отклонениями от закона гармонических колебаний. На рис.4.1 показана зависимость разности потенциальной энергии  $U$  и ее минимальной величины  $U_{min}$  от смещения  $x - x_{min}$  частицы относительно ее равновесного положения  $x_{min}$  для случая взаимодействия двух соседних частиц в узлах кристаллической решетки. Согласно этой зависимости гармонические колебания возможны только в малой окрестности положения равновесия, где  $U - U_{min} \sim (x - x_{min})^2$ . Вне этой окрестности зависимость

$$U - U_{min} = f(x - x_{min})$$

становится асимметричной относительно точки  $x = x_{min}$  и соответствует модели **ангармонического осциллятора**.

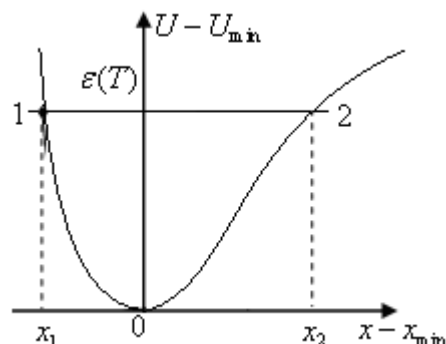


Рис.4.1

Область теплового движения частицы с тепловой энергией  $\varepsilon(T)$  есть  $x_1 < x < x_2$ . При этом среднее положение частицы

$$\langle x \rangle = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

смещено относительно  $x - x_{min} = 0$  в сторону той области  $x$ , где потенциал взаимодействия  $U$  увеличивается с расстоянием  $x$  более медленно.

С ростом температуры величина  $\varepsilon(T)$  увеличивается, что приводит к еще большему смещению частицы в сторону области более медленного роста потенциала взаимодействия. Иными словами, среднее положение частицы  $\langle x \rangle$  зависит от  $T$ , причем расстояние между частицами растет с увеличением  $T$ , что и обуславливает тепловое расширение кристаллов. Интересно, что линейный коэффициент расширения

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right),$$

удельная решеточная теплоемкость при постоянном объеме  $C_{mV}$  и модуль всестороннего сжатия  $K$  связаны между собой соотношением

$$\frac{\alpha_l \cdot K}{C_{mV}} = \frac{1}{3} \gamma_G,$$

где  $\gamma_G$  - постоянная величина для данного кристалла, называемая **коэффициентом Грюнрайзена**.

Согласно законам квантовой физики при  $T=0\text{K}$  частицы, образующие кристаллическую решетку, продолжают совершать квантовое движение в виде так называемых нулевых колебаний. Амплитуда нулевых колебаний, имеющих энергию  $\hbar\omega/2$ , где  $\omega$  - частота колебаний, обычно много меньше расстояния между соседними атомами. Только в жидком гелии амплитуда нулевых колебаний превышает это расстояние, поэтому при атмосферном давлении жидкий гелий не замерзает даже при  $T=0\text{K}$ . Для превращения жидкого гелия в твердое состояние его необходимо сжать, приложив давление  $\geq 2,6 \cdot 10^6$  Па.

## Лекция 5. Модель свободных электронов металла

1. Классическая теория электронного газа Друде.
2. Закон Видемана-Франца.
3. Квантовая теория металлов Зоммерфельда. Энергетический спектр. Плотность состояний свободных электронов.
4. Распределение Ферми-Дирака. Свойства свободных электронов при абсолютном нуле температуры. Энергия и поверхность Ферми. Ограниченность модели идеального газа свободных электронов металла.

Одним из эффективных методов анализа свойств сложной системы заключается в ее разделении на несколько более простых подсистем, где каждая подсистема описывается с помощью собственной модели и отвечает за определенные свойства всей системы. В случае твердого тела такими подсистемами являются кристаллическая решетка, магнитные моменты электронов и атомных ядер, коллективизированные валентные электроны, отвечающие соответственно за механические, магнитные и электрические свойства кристалла.

Модель **свободных электронов** для описания электрических и тепловых свойств металла была предложена П. Друде в 1900г. через 3 года после экспериментального

открытия электрона Дж. Дж. Томсоном в 1897г. В качестве свободных коллективизированных электронов, способных перемещаться по всему объему металла, рассматриваются валентные электроны атомов, образующих кристалл. Появление свободных электронов обусловлено взаимодействием внешних электронных оболочек соседних атомов кристаллической решетки, благодаря которому валентные электроны могут покинуть свои атомы и образовать единый коллектив обобществленных всеми ионами кристаллической решетки свободных электронов.

В своей теории П. Друде использовал результаты, полученные для идеального газа частиц, с учетом того, что идеальный газ свободных электронов находится в кристаллической решетке металла. Ионы этой решетки благодаря кулоновскому взаимодействию удерживают свободные электроны внутри металла. С другой стороны, кулоновское взаимодействие свободных электронов с ионами кристаллической решетки стабилизирует эту решетку путем компенсации взаимного отталкивания положительных ионов решетки, создавая металлический тип связи.

В своем движении свободные электроны сталкиваются с ионами кристаллической решетки и обмениваются с ними импульсом и кинетической энергией. Эти столкновения обеспечивают **тепловое равновесие между подсистемой свободных электронов и решеткой**, поэтому в случае теплового равновесия металла следует считать, что электронная температура  $T_e$  равна решеточной  $T_p$ , т.е.  $T_e = T_p = T$ , где  $T$  - температура металла.

Необходимо отметить, что модель идеального газа свободных электронов применима только тогда, когда средняя энергия кулоновского взаимодействия свободных электронов, приходящаяся на один электрон, много меньше средней кинетической энергии поступательного движения электрона. В классической теории электронного газа металла это условие не выполняется, тем не менее в подходе П. Друде используется именно модель идеального газа, поскольку она правильно описывает некоторые опытные факты. Только квантовая теория металлов позволяет в определенной степени обосновать справедливость применения модели идеального газа.

Вычисление на основе модели свободных электронов **электропроводности и коэффициента теплопроводности** металлов требует конкретизации характера столкновений электронов с ионами кристаллической решетки. П. Друде сделал следующие допущения:

- 1) между столкновениями с ионами электроны движутся согласно законам классической механики;
- 2) в каждом столкновении электрон теряет всю кинетическую энергию направленного (дрейфового) движения, приобретенную в результате действия внешней силы (кинетическая энергия теплового движения при учете большого числа столкновений в среднем сохраняется неизменной благодаря равенству температур  $T_e = T_p$ );
- 3) электрон сталкивается с каждым ионом кристаллической решетки, который встречается на траектории его движения, поэтому среднее время между двумя последовательными столкновениями  $\tau = d/v_T$ , где  $d$  – расстояние между соседними ионами (период кристаллической решетки),  $v_T = \sqrt{2kT/m}$  – средняя скорость теплового движения электрона,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К - постоянная Больцмана,  $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг – масса электрона.

На основе сделанных допущений была выведена следующая формула для электропроводности  $\sigma$  металла

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot n \cdot \tau}{m}, \quad (5.1)$$

где  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд электрона,  $n$  – концентрация свободных электронов (число свободных электронов в единице объема). Для хороших металлов  $n \sim 10^{28} - 10^{29}$  1/м<sup>3</sup>.



Если в (5.1) подставить соответствующие значения этих параметров, легко получить, что для хороших металлов  $\sigma = 10^7$  1/Ом·м, что соответствует опытным данным для металлов при комнатной температуре.

Формула (5.1) может быть получена следующим образом. Во внешнем электростатическом поле  $\vec{\mathcal{E}} = (\mathcal{E}, 0, 0)$  функция распределения свободных электронов по скоростям отличается от максвелловской и имеет вид

$$f = ce^{-\left(\frac{mv^2}{2kT} + \frac{e\mathcal{E}\tau v_x}{kT}\right)},$$

где  $c$  – нормировочная постоянная,  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ ,  $T$  – температура электронов,  $\tau$  – время свободного пробега электронов, в течение которого они приобретают дополнительную энергию за счет взаимодействия с внешним полем.

Данная функция распределения соответствует направленному движению электронов с плотностью тока

$$j_x = en \iiint_{-\infty}^{\infty} f(v) v_x dv_x dv_y dv_z = \frac{e^2 n \tau}{m} \mathcal{E} = \sigma \mathcal{E},$$

где  $n$  – концентрация свободных электронов,  $\tau$  – среднее время свободного пробега электронов и

$$\sigma = \frac{e^2 n \cdot \tau}{m}$$

– электропроводность газа свободных электронов.

Среднее время  $\tau$  свободного пробега электронов зависит от процессов рассеяния электронов на тепловых колебаниях кристаллической решетки, примесях и дефектах кристалла. Столкновения электронов друг с другом, а также с неподвижными ионами в узлах кристаллической решетки на электропроводность не влияют.

Для коэффициента теплопроводности  $\chi_T$  газа свободных электронов П.Друде использовал выражение, полученное в кинетической теории идеального газа,

$$\chi_T = \frac{3}{2} \cdot \frac{k^2 \cdot n \cdot \tau}{m} T. \quad (5.2)$$

Из (6.1) и (6.2) следует соотношение

$$\frac{\chi_T}{\sigma \cdot T} = \frac{3}{2} \cdot \frac{k^2}{e^2}, \quad (5.3)$$

выражающее **закон Видемана-Франца**, полученный экспериментально для металлов в 1853г. Данное соотношение является универсальным и справедливым для всех металлов, поскольку в правую часть соотношения (5.3) входят только фундаментальные физические постоянные  $k$  и  $e$ .

Согласно **классической теории теплоемкости газов** молярная теплоемкость при постоянном объеме для свободных электронов

$$C_{\mu V} = \frac{3}{2} \cdot R, \quad (5.4)$$

где  $R = 8,31$  Дж/К – универсальная газовая постоянная, не зависит от температуры и имеет одинаковую величину для всех металлов. Экспериментальные исследования показали, что  $C_{\mu V}$  линейно зависит от температуры, причем при комнатной температуре величина  $C_{\mu V}$  примерно в 100 раз оказалась меньше теоретического значения (5.4).

Возникшие противоречия в классической теории теплоемкости электронного газа металлов удалось устранить в **квантовой теории металлов**, разработанной А.Зоммерфельдом в 1927-28гг., где была сохранена модель свободных электронов, но движение электронов описывалось законами квантовой механики.

В **одночастичном приближении** задача нахождения стационарных состояний всего коллектива свободных электронов сначала решается только для одного электрона, находящегося в суммарном электрическом поле всех ионов кристаллической решетки и всех свободных электронов, исключая данный электрон. Однако решить соответствующее уравнение Шредингера практически невозможно в силу его сложности.

Для преодоления этих трудностей используется специальный прием, который заключается в учете только наиболее существенных свойств взаимодействия электрона с суммарным электрическим полем при помощи граничных условий для волновой функции электрона. Один из основных результатов взаимодействия электрона с суммарным электрическим полем заключается в том, что электрон движется в ограниченной области пространства, которая определяется размерами металла.

Этот результат нашел свое выражение в виде модели движения электрона в бесконечно глубокой потенциальной яме, имеющей для простоты прямоугольную форму. В одномерном случае соответствующее распределение потенциала  $U$  имеет вид, показанный на рисунке 5.1. Внутри потенциальной ямы  $0 < x < L$  потенциал  $U=0$  и частица обладает только кинетической энергией. За пределами потенциальной ямы  $x < 0$  и  $x > L$  потенциальная энергия бесконечно велика, поэтому вероятность обнаружения частицы в этих областях

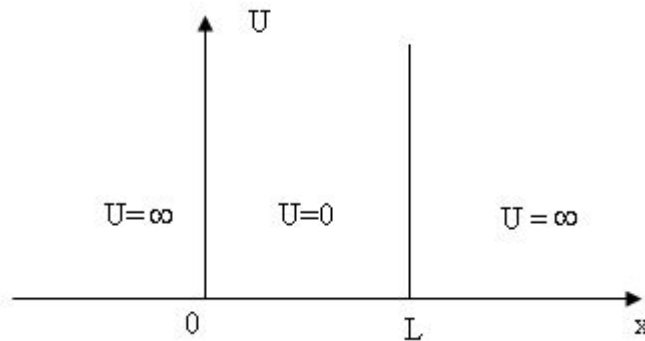


Рис. 5.1

равна нулю. Следовательно, граничные условия для волновой функции  $\psi$  частицы принимают вид:  $\psi \equiv 0$ , если  $x \leq 0$  или  $x \geq L$ .

Решение стационарного уравнения Шредингера для трехмерной бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямы с линейными размерами  $L_1, L_2, L_3$  дает дискретный энергетический спектр единичного электрона в виде

$$\varepsilon_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right), \quad (5.5)$$

где  $n_1, n_2$  и  $n_3 = 1, 2, 3, \dots$  – квантовые числа,  $\hbar = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка,  $\hbar = h / 2\pi$ .

Если линейные размеры металла достаточно большие, то энергетический спектр (6.5) можно считать непрерывным и совпадающим с энергетическим спектром свободного электрона в неограниченной области

$$\varepsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (5.6)$$

где  $\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$  – импульс электрона,  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число,  $\lambda$  – **длина волны де Бройля**.

Квантовый характер движения электрона проявляется в том, что оно характеризуется определенной энергетической плотностью стационарных состояний

$$Z(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \cdot \hbar^3} \cdot \sqrt{\varepsilon}, \quad (5.7)$$

которая дает число стационарных состояний электрона, приходящихся на единичный интервал  $\Delta\varepsilon$  энергии с центром в точке  $\varepsilon$  при рассмотрении единичного объема пространства. Формула (6.7) имеет асимптотический характер, когда объем металла очень большой и величина  $Z(\varepsilon)$  практически не зависит от формы кристалла и граничных условий для волновой функции на поверхности кристалла.

Теперь необходимо задать распределение электронов по энергетическим уровням стационарных состояний. Поскольку электроны имеют спин  $s = 1/2$  и относятся к **фермионам**, они подчиняются **статистике Ферми – Дирака** и для них справедлив **запрет Паули**: в одном квантовом состоянии может находиться не более 1 электрона. В нашем случае энергия стационарных состояний электрона не зависит от ориентации его спина, поэтому они являются вырожденными. В результате одно стационарное состояние могут занимать 2 электрона с противоположно ориентированными спинами. Это обстоятельство учтено в (5.7).

Если свободные электроны находятся в состоянии теплового равновесия при температуре  $T$ , то необходимо знать среднее число электронов  $\langle n(\varepsilon_i, T) \rangle$ , находящихся в квантовом состоянии с энергией  $\varepsilon_i$ . Искомое среднее число электронов определяется **распределением Ферми – Дирака**  $f(\varepsilon_i, T, \mu)$

$$0 \leq \langle n(\varepsilon_i, T) \rangle = f(\varepsilon_i, T, \mu) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1} \leq 1 . \quad (5.8)$$

Здесь  $\mu$  - **химический потенциал** системы частиц, который находится из условий нормировки:

$$\sum_i \langle n(\varepsilon_i, T) \rangle = N , \quad (5.9)$$

где  $N$  – полное число фермионов в системе, суммирование ведется по всем стационарным состояниям.

Рассмотрим основное состояние свободных электронов при абсолютном нуле температуры  $T=0\text{K}$ , когда энергия системы минимальна. В этом случае распределение Ферми – Дирака имеет прямоугольную форму, как показано на рис.5.2.

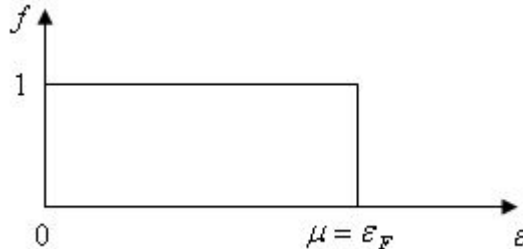


Рис. 5.2

Максимальная энергия свободных электронов металла при  $T=0\text{K}$   $\varepsilon_{\max} = \mu = \varepsilon_F$  называется **энергией Ферми**, а ее величина находится с помощью условия нормировки при заданной концентрации электронов  $n$

$$\int_0^{\varepsilon_F} Z(\varepsilon) d\varepsilon = n , \quad (5.10)$$

откуда

$$\varepsilon_F = \sqrt[3]{\frac{9\pi^4}{8} n^2 \frac{\hbar^2}{m}} . \quad (5.11)$$

Другие характеристики газа свободных электронов при  $T=0\text{K}$  выражаются через энергию Ферми:

1) плотность энергии

$$E = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon Z(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{5} \varepsilon_F \cdot n, \quad (5.12)$$

2) средняя энергия одного электрона

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{n} = \frac{3}{5} \varepsilon_F, \quad (5.13)$$

3) средняя скорость движения электрона

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2\langle \varepsilon \rangle}{m}} = \sqrt{\frac{4\varepsilon_F}{5m}} \sim \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}} = v_F, \quad (5.14)$$

4) давление электронного газа

$$p = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{5} n \varepsilon_F, \quad (5.15)$$

В формулах (5.11) – (5.15) единственной индивидуальной характеристикой металла является концентрация  $n$  свободных электронов.

Типичные значения этих величин (если принять  $n = 10^{29} \text{ 1/м}^3$ ) следующие:

$$\varepsilon_F \sim 1 \text{ эВ}, \quad E \sim 10^{10} \text{ Дж}, \quad \langle \varepsilon \rangle \approx \varepsilon_F, \quad \langle v \rangle \approx v_F = 10^6 \text{ м/с}, \quad p \approx 10^{10} \text{ Па}.$$

Таким образом, даже при абсолютном нуле температуры средняя скорость движения свободных электронов металла примерно на 3 порядка превышает скорость звука в металле ( $V_{\text{зв.}} \approx 10^3 \text{ м/с}$ ), а давление газа свободных электронов на 5 порядков превышает атмосферное. В формулах Друде (5.1) и (5.2) использовалась средняя скорость теплового движения электронов, которая при комнатной температуре  $T = 300 \text{ К}$  на порядок меньше величины фермиевской скорости  $v_F$ . Кроме того, необходимо отметить, что именно большая величина  $\varepsilon_F$  позволяет в определенном смысле пренебречь энергией кулоновского взаимодействия электронов и использовать модель свободного электронного газа.

Важной характеристикой свободных электронов металла является **поверхность Ферми**, определяемая для  $T=0\text{К}$ . Эта поверхность расположена в пространстве импульсов, где вдоль осей декартовой системы координат откладываются проекции импульсов  $p_x, p_y, p_z$  свободных электронов. Изоэнергетическая поверхность (поверхность постоянной энергии)

$$\varepsilon(\vec{p}) = \text{const} = \varepsilon_F, \quad (5.16)$$

отделяющая в пространстве импульсов состояния, занятые электронами, от незанятых, называется поверхностью Ферми. В рассмотренном выше случае поверхность Ферми для  $T=0\text{К}$  есть сферическая поверхность радиусом  $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$  с центром в точке  $p_x = p_y = p_z = 0$ . Величина  $p_F$  называется **импульсом Ферми**.

В общем случае геометрические свойства поверхности Ферми зависят от специфики взаимодействия свободных электронов с ионами кристаллической решетки и могут быть очень сложными. Для определения геометрии поверхности Ферми используются, главным образом, магнитные эффекты, связанные с взаимодействием свободных электронов вблизи этой поверхности с внешним магнитным полем. Получаемые таким способом геометрические образы позволяют сделать результаты электронной теории металлов более наглядными по сравнению с формулами.

При  $T>0\text{К}$  появляются свободные электроны за пределами поверхности Ферми, соответствующей  $T=0\text{К}$ , и имеющие энергию  $\varepsilon > \varepsilon_F$ . В тепловых процессах основную роль играют свободные электроны с энергиями  $\varepsilon_F - kT \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F + kT$ . На рис. 5.3 приведен график распределения

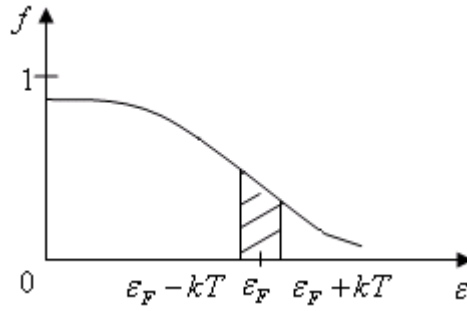


Рис. 5.3

Ферми-Дирака для случая  $T > 0\text{K}$ , на котором штриховкой отмечена область энергий тех свободных электронов, которые играют главную роль в тепловых процессах.

**Квантовые расчеты дают следующие выражения для электропроводности:**

$$\sigma = \frac{2e^2}{3(2\pi\hbar)^3} S_F < \ell_p > \quad (5.17)$$

и коэффициента теплопроводности

$$\chi_T = \frac{2\pi^2 k^2}{9(2\pi\hbar)^3} T S_F < \ell_\varepsilon > \quad (5.18)$$

свободных электронов металла. Здесь  $S_F$  – площадь поверхности Ферми,  $< \ell_p >$  и  $< \ell_\varepsilon >$  – средняя длина свободного пробега электрона, определяемая релаксацией импульса и энергии соответственно.

Из (5.17) и (5.18) следует уточненный закон Видемана – Франца

$$\frac{\chi_T}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2} \frac{< \ell_\varepsilon >}{< \ell_p >} \approx \frac{\pi^2 k^2}{3e^2}. \quad (5.19)$$

Здесь величина, стоящая в правой части соотношения, отличается от соответствующей величины в правой части классического соотношения (5.3) численным множителем порядка 2.19, который обеспечивает лучшее согласие с опытом.

Согласно квантовой теории молярная теплоемкость свободных электронов при постоянном объеме равна

$$C_{\mu\nu} = \left( \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{\varepsilon_F} \right) \frac{3}{2} R \quad (5.20)$$

и отличается от классической величины (5.4) наличием малого множителя, стоящего в круглых скобках, если температура не очень большая. Этот множитель правильно описывает температурную зависимость теплоемкости, а также согласует расчетные и экспериментальные значения теплоемкости в области температур  $T \ll \langle \varepsilon \rangle / k = T_g$ . Здесь  $T_g$  – **температура вырождения электронного газа**. При  $T < T_g$  свойства свободных электронов описывают квантовые законы, при  $T \gg T_g$  – классические. Для хороших металлов  $T_g > 10^4\text{K}$  и превышает их температуру плавления.

Физический смысл малого множителя  $kT / \varepsilon_F$  в (6.20) выражает тот факт, что в тепловом движении участвуют, и соответственно, дают вклад в теплоемкость не все свободные электроны металла, а только их относительно небольшая часть с энергиями в интервале  $\varepsilon_F - kT \leq \varepsilon \leq \varepsilon_F + kT$ . Здесь  $T < T_g$ , поскольку в области справедливости классической теории  $T \gg T_g$  в тепловом движении участвуют практически все свободные электроны.

Величина электронной теплоемкости линейно зависит от температуры, поэтому в области достаточно низких температур  $T < 10\text{K}$  электронная теплоемкость свободных электронов дает основной вклад в полную теплоемкость металлов. Напомним, что решеточная теплоемкость в области низких температур убывает значительно быстрее (как  $T^3$ ).

Квантовая теория металлов А. Зоммерфельда не смогла объяснить, почему одни кристаллы являются проводниками, а другие – диэлектриками или полупроводниками. Кроме того, в ней используется единственная индивидуальная характеристика металла – концентрация свободных электронов, что не позволяет описать многие специфические свойства разных металлов. В более точной квантовой теории металлов необходимо отказаться от модели свободных электронов, движущихся в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме, и корректно учесть взаимодействие обобществленных валентных электронов с периодическим внутрикристаллическим электрическим полем. Необходимость учета периодичности внутрикристаллического поля обусловлена тем, что характерная длина квантового движения электрона – его **длина волны де Бройля** сравнима с пространственным периодом кристаллической решетки. Только более точная и полная квантовая теория позволила объяснить, почему электропроводность разных кристаллов может отличаться на 22 порядка.

## Лекция 6. Зонная теория кристаллов

1. Волновая функция электрона в кристалле. Теоремы Блоха и Крамерса. Квазиимпульс электрона.
2. Приближения слабой и сильной связи. Образование энергетических зон.
3. Заполнение энергетических зон электронами. Разделение кристаллов на проводники, диэлектрики и полупроводники.
4. Уравнение движения электрона проводимости в электрическом поле. Эффективная масса электрона.

Одной из центральных проблем в физике твердого тела является анализ влияния кристаллической решетки на поведение электронов. Будем предполагать, что кристаллическая решетка идеальная, не имеющая дефектов и примесей, а все частицы, образующие решетку, занимают строго определенные положения в пространстве и не участвуют в тепловом движении. Размеры кристалла считаются бесконечными. Нас интересуют, главным образом, валентные электроны на внешней электронной оболочке атома, поскольку характеристики электронов на внутренних электронных оболочках при образовании кристалла практически не меняются.

В **одночастичном приближении** сначала находится энергетический спектр одного электрона кристалла, а затем определяется распределение по полученным энергетическим уровням всего коллектива электронов. Согласно законам квантовой механики волновая функция  $\psi(\vec{r}, t)$ , описывающая стационарное состояние электрона с энергией  $\epsilon$ , имеет вид

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-i\frac{\epsilon t}{\hbar}}, \quad (6.1)$$

где координатная часть  $\varphi(\vec{r})$  удовлетворяет **стационарному уравнению Шредингера**

$$\epsilon\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) + U(\vec{r})\varphi. \quad (6.2)$$

Здесь  $U(\vec{r})$  – потенциальная энергия электрона в полном внутрикристаллическом электрическом поле, созданном как ионами кристаллической решетки, так и всеми остальными электронами.

В силу периодичности кристаллической решетки величина  $U(\vec{r})$  является периодической функцией координат:

$$U(\vec{r} + \vec{l}_{n_1 n_2 n_3}) = U(\vec{r}) , \quad (6.3)$$

где  $\vec{l}_{n_1 n_2 n_3} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$  – вектор трансляции кристаллической решетки,  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  – базисные векторы элементарной ячейки кристалла,  $n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Величины  $a$ ,  $b$  и  $c$  определяют пространственные периоды кристаллической решетки в направлениях, задаваемых соответствующими векторами.

Из уравнения (6.2) и периодичности  $U(\vec{r})$  следует **теорема Блоха (1928г.)**, согласно которой координатная часть волновой функции имеет следующую структуру:

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (6.4)$$

где функция  $u_{\vec{k}}$  обладает такой же пространственной периодичностью, что и потенциальная энергия (6.3)

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}_{n_1 n_2 n_3}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) .$$

Вектор  $\vec{k}$  называется квазиволновым и определяет **квазиимпульс** электрона

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} . \quad (6.5)$$

Благодаря взаимодействию с кристаллической решеткой электрон в кристалле не может считаться свободной частицей, а полный импульс системы электронов не сохраняется постоянным. Закон сохранения импульса выполняется для полной системы электронов и кристаллической решетки.

Квазиимпульс электрона в кристалле определен с точностью до вектора обратной решетки  $\vec{g}$

$$\vec{g} = n_1 \vec{a}_0 + n_2 \vec{b}_0 + n_3 \vec{c}_0 , \quad (6.6)$$

где

$$\vec{a}_0 = 2\pi \frac{[\vec{b}\vec{c}]}{V_{\text{э.я.}}}, \quad \vec{b}_0 = 2\pi \frac{[\vec{c}\vec{a}]}{V_{\text{э.я.}}}, \quad \vec{c}_0 = 2\pi \frac{[\vec{a}\vec{b}]}{V_{\text{э.я.}}},$$

$V_{\text{э.я.}} = (\vec{a} [\vec{b}\vec{c}])$  – объем элементарной ячейки кристалла. Из определения вектора обратной решетки следует, что

$$e^{i\vec{g}\vec{l}} = 1 , \quad (6.7)$$

а функция  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  периодическая в пространстве обратных векторов

$$u_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (6.8)$$

Энергия  $\varepsilon(\vec{k})$  электрона согласно **теореме Крамерса** инвариантна относительно замены  $\vec{k}$  на  $-\vec{k}$

$$\varepsilon(-\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}) . \quad (7.9)$$

Теоремы Блоха и Крамерса, устанавливающие наиболее общие свойства стационарных состояний электрона в кристалле, играют важную роль в расчете энергетического спектра электрона с помощью функционала

$$\varepsilon = \int \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \right) \psi dV . \quad (6.10)$$

Здесь  $\psi$  – некоторая пробная волновая функция, удовлетворяющая теореме Блоха.

Пробная волновая функция стационарного состояния всегда может быть записана в виде разложения по некоторой полной ортонормированной системе базисных функций  $\varphi_n$ , для которых справедливы соотношения:

$$\int \varphi_n \varphi_m^* dV = \begin{cases} 1, & n = m, \\ 0, & n \neq m. \end{cases}$$

Здесь интегрирование ведется по всей области, где  $\varphi_n \neq 0$  и  $\varphi_m \neq 0$ . Это разложение определяется следующим образом:

$$\varphi = \sum_n c_n \varphi_n, \quad (6.11)$$

где  $c_n$  - постоянные комплексные коэффициенты, удовлетворяющие условию нормировки,

$$\sum_n |c_n|^2 = 1.$$

Выбор базисных функций  $\varphi_n$  зависит от соотношения между кинетической энергией электрона и его энергии связи с атомом. **В приближении слабой связи**, которым удобно пользоваться тогда, когда кинетическая энергия валентного электрона в кристалле много больше его энергии связи в изолированном атоме, базисными функциями служат волны де Бройля. В одномерном случае в соответствии с теоремой Блоха

$$\varphi_k(x) = \sum_n c_{k-g_n} e^{i(k-g_n)x}, \quad (6.12)$$

где  $g_n = 2\pi n/a$ ,  $a$  - расстояние между соседними атомами,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $k$  - квазиволновое число стационарного состояния,  $c_{k-g_n}$  - комплексные постоянные. Использование волн де Бройля означает, что электрон может перемещаться по всему кристаллу, т.е. происходит обобществление электронов всеми атомами кристалла.

Результаты расчета энергетического спектра электрона на основе (6.10) и (6.12) графически показаны в представлении расширенных зон на рис. 7.1 в

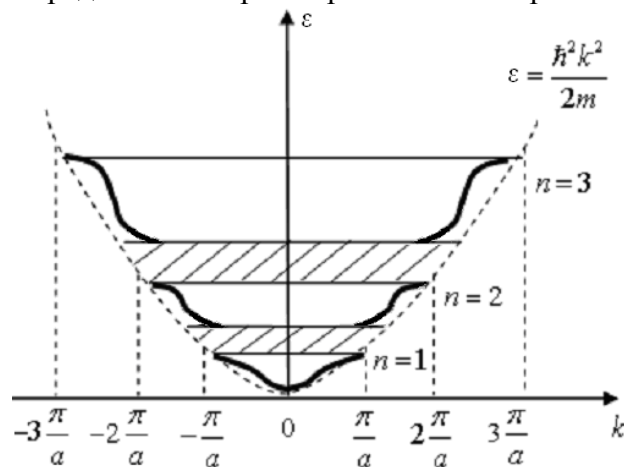


Рис. 6.1

виде зависимости энергии  $\varepsilon$  от квазиволнового числа  $k$  электрона. Пунктирной линией показан энергетический спектр свободного электрона.

Важно отметить, что в точках  $k = \pi n/a$ ,  $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ , где  $\partial \varepsilon / \partial k = 0$ , имеются разрывы зависимости  $\varepsilon(k)$  и скачки энергии. В этих областях расположены так называемые **запрещенные зоны энергии**, которые на рис.6.1. заштрихованы. Они возникают из-за полного **брэгговского отражения** волн де Бройля на периодической решетке при выполнении **условия Брэгга – Вульфа**

$$2a = 2\pi n/k = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Здесь  $\lambda$  - длина волны де Бройля в (6.12). Если энергия электрона попадает в запрещенную зону, то он не может перемещаться по кристаллу (бегущая волна де Бройля заменяется стоячей).

Образование разрешенных и запрещенных зон энергий есть квантовый эффект, связанный с волновым характером движения электрона в периодической структуре.



Теперь энергия электрона определяется соответствующей энергетической зоной, в которой он находится, и квазиволновым вектором.

Можно подвести следующие итоги. Если частица движется в бесконечном пустом пространстве, то энергетический спектр этой частицы непрерывен и простирается от 0 до  $\infty$ . В ограниченной области энергетический спектр частицы дискретен. Если же потенциальная энергия частицы периодическая функция координат, энергетический спектр приобретает **зонную структуру**, где энергетические уровни сгруппированы в чередующиеся **разрешенные и запрещенные зоны энергий**.

Внутри каждой разрешенной зоны энергия электрона является периодической функцией его квазиимпульса:

$$\varepsilon(\vec{k} + \vec{g}) = \varepsilon(\vec{k}) , \quad (6.13)$$

где  $\vec{g}$  – вектор обратной решетки, и меняется от некоторой минимальной величины  $\varepsilon_{min}$  (дно зоны) до некоторой максимальной величины  $\varepsilon_{max}$  (потолок зоны). Эта периодичность энергии электрона обусловлена периодичностью его потенциала взаимодействия в (6.2), которая в свою очередь определяется периодичностью кристаллической решетки.

Если кинетическая энергия электрона много меньше его энергии связи в изолированном атоме, то расчет энергетического спектра удобно проводить в **приближении сильной связи**. В этом случае базисными функциями в разложении пробной волновой функции электрона являются волновые функции стационарных состояний изолированного атома и в одномерном случае ряд (6.11) принимает вид:

$$\varphi_{\vec{k}}(x) = \sum_n \varphi_a(x - l_n) e^{ikl_n} , \quad (6.14)$$

где  $\varphi_a(x - l_n)$  – волновая функция электрона изолированного атома, который в кристаллической цепочке имеет координату  $x = l_n$ ,  $l_n = an$ ,  $a$  – расстояние между соседними атомами,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Энергетический спектр электрона снова рассчитывается на основе (6.10), только теперь используется представление его волновой функции в виде (6.14).

В приближении сильной связи изменение энергетического спектра электрона обусловлено пространственным перекрытием волновых функций электронов, принадлежащих соседним атомам кристаллической решетки, что приводит к тем же результатам, которые были получены в приближении слабой связи. В результате энергетические уровни изолированного атома расщепляются на  $pN$  энергетических подуровней, где  $p$  – степень вырождения энергетического уровня изолированного атома ( $p$  – число различных квантовых состояний с одинаковой энергией),  $N$  – число атомов в кристалле (предполагается, что элементарная ячейка состоит из одинаковых атомов). Схематично и очень условно картина расщепления энергетических уровней  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  изолированного атома приведена на рис. 6.2.

Следует подчеркнуть, что здесь рассматривается энергетический спектр электрона для системы из  $N$  одинаковых атомов, где в отсутствие взаимодействия за счет перекрытия волновых функций соседних атомов, стационарные состояния электрона можно считать вырожденными со степенью

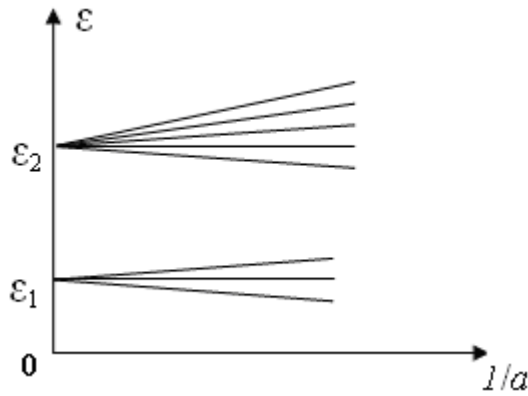


Рис. 6.2

вырождения  $pN$ . Взаимодействие снимает это вырождение, расщепляя каждый энергетический уровень на  $pN$  подуровней.

Интервал энергии  $\Delta\varepsilon$  между соседними энергетическими подуровнями зависит от расстояния  $a$  между соседними атомами кристаллической решетки и энергии связи электрона на данном энергетическом уровне изолированного атома (рис. 6.2). В простейшем варианте, когда в изолированном атоме нет перекрытия соседних энергетических уровней, образуются зоны разрешенных энергий, отделенные друг от друга зонами запрещенных энергий. Для кристалла с линейными размерами  $\sim 1$  см ширина верхней разрешенной зоны, где могут находиться электроны кристалла,  $\sim 10$  эВ, расстояние между соседними энергетическими подуровнями электронов внешней оболочки атома  $\sim 10^{-22}$  эВ. Для электронов внутренних оболочек это расстояние и ширина разрешенных зон существенно меньше.

Заполнение энергетических зон электронами происходит согласно **принципу Паули**: с учетом двух возможных ориентаций спина электрона на каждом энергетическом подуровне может находиться не более двух электронов. Если степень вырождения энергетических уровней изолированного атома  $p=1$ , то в каждой разрешенной зоне может находиться не более  $2N$  электронов. Кроме того, при заполнении подуровней следует учитывать, что система электронов должна иметь минимальную полную энергию.

Разделение кристаллов на **проводники, диэлектрики и полупроводники** производится на основе заполнения разрешенных энергетических зон электронами при  $T=0$  К. С этой целью необходимо разместить  $N \cdot n$  электронов, где  $n$  - число валентных электронов в атоме. Энергетическая зона, полностью заполненная электронами и расположенная наиболее высоко на энергетической оси  $E$ , называется **валентной** (рис. 7.3, зона 1). Ближайшая сверху по шкале энергий разрешенная зона 3 называется зоной **проводимости**. Между валентной зоной и зоной проводимости расположена **запрещенная** зона 2. Энергии  $E_v$  и  $E_c$  определяют потолок валентной зоны и дно зоны проводимости соответственно. Ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g = E_c - E_v$ .

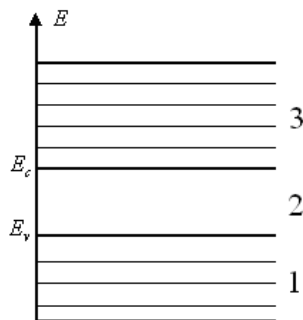


Рис. 6.3

Если число  $n$  валентных электронов в атомах кристалла нечетное, то при  $p=1$  зона проводимости будет заполнена наполовину. Электроны, находящиеся в этой зоне, называются **электронами проводимости**. Под действием внешнего электрического поля

они увеличивают свою кинетическую энергию, переходя на свободные верхние энергетические подуровни, и обеспечивают пространственный перенос электрического заряда, т.е. создают электрический ток. Кристаллы, зона проводимости, которых заполнена электронами неполностью, являются **проводниками**.

Если число  $n$  валентных электронов в атомах кристалла четное, то для  $p=1$  зона проводимости при  $T=0\text{K}$  является пустой, а кристалл относится к **диэлектрикам** (изоляторам), если ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g > 3\text{эВ}$ , или к **полупроводникам**, если  $\Delta E_g < 3\text{эВ}$ .

Если валентная зона частично перекрывается с зоной проводимости ( $E_v > E_c$ ), то кристалл относится к полуметаллам.

Основы зонной теории кристаллов заложены Ф. Блохом (1928г.) и Л.Бриллюэном (1930г.).

При большом давлении, когда период деформированной кристаллической решетки становится достаточно малым, диэлектрики и полупроводники превращаются в проводники. Соответствующий фазовый переход, называемый **переходом Мотта**, экспериментально наблюдался для ряда окислов. При давлении больше  $1,2 \cdot 10^{10}$  Па сера, являющаяся полупроводником, становится металлом. Если давление настолько большое, что объем атома в твердом теле становится меньше объема свободного атома, атомы теряют свою индивидуальность и возникает электронно-ядерная плазма. В области экстремально высоких давлений порядка  $10^{20}$  Па ядра полностью ионизированных атомов могут сближаться и вступать в ядерные реакции. Сжатие достаточно массивных звезд под действием собственных сил тяготения приводит к гравитационному коллапсу, где возникают гигантские давления  $\sim 10^{32}$  Па и температуры  $\sim 10^{11}$  К. В этих условиях происходит нейтронизация вещества, т.е. превращение протонов в нейтроны путем захвата протона электрона за счет слабого взаимодействия. Таким образом возникают нейтронные звезды с плотностью вещества порядка плотности атомных ядер  $10^{17}$  кг/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим движение электронов проводимости во внешнем электростатическом поле с вектором напряженности  $\vec{E}$ . В основе динамики электронов, находящихся в определенной энергетической зоне с заданным законом дисперсии, т.е. известной зависимостью

$$\varepsilon = \varepsilon(\vec{k}), \quad (6.15)$$

лежат два уравнения, записанные ниже для одномерного случая движения вдоль оси  $x$ ,

$$\frac{dx}{dt} = V(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk}, \quad (6.16)$$

$$\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} eE. \quad (6.17)$$

Уравнение (7.16) дает определение средней скорости  $V(k)$  электрона и является обобщением известного выражения для скорости свободной частицы  $v = d\varepsilon/dp = p/m$ .

Второе уравнение записано для квазиимпульса  $p = \hbar k$  электрона по аналогии с законом движения Ньютона и носит приближенный характер, поскольку в нем не учитывается явным образом сила взаимодействия электрона с внутрикристаллическим полем.

Из уравнений (7.16) и (7.17) следует, что ускорение электрона удовлетворяет уравнению

$$a = \frac{dV}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} eE$$

или

$$a = \frac{1}{m^*} eE, \quad (6.18)$$

где введена эффективная масса  $m^*$  электрона для рассматриваемой энергетической зоны, определяемая выражением

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2\varepsilon/dk^2}. \quad (6.19)$$

Отметим, что вблизи дна зоны проводимости закон дисперсии для электрона часто имеет вид  $\varepsilon(k) = E_c + \hbar^2 k^2 / 2m^*$ .

В общем случае величина и знак эффективной массы зависят от закона дисперсии (7.15) и может принимать любое значение от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Отметим, что обычно вблизи дна зоны проводимости  $m^* > 0$ , а для верхних возбужденных уровней вблизи потолка зоны проводимости  $m^* < 0$ .

Если исключить из рассмотрения процессы рассеяния электронов на примесях, дефектах и тепловых колебаниях кристаллической решетки, то под действием постоянного электрического поля электроны проводимости совершают колебательное движение вдоль направления, задаваемого вектором  $\vec{E}$ . Это следует из периодичности функции  $\varepsilon(k)$  (см. (7.13)) и монотонного роста величины  $k$  согласно уравнению (6.17). С помощью эффективной массы это объясняется тем, что на возбужденных уровнях величина  $m^*$  становится отрицательной и электрон начинает двигаться в направлении, противоположном начальному, когда энергия электрона относительно мала.

Для объяснения возникновения постоянного тока необходимо учесть процессы рассеяния электронов, которые компенсируют действие электрического поля  $E$  и стабилизируют квазиимпульс электрона на некоторой величине, зависящей от  $E$ .

В заключении отметим, что эффективная масса электрона используется только для нахождения его ускорения согласно уравнениям движения (6.16) и (6.17). Гравитационные силы и силы инерции, действующие на электроны кристалла, определяются массой свободного электрона  $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг. Приведенные выше уравнения движения справедливы для электронов в частично заполненной зоне проводимости металлов.

## Лекция 7. Полупроводники и диэлектрики

1. Собственные полупроводники. Понятие дырки. Зависимость электропроводности собственного полупроводника от температуры.
2. Примесные полупроводники. Примеси донорного и акцепторного типов. Электронная и дырочная проводимости.
3. Диэлектрики. Проводимость диэлектриков. Электрический пробой диэлектриков. Пьезоэлектрики и сегнетоэлектрики.
4. Понятие квазичастиц в физике твердого тела.

Собственные (беспримесные) полупроводники могут проводить электрический ток только в том случае, если часть электронов перейдет из валентной зоны в зону проводимости. Для этого им необходимо передать энергию

$$\Delta E > E_c - E_v$$

от какого-либо внешнего источника. Например, поглощая фотоны с частотой

$$\omega > \frac{E_c - E_v}{\hbar},$$

электроны из валентной зоны могут перейти в зону проводимости. Кроме того, необходимую энергию электроны валентной зоны приобретают за счет теплового движения, если температура полупроводника

$$T \geq \frac{E_c - E_v}{k},$$

или при столкновениях с электронами проводимости, обладающими большой кинетической энергией (ударная ионизация).

При переходе электронов из валентной зоны в зону проводимости в создании электрического тока участвуют как электроны зоны проводимости, так и электроны валентной зоны, где вблизи её потолка  $E_v$  появились свободные энергетические подуровни и эти электроны теперь могут увеличивать свою энергию за счет взаимодействия с электрическим полем. Если число свободных вакансий на энергетических подуровнях валентной зоны много меньше электронов в этой зоне, то, как впервые показал В.Гейзенберг в 1931г., вместо движения реальных электронов удобнее рассматривать эквивалентное движение свободных вакансий, которое взаимно однозначно связано с движением электронов. При этом данные вакансии необходимо наделить определенными виртуальными физическими свойствами: электрическим зарядом, эффективной массой, спином, квазиимпульсом. Вакансии в валентной зоне, формально наделенные физическими свойствами, принято называть «дырками».

«Дырки» характеризуются концентрацией  $n_p$ , положительным электрическим зарядом  $e_p$ , равным заряду электрона, эффективной массой  $m_p^*$  и законом дисперсии  $\varepsilon_p(\vec{k})$ . В простейшем случае, когда дырки находятся вблизи потолка валентной зоны

$$\varepsilon_p(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}. \quad (7.1)$$

Дырки имеют спин  $s=1/2$ , поэтому относятся к фермионам и подчиняются запрету Паули.

Обратный переход электрона из зоны проводимости в валентную зону, приводящий к исчезновению сразу двух носителей тока (электрона проводимости и дырки), называется **рекомбинацией электрона и дырки**. Рекомбинация сопровождается выделением энергии, которая может расходоваться на возбуждение фотона или фонона (кванта колебаний кристаллической решетки).

При тепловом равновесии с температурой  $T$  электропроводность собственного полупроводника определяется концентрациями электронов  $n_e$  в зоне проводимости и дырок  $n_p$  в валентной зоне, которые равны друг другу и описываются формулой

$$n_e = n_p = \frac{2 \left( 2\pi \sqrt{m_e^* m_p^*} kT \right)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_c - E_v}{2kT}}. \quad (7.2)$$

В результате электропроводность собственных полупроводников имеет сильную (экспоненциальную) зависимость от температуры

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_c - E_v}{2kT}}, \quad (7.3)$$

где величина  $\sigma_0$  относительно слабо (по степенному закону) зависит от  $T$ .

Основное достоинство полупроводников заключается в том, что их электрическими свойствами можно легко управлять с помощью примесей. Так, введение  $10^{-3}\%$  атомов бора в кремний (1 атом В на  $10^5$  атомов Si) увеличивает электропроводность кремния при комнатной температуре в 1000 раз.

Существуют примеси **донорного типа**, передающие свои валентные электроны в зону проводимости и обеспечивающие таким образом **электронную проводимость** (проводимость  $n$ -типа). К донорам относятся примеси с низким потенциалом ионизации и имеющие бóльшую валентность, чем атомы кристалла. Примером может служить 5-валентный мышьяк, введенный в германий, который имеет валентность 4 и относительную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon=16$ . Энергия связи пятого валентного электрона, не участвующего в создании 4 связей с ближайшими атомами германия, уменьшается в  $\varepsilon^2 = 256$  раз и становится равной  $\Delta E_d = 0,015$  эВ. В итоге при комнатной

температуре характерная тепловая энергия  $\sim kT$  оказывается достаточной для перехода пятого валентного электрона мышьяка в зону проводимости.

На языке зонной теории введение примесей донорного типа приводит к формированию в запрещенной зоне на расстоянии  $\Delta E_d$  от дна зоны проводимости донорного уровня (рис.7.4). Электропроводность полупроводника с примесями донорного типа описывается выражением

$$\sigma_e = \sigma_1 e^{-\frac{\Delta E_d}{2kT}}, \quad (7.4)$$

где  $\Delta E_d \ll E_c - E_v$  и множитель  $\sigma_1$  слабо зависит от температуры. Как и в случае собственных полупроводников, электропроводность примесного проводника зависит от температуры  $T$  по экспоненциальному закону. Если  $kT > \Delta E_d$ , практически все атомы примеси ионизируются и концентрация электронов  $n_e$  в зоне проводимости равна концентрации атомов примеси  $N_d$ .

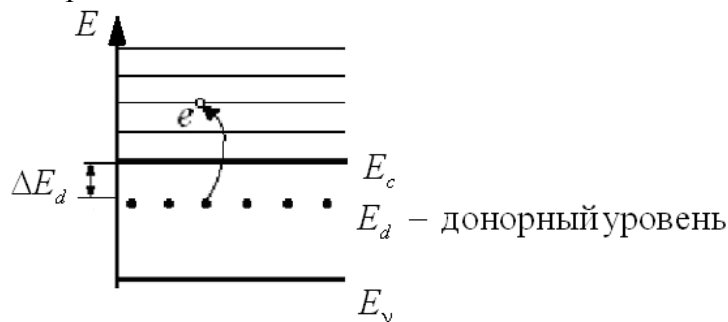


Рис. 7.1

К примесям **акцепторного типа** относятся атомы, имеющие валентность меньше валентности атомов кристалла и большое сродство к электрону. Эти примеси за счет теплового возбуждения эффективно захватывают электроны из валентной зоны и создают таким образом **дырочную проводимость** (проводимость  $p$ -типа). Если в кристаллической решетке четырехвалентного германия часть атомов германия заменить атомами трехвалентного индия, то для образования необходимых 4 связей с ближайшими соседями атомы индия вынуждены заимствовать у более удаленных атомов германия электроны, относящиеся к валентной зоне. При этом необходимая для захвата электрона энергия  $\Delta E_a \approx 0,015$  эВ. На языке зонной теории это означает, что в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны образуется **акцепторный уровень**, находящийся на расстоянии  $\Delta E_a$  от потолка валентной зоны (рис. 7.2).

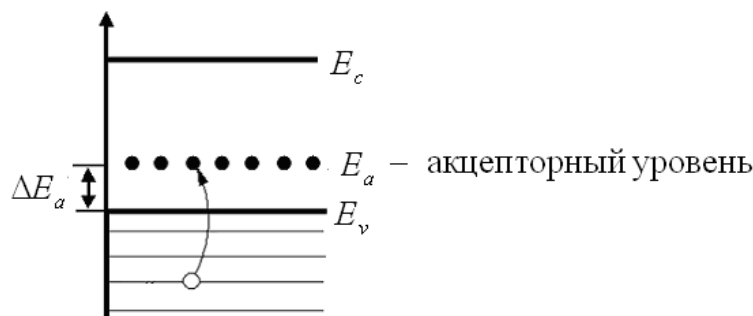


Рис. 7.2

Дырочная электропроводность полупроводника с примесями акцепторного типа определяется выражением

$$\sigma_p = \sigma_2 e^{-\frac{\Delta E_a}{2kT}}, \quad (7.5)$$

где  $\Delta E_a \ll E_c - E_v$  и множитель  $\sigma_2$  слабо зависит от температуры.

При большой концентрации примесей уровни примесных атомов сливаются с зоной проводимости или валентной зоной. Такие примесные полупроводники называются вырожденными.

Следует отметить, что в примесном полупроводнике кроме **основных носителей тока**, определяемых типом примеси, всегда есть **неосновные носители** с электрическим зарядом противоположного знака, обусловленные переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости.

В отличие от проводников, где под действием внешнего электрического поля возникает ток, диэлектрики, помещенные в электрическое поле, **поляризуются** и приобретают отличный от нуля суммарный электрический дипольный момент. **Поляризованность**, т.е. электрический дипольный момент единицы объема диэлектрика, может возникнуть не только под действием электрического поля, но и спонтанно (**сегнетоэлектрики**), при механических деформациях (**пьезоэлектрики**), в случае изменения температуры (**пироэлектрики**), под действием света (**фотополяризация диэлектриков**). Физический механизм поляризации может быть связан с движением электронов, ионов или постоянных электрических дипольных моментов атомов и молекул вещества.

Электропроводность диэлектриков в силу большой ширины  $\Delta E_g > 3 \text{ эВ}$  запрещенной зоны при комнатной температуре очень мала и определяется как электронами и дырками, так и ионами. В обычных условиях существенна ионная проводимость, связанная с перемещением ионов по структурным дефектам решетки. Удельное сопротивление при  $T=300\text{К}$  для кварцевого стекла  $\sim (10^{14} \div 10^{16}) \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , слюды  $\sim (10^{12} \div 10^{14}) \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , в то время как удельное сопротивление меди  $\sim 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Фактически перемещение электронов между атомами диэлектриков возможно за счет **туннельного эффекта**, поскольку энергия электронов меньше высоты соответствующего потенциального барьера. Теплопроводность диэлектриков связана с переносом тепла фононами – квантами упругих волн.

В случае очень сильных постоянных электрических полей возможен **электрический пробой** диэлектрика, превращающий диэлектрик в проводник. Физический механизм пробоя заключается в ускорении небольшого числа электронов в зоне проводимости диэлектрика до скоростей, при которых кинетическая энергия этих электронов

$$\varepsilon_{\text{кин}} > E_c - E_v \quad (7.6)$$

и наблюдается ударная ионизация атомов кристалла. При соударении ускоренных электронов зоны проводимости с атомами кристалла электроны валентной зоны могут получить энергию, достаточную для перехода в зону проводимости. Это приводит к лавинообразному нарастанию числа электронов в зоне проводимости и возникновению электрического пробоя диэлектрика. Для кварцевого стекла пробой наблюдается в электрических полях  $\sim (2 \div 3) \cdot 10^7 \text{ В/м}$ , для слюды –  $\sim (1 \div 2) \cdot 10^8 \text{ В/м}$ .

Следует отметить, что введение примесей в диэлектрик приводит к появлению большого числа дефектов кристаллической решетки. В итоге материал сохраняет низкую электропроводность даже при относительно высокой концентрации примесей.

Существуют диэлектрики, при сжатии или растяжении которых в определенных направлениях возникает поляризованность, т.е. появляется отличный от нуля электрический дипольный момент единицы объема вещества. Такие диэлектрики называются **пьезоэлектриками**. Пьезоэлектриками являются только ионные кристаллы определенной симметрии (кристаллическая решетка не должна иметь центра симметрии). Примером пьезоэлектрика является кристаллический кварц, элементарная ячейка которого содержит 3 молекулы  $\text{SiO}_2$ , состоящей из положительного иона  $\text{Si}^{+4}$  и двух отрицательных ионов  $\text{O}^{-2}$ .

При деформации положительные и отрицательные ионы смещаются относительно своих равновесных положений, где электрический дипольный момент элементарной ячейки равен нулю, и в результате появляется отличный от нуля электрический дипольный момент. Поляризованность  $P$  пьезоэлектрика описывается формулой

$$P = d\sigma, \quad (7.7)$$

где  $d$  – пьезоконстанта материала,  $\sigma$  – приложенное в определенном направлении механическое напряжение, создающее деформацию. Формула (7.26) описывает **прямой пьезоэлектрический эффект**.

Существует и **обратный пьезоэлектрический эффект**, когда приложенное электрическое поле вызывает деформацию  $\varepsilon$  пьезоэлектрика, пропорциональную величине приложенного поля,

$$\varepsilon = dE, \quad (7.8)$$

где  $d$  – пьезоконстанта,  $E$  – напряженность электростатического поля. С помощью прямого и обратного пьезоэффектов возможно преобразование как механических сигналов в электрические, так и обратное преобразование электрических сигналов в механические. Обратный пьезоэлектрический эффект используется для точного управления пространственным перемещением острия зонда в сканирующем туннельном микроскопе и атомно-силовом микроскопе.

К **сегнетоэлектрикам** относятся кристаллические диэлектрики, которые в определенном диапазоне температур обладают **спонтанной (самопроизвольной) поляризацией**. Эта спонтанная поляризация может быть связана с перестройкой элементарной ячейки ионного кристалла или с упорядочением ориентаций электрических дипольных моментов частиц за счет их взаимодействия. Сегнетоэлектрики в состоянии спонтанной поляризации обладают, как и ферромагнетики, доменной структурой, а их поляризованность равна нулю благодаря хаотической ориентации поляризованности отдельных доменов. Это минимизирует полную энергию электрического поля сегнетоэлектрика в состоянии равновесия.

Для сегнетоэлектриков зависимость поляризованности  $P$  от напряженности электрического поля  $E$  имеет нелинейный характер и обладает гистерезисом (рис.7.3). В полярной фазе, где  $\bar{P} \neq 0$ , относительная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  может достигать очень больших значений (сегнетова соль –  $\varepsilon_{max} \sim 10^4$ , титанат бария –  $\varepsilon_{max} \sim (6 \div 7) \cdot 10^3$ ).

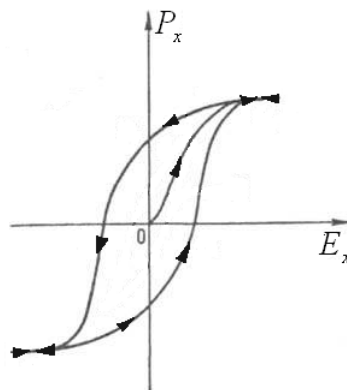


Рис. 7.3

При некоторой температуре, называемой **температурой Кюри**, происходит обратимый переход из полярной фазы с отличной от нуля спонтанной поляризованностью доменов, в неполярную фазу, где спонтанная поляризованность невозможна. Исчезновение способности к спонтанной поляризации может происходить либо скачком (фазовый переход I-ого рода, титанат бария  $BaTiO_3$ ), либо непрерывным образом (фазовый переход II-ого рода, сегнетова соль), когда с повышением температуры спонтанная поляризованность доменов постепенно уменьшается до нуля. Переход в



неполярную фазу обусловлен перестройкой решетки или изменением ориентационного упорядочения электрических дипольных моментов атомов. Если затем понизить температуру кристалла до  $T_k$ , произойдет обратный переход неполярной фазы в полярную. Отметим, что в полярной фазе все сегнетоэлектрики одновременно являются и пьезоэлектриками.

В заключение необходимо сказать несколько слов о методе **квазичастиц**. Анализ энергетического спектра сложной системы обычно начинается с определения её основного состояния с наименьшей энергией. При этом, как правило, выбирается температура  $T=0K$ . Следующий этап заключается в описании слабо возбужденных состояний при  $T>0K$ . Метод квазичастиц является эффективным при рассмотрении слабо возбужденных состояний конденсированных сред, когда энергия этих состояний может быть записана в виде суммы некоторых элементарных возмущений

$$E = E_0 + \sum_i n_i \varepsilon_{\text{кв.ч.}i} . \quad (7.9)$$

Здесь  $E_0 = E(T = 0K)$  – энергия основного состояния,  $n_i$  – число квазичастиц  $i$ -го типа,  $\varepsilon_{\text{кв.ч.}i}$  – энергия квазичастицы  $i$ -го типа, которая является квантом энергии движения некоторой подсистемы. Каждая подсистема относится к определенному виду взаимодействия в системе. Совокупность квазичастиц рассматривается как идеальный газ не взаимодействующих между собой частиц.

В твердом теле любое возбуждение взаимодействующих между собой частиц можно описывать как коллективное движение, которое при малых возбуждениях представляет собой волновое движение, характеризуемое волновым вектором  $\vec{k}$  и частотой  $\omega(\vec{k})$ . В квантовой физике каждой такой волне независимо от ее физической природы сопоставляется квазичастица с импульсом  $\vec{p}_{\text{кв.ч}}$  и энергией  $\varepsilon_{\text{кв.ч}}$ :

$$\vec{p}_{\text{кв.ч}} = \hbar \vec{k} , \quad \varepsilon_{\text{кв.ч}} = \hbar \omega .$$

Поскольку полный импульс системы квазичастиц благодаря их взаимодействиям с другими квазичастицами не сохраняется постоянным, то говорят о квазиимпульсе.

Квазичастицами в кристалле являются электроны, дырки, фононы, а также плазмоны, описывающие волновое движение, связанное с взаимодействием между электронной и ионной подсистемами кристалла и нарушающее локальную нейтральность среды, и т.д. Одночастичное приближение получает обоснование с помощью представления о квазичастицах. Кристалл рассматривается как сосуд, заполненный квантами полей разной физической природы. Взаимодействие между этими полями описывается на языке процессов рождения и уничтожения соответствующих квантов поля.

Квазичастицы благодаря взаимодействиям имеют конечное время жизни, уменьшающееся с ростом температуры. В области достаточно низких температур, когда квазичастиц мало, они слабо взаимодействуют между собой, времена их жизни велики, поэтому возбужденное состояние кристалла можно описать как идеальный газ квазичастиц с энергией (7.9).

В проводниках кулоновское взаимодействие электронов имеет большую величину, что приводит к необходимости использования модели ферми-жидкости. Квазичастичные возбуждения в электронной жидкости металла есть не что иное, как рассматриваемые в теории твердого тела свободные электроны.

## Лекция 8. Контактные явления на границах раздела двух металлов...

1. Граница металла. Работа выхода.
2. Внешний фотоэффект. Термоэлектронная и автоэлектронная (холодная) эмиссии.

### 3. Электрический контакт двух металлов. Внутренняя и внешние разности потенциалов. Термоэлектродвижущая сила. Термопара.

Простейшая модель для нахождения энергетического спектра свободных электронов металла – бесконечно глубокая потенциальная яма прямоугольной формы, в которой находятся электроны. Такая модель не вполне адекватно описывает границу металла, поскольку не учитывает возможность выхода свободных электронов за пределы металла, что наблюдается на опыте.

Реальная высота потенциального барьера для свободных электронов на границе металла всегда ограничена, поэтому более точной является модель потенциального ящика прямоугольной формы конечной глубины  $U_0$  (рис.8.1). Здесь  $L$  – линейный размер металла,  $\varepsilon_F$  – энергия Ферми (предполагается, что температура металла  $T \ll T_g$ , где  $T_g = 3\varepsilon_F/5k$  – температура вырождения электронного газа и максимальная кинетическая энергия свободных электронов очень мало отличается от  $\varepsilon_F$ ),

$$A_{\text{вых}} = U_0 - \varepsilon_F \quad (8.1)$$

– **работа выхода электронов**, т.е. минимальная работа, которую необходимо совершить для вылета электрона за пределы металла.

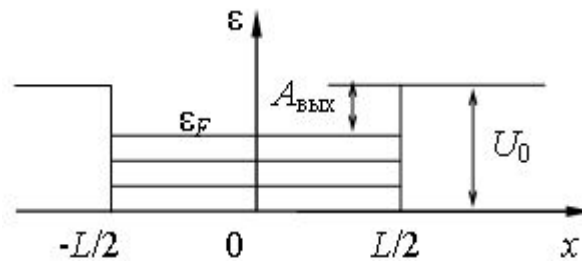


Рис. 8.1

С точки зрения классической физики существуют два основных фактора, препятствующие выходу электрона из металла и определяющие величину  $A_{\text{вых}}$ :

- 1) образование с внешней стороны металла за счет вылетевших электронов и оставшихся в поверхностном слое ионов двойного электрического слоя из положительных и отрицательных зарядов, поле которых тормозит вылетающие электроны;
- 2) возникновение силы зеркального отображения, связанной с кулоновским взаимодействием вылетевшего из металла электрона с некоторым эффективным положительным зарядом в металле, равным по величине заряду электрона и находящимся на таком же, как и электрон, расстоянии от поверхности металла.

Обычно величина работы выхода для металлов лежит в интервале  $3 \div 20 \text{ эВ}$  и сильно зависит от состояния поверхности металла. В частности, от наличия адсорбированных на поверхности атомов и молекул.

Энергию, необходимую для совершения работы выхода, электрон может получить разными способами. Во-первых, он может поглотить фотон с энергией

$$\varepsilon_{\phi} = \hbar\omega > A_{\text{вых}}$$

и частично потратить эту энергию для совершения работы выхода. Оставшаяся энергия  $\varepsilon_{\phi} - A_{\text{вых}}$  определяет кинетическую энергию электрона на достаточно большом расстоянии от поверхности металла. В соответствии с **уравнением Эйнштейна**, выражающим закон сохранения энергии,

$$\varepsilon_{\phi} = A_{\text{вых}} + m\nu^2/2. \quad (8.2)$$

Вылет электронов из металла в результате поглощения электромагнитного излучения называется **внешним фотоэффектом**.

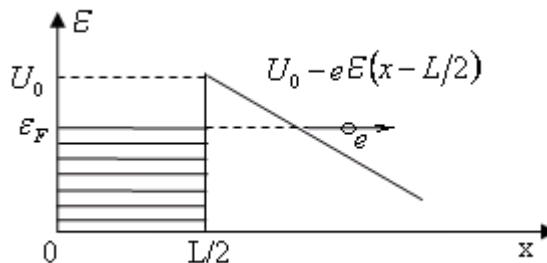
В полупроводниках кроме внешнего фотоэффекта существует **внутренний фотоэффект**. В последнем случае за счет энергии поглощенного фотона электрон может перейти из валентной зоны или с донорного энергетического уровня в зону проводимости, а также из валентной зоны на акцепторный энергетический уровень. Таким образом, за счет внутреннего фотоэффекта возникает **фотопроводимость**, увеличивающая электропроводность полупроводника.

Во-вторых, за счет тепловых флуктуаций электрон может получить дополнительную тепловую энергию, достаточную для совершения работы выхода. Энергия теплового возбуждения растет вместе с температурой  $T$  металла. Вылет электронов из металла за счет тепловой энергии называется **термоэлектронной эмиссией**. Максимальная плотность тока при термоэлектронной эмиссии, определяющая ток насыщения вакуумного диода с подогреваемым катодом, описывается **формулой Ричардсона-Дешмана**

$$j_s = BT^2 \exp\left(-\frac{A_{\text{вых}}}{kT}\right), \quad (8.3)$$

где  $B = 4\pi me k^2 / h^2 = 1,2 \cdot 10^6 \text{ А/м}^2 \cdot \text{К}^2$  – универсальная для всех металлов константа, зависящая от фундаментальных физических постоянных: массы  $m$  и заряда  $e$  электрона, постоянной Больцмана  $k$  и постоянной Планка  $h$ .

В третьих, вылет электронов может быть связан с **туннельным эффектом** в присутствии внешнего постоянного электрического поля достаточно большой величины  $\mathcal{E} \approx 10^8 - 10^9 \text{ В/м}$ . Это поле, ускоряющее вылетающие электроны, изменяет форму и толщину потенциального барьера на границе металла (рис.8.2). Здесь ось  $x$  направлена из металла перпендикулярно к его поверхности, а вектор напряженности электрического поля  $\vec{\mathcal{E}}$  направлен к поверхности металла. Электрон металла с энергией  $\mathcal{E}_0 < U_0$  может пройти под потенциальным барьером и оказаться за пределами металла в области  $x > L/2$ .



**Рис. 8.2**

В этом заключается туннельный эффект. Соответствующий вылет электронов из металла называется **автоэлектронной (холодной) эмиссией**. Плотность тока автоэлектронной эмиссии

$$j_{\text{а.э.}} = C \frac{\mathcal{E}^2}{A_{\text{вых}}} \exp\left(\frac{\alpha}{A_{\text{вых}}} - \beta \frac{A_{\text{вых}}^{3/2}}{\mathcal{E}}\right), \quad (8.4)$$

где  $C$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  – положительные постоянные. Поскольку постоянное электрическое поле не проникает в металл, то оно не меняет энергетический спектр свободных электронов металла. Современные зондовые методы исследования металлических поверхностей при помощи сканирующего туннельного электронного микроскопа с нанометровым разрешением основаны на явлении автоэлектронной эмиссии.

Рассмотрим **электрический контакт** двух металлов, когда свободные электроны могут переходить из одного металла в другой. Если химические потенциалы контактирующих металлов  $\mu_1 \neq \mu_2$ , то электроны из металла с бóльшим химическим потенциалом переходят в металл с меньшим химическим потенциалом. Этот переход продолжается до тех пор, пока химические потенциалы обоих металлов не сравняются

$$\mu'_1 = \mu'_2 \quad (8.5)$$

Равенство (8.5) означает, что энергии, необходимые для прямых и обратных переходов электронов, одинаковые. Это равенство устанавливается благодаря тому, что на границе двух металлов возникает двойной электрический слой, состоящий из частиц с противоположными по знаку зарядами, поле которых препятствует переходам электронов из металла с большим химическим потенциалом в металл с меньшим химическим потенциалом.

На рис. 8.3 приведена энергетическая диаграмма для случая электрического контакта двух металлов с разными химическими потенциалами  $\mu_1$  и  $\mu_2 < \mu_1$  и разными работами выхода  $A_{\text{вых.2}} > A_{\text{вых.1}}$ . На энергетической диаграмме  $\mu$  – одинаковый для двух металлов химический потенциал, определяющий общий уровень Ферми.

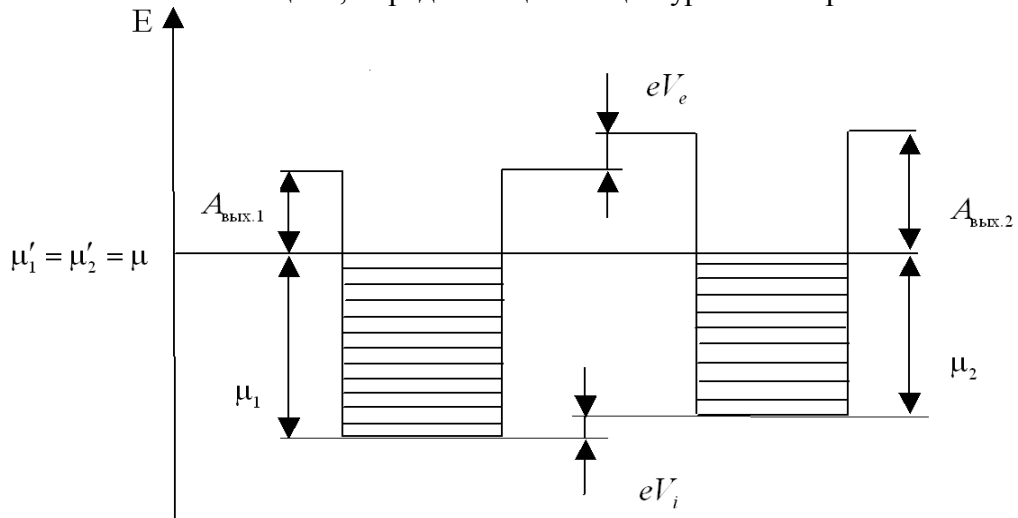


Рис. 8.3

Благодаря пространственному перераспределению свободных электронов возникают **внутренняя**

$$V_i = \frac{\mu_1 - \mu_2}{e} = \phi_{i1} - \phi_{i2} \quad (8.6)$$

и **внешняя**

$$V_e = \frac{A_{\text{вых.2}} - A_{\text{вых.1}}}{e} = \phi_{e2} - \phi_{e1} \quad (8.7)$$

**контактные разности потенциалов.** В (8.6) точки 1 и 2 выбираются внутри металлов, а в (8.7) – вне металлов вблизи их поверхностей. Единый химический потенциал

$$\mu'_1 = \mu_1 - e\phi_{i1} = \mu'_2 = \mu_2 - e\phi_{i2} = \mu \quad (8.8)$$

теперь зависит не только от концентрации свободных электронов, но и от потенциала металлов, определяемого электрическим полем двойного электрического слоя в области контакта металлов. Внутренняя контактная разность обусловлена электрическим полем двойного электрического слоя, возникающего в области электрического контакта металлов, а внешняя контактная разность потенциалов – электрическим полем вне металлов.

Величина химического потенциала свободных электронов металла

$$\mu(T) = \mu(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2 T^2}{\mu^2(0)} \right], \quad (8.9)$$

где  $\mu(0) = \varepsilon_F$  – химический потенциал при абсолютном нуле температуры и  $kT/\mu(0) \ll 1$ , зависит от температуры  $T$  металла. Согласно (8.6) и (8.9) внутренняя контактная разность потенциалов также зависит от температуры.

Данная зависимость используется в **термопаре** для измерения температуры. Термопара представляет собой замкнутую электрическую цепь из двух проводников с разными химическими потенциалами. Один из контактов этих проводников находится при известной температуре  $T_1$ , а другой контакт – при неизвестной температуре  $T_2$ , которую необходимо измерить. Поскольку  $V_i(T_1) \neq V_i(T_2)$ , то в замкнутой цепи возникает **термоэлектродвижущая сила**  $\varepsilon_T$ , которая в простейшем случае описывается формулой

$$\varepsilon_T = \alpha(T_2 - T_1), \quad T_2 > T_1 \text{ и } T_2 - T_1 \ll T_2, T_1 \quad (8.10)$$

где  $\alpha > 0$  – коэффициент термоэлектродвижущей силы. В результате по термопаре потечет термоэлектрический ток.

Таким образом, термопара преобразует величину разности температур в величину электродвижущей силы или электрического тока, измерение которой позволяет определить неизвестную температуру  $T_2$  по известной температуре  $T_1$ . Отметим также, что в термопаре осуществляется непосредственное преобразование хаотического теплового движения электронов металла в их направленное регулярное движение в виде электрического тока, т.е. тепловой энергии в электрическую.

## Лекция 9. Контакт двух полупроводников с разными типами проводимости

1. Р/п – переход. Вольт – амперная характеристика и коэффициент выпрямления полупроводникового диода.
2. Транзистор. Коэффициент усиления транзистора по току, напряжению и мощности.
3. Понятие о гетероструктурах.

При электрическом контакте двух полупроводников с разными типами проводимости устанавливается равновесие как в системе электронов, так и в системе дырок двух полупроводников. Рассмотрим узкий  $p/n$ -переход между двумя полупроводниками с одинаковыми концентрациями доноров и акцепторов, созданный на одном кристалле путем легирования его областей с общей поверхностью раздела примесями донорного и акцепторного типа. Будем предполагать, что при заданной температуре  $T$  кристалла все примеси ионизированы и концентрации основных носителей тока описывается формулами

$$n_n \approx N_d, \quad n_p \approx N_a,$$

где  $n_n$  и  $N_d$  – концентрация электронов проводимости и доноров соответственно в полупроводнике с электронной проводимостью, а  $n_p$  и  $N_a$  – концентрация дырок и акцепторов соответственно в полупроводнике с дырочной проводимостью.

При электрическом контакте возникает диффузия электронов из полупроводника с электронной проводимостью в полупроводник с дырочной проводимостью, а также диффузия дырок из полупроводника с дырочной проводимостью в полупроводник с электронной проводимостью. Оба процесса диффузии приведут к тому, что электронный полупроводник заряжается положительно, а дырочный – отрицательно (рис.9.1). Положительные и отрицательные заряды образуют двойной электрический слой толщиной  $d \sim 1 \text{ мкм}$  в области электрического контакта полупроводников.

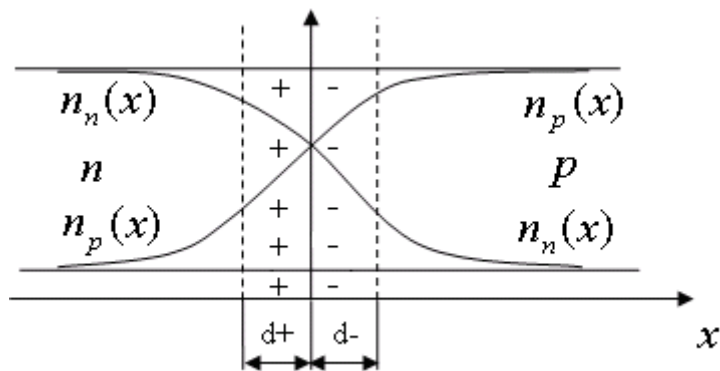


Рис. 9.1

Здесь слева электронный полупроводник, справа дырочный полупроводник,  $n_n(x)$  – концентрация электронов проводимости в электронном полупроводнике,  $n_p(x)$  – концентрация дырок в дырочном полупроводнике,  $d = d_+ + d_-$  – толщина двойного электрического слоя. Максимумы плотностей нескомпенсированных положительных и отрицательных зарядов в области  $p/n$ -перехода расположены в центральной плоскости этого перехода.

Диффузия электронов и дырок продолжается до тех пор, пока в области контакта не возникнет потенциальный барьер, связанный с электрическим полем двойного электрического слоя, который обеспечит нулевое значение суммарного тока, протекающего через  $p/n$ -переход. В этом случае говорят, что возникает **запорный слой** с характерным электрическим полем  $E \sim 10^5 \div 10^7$  В/м. Максимальная высота потенциального барьера не превышает ширины запрещенной зоны  $E_c - E_v$  и обычно равна нескольким десяткам эВ.

Отметим, что электрическое поле внутри запорного слоя много меньше внутрикристаллического электрического поля, ответственного за энергетический спектр кристалла. Поэтому электрическое поле  $E$  запорного слоя не меняет структуру энергетического спектра кристалла, а лишь создает внутри запорного слоя наклон потолка  $E_v(x)$  валентной зоны и дна  $E_c$  зоны проводимости согласно уравнению

$$\frac{dE_v}{dx} = \frac{dE_c}{dx} = e \cdot E \quad (9.1)$$

где ось  $x$  направлена по вектору  $\vec{E}$ .

Если к  $p/n$ -переходу приложить постоянное напряжение  $V$ , высота  $U$  потенциального барьера запорного слоя меняется согласно формуле

$$U = U_i + eV, \quad (9.2)$$

где

$$U_i = e \int E dx \quad (9.3)$$

– высота потенциального барьера в отсутствие внешнего напряжения,  $E$  – электрическое поле внутреннего запорного слоя при  $V=0$ , интегрирование ведется по толщине  $d$  запорного слоя.

В зависимости от полярности приложенного напряжения  $V$  высота потенциального барьера либо уменьшается, если напряжение приложено в **пропускном направлении (прямое напряжение)**, либо увеличивается, если напряжение приложено в **запорном направлении (обратное напряжение)**.

В пропускном направлении «+» подается на полупроводник с дырочной проводимостью, а «-» – на полупроводник с электронной проводимостью. В этом случае электрический ток через  $p/n$ -переход определяется выражением

$$I_{\text{пр}} = I_s \left[ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (9.4)$$

где первый член в правой части описывает ток, созданный основными носителями, а ток  $I_s$  связан с неосновными носителями тока, для которых на  $p/n$  –переходе нет потенциального барьера и поэтому его величина не зависит от приложенного напряжения, и  $T$  – температура  $p/n$ -перехода. Неосновными носителями тока в полупроводнике с электронной проводимостью являются дырки, а в полупроводнике с дырочной проводимостью – электроны.

В запиорном направлении «+» подается на полупроводник с электронной проводимостью а «-» – на полупроводник с дырочной проводимостью. Электрический ток меняет свое направление и определяется формулой

$$I_{\text{зап}} = I_s \left[ \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (9.5)$$

Вольт - амперная характеристика  $p/n$ -перехода, описываемая формулами (9.4) и (9.5), приведена на рис.9.2 В точке  $I=V=0$  имеет место динамическое равновесие, когда диффузионный ток основных носителей компенсируется дрейфовым током неосновных носителей.

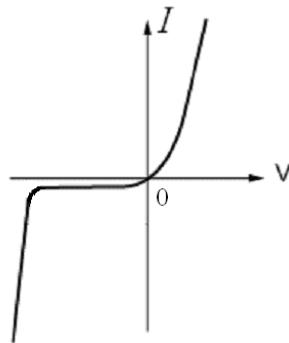


Рис. 9.2

Из этой ВАХ следует, что сопротивление  $R=V/I$   $p/n$ -перехода зависит от величины протекающего тока и приложенного напряжения. Это дает возможность управления данным сопротивлением либо с помощью тока, либо напряжения. Очевидно, что линейный закон Ома для такого нелинейного  $p/n$ -перехода не выполняется.

Приведем типичные характеристики  $p/n$ -перехода: толщина  $10^{-2} \div 1$  мкм и зависит от приложенного напряжения, емкость  $10^{-2} \div 10^2$  пФ, концентрация свободных носителей тока в  $10^6 \div 10^9$  раз меньше, чем в контактирующих полупроводниках. В результате сопротивление  $p/n$ -перехода существенно больше сопротивления полупроводников, поэтому приложенное напряжение локализовано в области этого перехода. Изменение полярности приложенного напряжения может изменить величину тока, протекающего через  $p/n$ -переход на 5-6 порядка.

Полупроводниковый диод на основе  $p/n$ -перехода используется для выпрямления переменного тока, т.е. его преобразования в пульсирующий ток одного направления. Для характеристики выпрямляющего действия вводится **коэффициент выпрямления**

$$K = \frac{\exp(eV/kT) - 1}{|\exp(-eV/kT) - 1|}, \quad (9.6)$$

величина которого может достигать нескольких сотен тысяч. Здесь  $V$  – амплитуда переменного напряжения.

Если внешнее напряжение  $V$  в пропускном направлении превышает разность потенциалов на запиорном слое, потенциальный барьер для основных носителей тока исчезает, внешнее электрическое поле уже не локализуется в тонком пограничном слое, а

заполняет весь объем кристалла. В результате начинает выполняться линейный закон Ома:

$$I = \frac{V - V_i}{R}, \quad (9.7)$$

где  $R$  – сопротивление всего кристалла,  $V_i = U_i / e$  и  $V - V_i$  – полное напряжение, определяющее ток через кристалл.

При нагревании до температуры

$$T_{\text{кр}} \sim \frac{E_c - E_v}{k}$$

полупроводник из примесного превращается в собственный, исчезает потенциальный барьер и  $p/n$ -переход теряет свои выпрямляющие свойства. В случае германия с шириной запрещенной зоны  $\sim 0,67 \text{ эВ}$   $t_{\text{кр.}} \approx 75^\circ \text{C}$ , в случае кремния с шириной запрещенной зоны  $\sim 1,12 \text{ эВ}$   $t_{\text{кр.}} \approx 150^\circ \text{C}$ .

При больших по абсолютному значению обратных напряжениях возможен **электрический** или **тепловой пробой** полупроводникового диода. Электрический пробой может происходить либо за счет лавинообразной ударной ионизации, когда неосновные носители в виде электронов, ускоренные в запиорном слое до больших скоростей, при соударениях с нейтральными атомами ионизируют эти атомы с переходом выбитых из атомов электронов в зону проводимости, либо за счет туннельного перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для наблюдения туннельного пробоя требуются поля  $E \sim 10^7 - 10^8 \text{ В/м}$  при толщине запиорного слоя  $d \sim 10^{-8} - 10^{-7} \text{ м}$ . Электрический пробой не приводит к разрушению  $p/n$ -перехода, поэтому после уменьшения обратного напряжения восстанавливается обычная вольт-амперная характеристика.

Тепловой пробой обусловлен генерацией носителей тока в  $p/n$ -переходе за счет теплового возбуждения и сопровождается разрушением материала. Для того, чтобы избежать теплового пробоя за счет выделения джоулевой теплоты, последовательно с полупроводниковым диодом включается резистор, ограничивающий величину протекающего тока и, соответственно, тепловыделение на  $p/n$ -переходе.

Поскольку электрический ток широко используется для передачи и обработки информации, разработка усилителей и генераторов электрических сигналов имеет очень большое практическое значение. **Полупроводниковые транзисторы**, позволившие решать эту задачу и создать современную элементную базу для микроэлектроники, были изобретены в 1948г. Дж.Бардином, У. Браттейном и У. Шокли, которые за это открытие получили в 1956г. Нобелевскую премию в области физики.

Транзистор представляет собой полупроводниковый кристалл с двумя  $p/n$ -переходами, где области с разными типами проводимости чередуются в виде  $pnp$  или  $npn$ . Благодаря этому один переход работает в пропускном режиме, а другой в запиорном. Рассмотрим транзистор типа  $npn$ , включенный по схеме с **общей базой** (рис. 9.3.) Левый полупроводник с электронной проводимостью называется **эмиттером**, центральный полупроводник с дырочной проводимостью – базой и левый полупроводник с электронной проводимостью – **коллектором**.



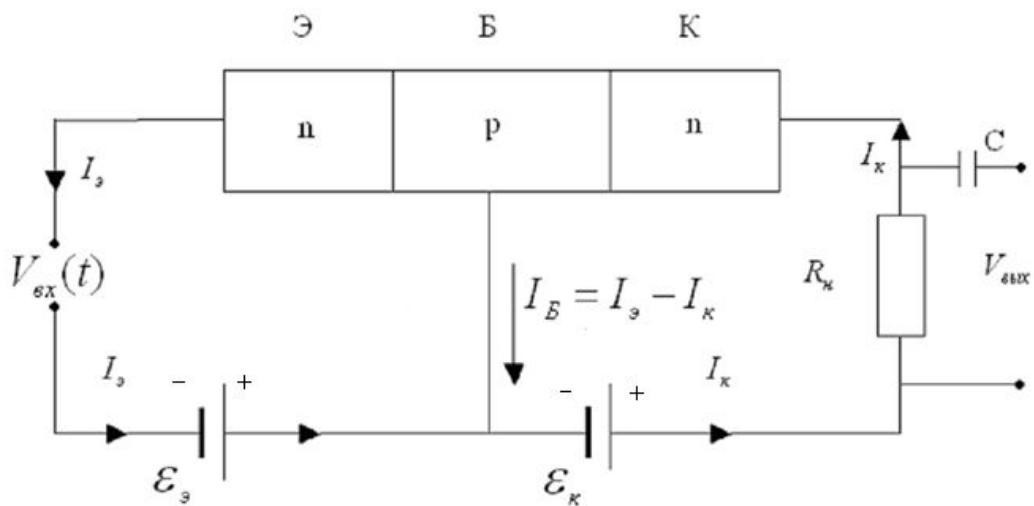


Рис.9.3

Входной сигнал в виде переменного напряжения  $V_{\text{вх}}(t) = V_1 \sin \omega t$ ,  $V_1 = \text{const}$  подается в цепь эмиттера, куда входит источник постоянной ЭДС  $\mathcal{E}_э$  и  $p/n$ -переход, работающий в пропускном режиме. Напряжение на  $p/n$ -переходе

$$V_{\text{ЭБ}} = \mathcal{E}_э + V_1 \sin \omega t, \quad (9.8)$$

где  $V_{\text{ЭБ}} < \mathcal{E}_э$ , в соответствии с ВАХ на рис. 9.4 для  $V > 0$  определяет ток  $I_э(t)$  в эмитерной цепи (рис. 9.3). Величина  $\mathcal{E}_э$  задает рабочую точку  $A$  на ВАХ и постоянную составляющую протекающего тока.

Благодаря большой крутизне ВАХ в области  $V_{\text{ЭБ}} > 0$  малые изменения входного напряжения  $V_{\text{вх}}(t)$  приводят к большим колебаниям тока  $I_{\text{э} \min} < I_э < I_{\text{э} \max}$  около постоянного значения тока  $I_A$ , определяемого ЭДС  $\mathcal{E}_э$  источника постоянного напряжения. Большая амплитуда колебаний тока  $I_э$  обусловлена главным образом сильной зависимостью сопротивления  $p/n$ -перехода от подаваемого на него напряжения  $V_{\text{ЭБ}}$ .

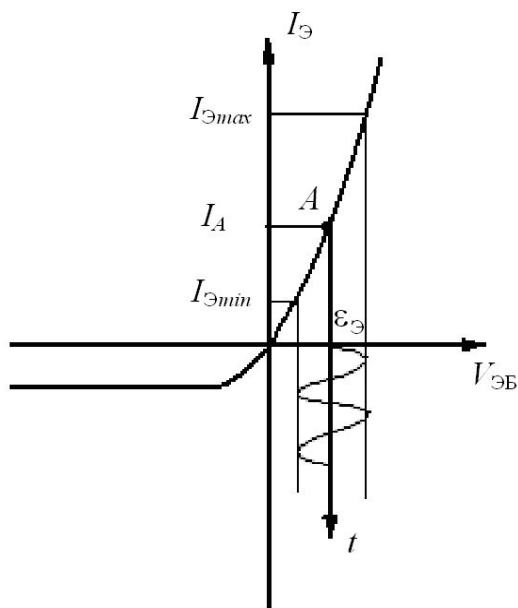


Рис. 9.4

При работе транзистора основные носители тока эмиттера (электроны) инжектируются в базу, где становятся неосновными носителями с временем жизни,

которое определяется **процессом рекомбинации** электронов и дырок (переходом электрона из зоны проводимости в валентную зону, когда прекращают свое существование сразу два носителя тока – электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне). При малой ширине базы электроны за время своей жизни успевают дойти до второго  $p/n$ -перехода и пройти в область коллектора.

Согласно закону Ома для коллекторной цепи

$$V_{БК.} + V_H = I_K R_{БК.} + I_K R_H = \mathcal{E}_K, \quad (9.9)$$

где  $I_K$  – ток в коллекторной цепи,  $R_{БК.}$  – сопротивление  $p/n$ -перехода база – коллектор,  $R_H$  – сопротивление нагрузки. Соотношения между напряжениями  $V_{вых} = V_H$  и  $V_{БК.}$ , а также ЭДС  $\mathcal{E}_K$  источника находятся с помощью ВАХ на рис.9.5 для  $V < 0$ . Ток электронов, инжектированных в коллектор, определяет величину тока насыщения  $I_s$  второго  $p/n$ -перехода в запиорном режиме (рис.9.5).

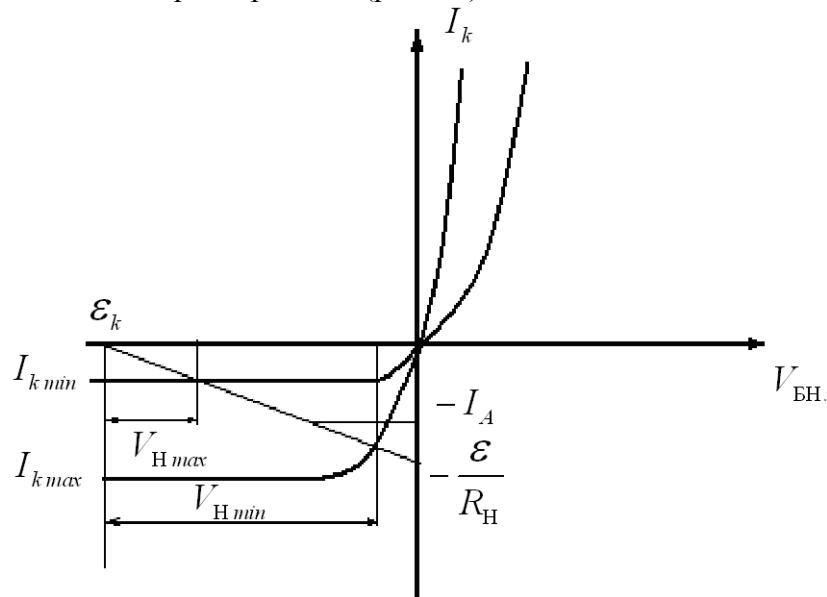


Рис. 9.5

В этом случае изменения напряжения  $V_{Hmax} < V < V_{Hmin}$  на нагрузочном сопротивлении  $R_H$  также определяются не только изменением тока  $I_K = I_s$ , но и изменениями сопротивления  $p/n$ -перехода БК, которое управляется с помощью напряжения  $V_{БК.}$ .

Малые изменения входного напряжения в силу экспоненциальной зависимости тока через  $p/n$ -переход, работающий в пропускном режиме, приводят к большим изменениям тока (см. формулу (9.4) и ВАХ на рис.9.4). Эти изменения тока через базу и второй  $p/n$ -переход передаются на достаточно большое сопротивление  $R_H$  нагрузки, что и обуславливает значительный коэффициент усиления по напряжению. Коэффициент усиления по напряжению  $K_V$  для схемы с общей базой определяется выражением

$$K_V = \frac{\Delta V_{вых}}{\Delta V_{вх}} \sim \frac{I_A R_H}{kT/e}, \quad (9.10)$$

где  $T$  – температура транзистора,  $e \cdot \Delta V_{вх} \ll kT$  (для  $T=300K$ ).

Усиление сигнала по мощности обеспечивает источник постоянной ЭДС  $\mathcal{E}_K$  в коллекторной цепи. В силу приближенного равенства

$$I_K \approx I_s \quad (9.11)$$

коэффициент усиления по току равен 1, а коэффициент усиления по мощности

$$K_N = \frac{\Delta V_{\text{ВЫХ.}} \cdot I_K}{\Delta V_{\text{ВХ.}} \cdot I_9} \sim \frac{\Delta V_{\text{ВЫХ.}}}{\Delta V_{\text{ВХ.}}} = K_V. \quad (9.12)$$

Для обеспечения равенства (9.11) используется база, ширина которой много меньше диффузионной длины электронов в области базы.

Рассмотрим подробнее механизм усиления переменного сигнала источником постоянной ЭДС. Ток в цепи коллектора

$$I_K = I_A + I_1(t) \quad (9.13)$$

состоит из постоянной компоненты  $I_A$  и **переменной компоненты**  $I_1(t)$ . Соответственно напряжения на сопротивлении нагрузки

$$V_H = V_{H0} + V_{H1}(t) \quad (9.14)$$

и на  $p/n$ -переходе БК

$$V_{BK} = V_{BK0} + V_{BK1}(t) \quad (9.15)$$

также имеют как постоянные  $V_{H0}$  и  $V_{BK0}$ , так и переменные  $V_{H1}(t)$  и  $V_{BK1}(t)$  составляющие.

Из (9.9), (9.13), (9.14), и (9.15) следует, что усредненная по времени электрическая мощность в коллекторной цепи удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} I_A \mathcal{E}_K &= \langle I_K V_{BK} \rangle + \langle I_K V_H \rangle = \\ &= I_A V_{BK0} + \langle I_1(t) V_{BK1}(t) \rangle + I_A V_{H0} + \langle I_1(t) V_{H1}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (9.16)$$

Поскольку колебания тока и напряжения на сопротивлении нагрузки происходят в фазе, а на  $p/n$  - переходе БК – в противофазе, то

$$\langle I_1(t) V_{H1}(t) \rangle = N_{\text{ВЫХ.}} > 0, \quad \langle I_1(t) V_{BK1}(t) \rangle = -N_{\text{ВЫХ.}}. \quad (9.17)$$

Подставляя формулы (9.17) в (9.16), получим

$$I_A \mathcal{E}_K = I_A V_{BK0} - N_{\text{ВЫХ.}} + I_A V_{H0} + N_{\text{ВЫХ.}} \quad (9.18)$$

Таким образом, усиление мощности переменного выходного сигнала объясняется перераспределением средней мощности переменной компоненты тока между  $p/n$  - переходом БК и нагрузочным сопротивлением за счет изменения сопротивления  $p/n$  – перехода БК с помощью инжекционного тока.

При включении транзистора по схеме с общим эмиттером входной сигнал подается на базовую цепь, а выходной сигнал снимается с нагрузочного сопротивления в коллекторной цепи. В этом случае входной сигнал одновременно усиливается как по напряжению, так и по току, поэтому коэффициент усиления по мощности может достигать величин порядка нескольких десятков тысяч.

Традиционные полупроводниковые элементы изготавливаются на основе одного монокристалла постоянного химического состава, что обеспечивает одинаковую ширину запрещенной зоны во всех сечениях кристалла. В **гетероструктурах** химический состав кристаллической решетки меняется по длине кристалла, причем геометрическое строение самой кристаллической решетки остается неизменной. Гетероструктуры получаются, например, на основе твердого раствора  $Al_x Ga_{1-x} As$ , где часть атомов  $Ga$  кристаллической решетке  $GaAs$  заменена атомами  $Al$ . Ширина запрещенной зоны в таком твердом растворе растет с увеличением доли  $x$  атомов  $Al$ . Совместимость полупроводников  $GaAs$  и  $AlAs$  обеспечивается весьма точным равенством их пространственных периодов  $d_1 = 5,63 \text{ \AA}$  ( $AlAs$ ) и  $d_1 = 5,653 \text{ \AA}$  ( $GaAs$ ) их кристаллических решеток. Если пространственные периоды существенно отличаются, то возникают многочисленные дефекты новой кристаллической структуры, которые не позволяют ее использовать в микроэлектронике. Гетероструктуры дают возможность варьировать не только концентрацию и тип носителей тока, но также эффективную массу и подвижность носителей тока, энергетический спектр кристалла, включая ширину его запрещенной зоны. Самым значительным достижением в этом направлении стало создание полупроводниковых лазеров на основе двойных гетероструктур, имеющих очень низкий ток возбуждения, большой срок службы и

работающих при комнатной температуре. Это привело к бурному развитию волоконно-оптических линий связи.

В настоящее время современные технологии, позволяют создавать полупроводниковые элементы с минимальными линейными размерами 0,1мкм, работа которых описывается исключительно законами квантовой механики. Это направление относится к нанотехнологии, где функциональные узлы фактически собираются из отдельных атомов и молекул. В марте 2006г. появилось сообщение о создании диода, состоящего всего из 40 атомов, объединенных в одну молекулу. Новая технология позволит уменьшить емкость транзисторов, которая во многом определяет их быстродействие. Нанося последовательно слой за слоем из разных атомов и регулируя должным образом химический состав и толщину каждого слоя, можно получить структуру с любой энергетической диаграммой. Набор таких сверхтонких слоев (толщиной до 10нм), число которых достигает нескольких тысяч, называется сверхрешеткой. Например, комбинируя в слоях сверхрешетки атомы *C*, *Si* и *O*, можно создать такую же энергетическую зонную структуру, как у кристалла золота. При этом цвет, блеск, химическая пассивность будут такими же, как у золота.

## Лекция 10. Магнитные свойства вещества

1. Магнитные свойства атома. Магнитные моменты элементарных частиц. Магнетон Бора и ядерный магнетон. Гиромагнитное отношение.
2. Отклик атома на внешнее магнитное поле.
3. Магнитное поле в веществе. Намагниченность. Магнитная восприимчивость и проницаемость. Диа- и парамагнетики.

Магнитное поле любого вещества создается движущимися заряженными элементарными частицами, образующими это вещество: электронами, протонами и кварками. В квантовой механике рассматривают два вида движения заряженных элементарных частиц, с которыми связано магнитное поле атома: 1) внешнее орбитальное, где центр масс частицы перемещается в пространстве, и 2) внутреннее спиновое при неподвижном центре масс. В дальней зоне соответствующее магнитное поле описывается выражением

$$\vec{B} = \mu_0 \left[ \frac{3(\vec{\mu}_M \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_M}{r^3} \right], \quad (10.1)$$

где  $\vec{B}$  – вектор магнитной индукции,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-11}$  А/м - магнитная постоянная,  $\vec{\mu}_M$  – магнитный момент, создаваемый движением частицы,  $\vec{r}$  - радиус-вектор, проведенный из частицы в точку наблюдения.

По порядку величины спиновый и орбитальный магнитные моменты атомных электронов определяются естественной единицей магнитного момента, называемой **магнетоном Бора**,

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2, \quad (10.2)$$

где  $m_e$  – масса электрона.

Соответствующие магнитные моменты нуклонов, образующих атомное ядро, на три порядка меньше и определяются другой естественной единицей магнитного момента, называемой **ядерным магнетоном**,

$$\mu_{\text{я}} = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2, \quad (10.3)$$

где  $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27}$  кг – масса протона. Электрически нейтральный нейтрон обладает магнитным моментом, обусловленный с его внутренней кварковой структурой.

Количественно связь между движением элементарной частицы и ее магнитным моментом выражается с помощью **гиромагнитного, или магнитомеханического отношения**. Это гиромагнитное отношение устанавливает пропорциональность между магнитным моментом и соответствующим угловым моментом, т.е. моментом импульса орбитального или спинового движения. В случае электрона

$$\vec{\mu}_{eL} = -\gamma \vec{L}, \quad \vec{\mu}_{eS} = -2\gamma \vec{S}, \quad (10.4)$$

где  $\gamma = e/2m_e$  – гиромагнитное отношение,  $\vec{L}$  – угловой момент орбитального движения и  $\vec{S}$  – спиновой момент. Знак «-» связан с отрицательным зарядом электрона. Коэффициент 2 во втором соотношении указывает на то, что спин электрона не есть простое механическое вращение вокруг некоторой оси.

Полное магнитное поле атома создается всеми движущимися элементарными частицами, входящими в состав атома, с учетом как спинового, так и орбитального движения и описывается суммарным магнитным моментом всех элементарных частиц атома.

Если атом поместить во внешнее магнитное поле, то движение его элементарных частиц меняется и соответственно изменяется энергетический спектр как атома (системы электронов), так и атомного ядра (системы нуклонов). Изменение энергетического спектра квантовой системы под действием внешнего магнитного поля называется **эффектом Зеемана**. Он заключается в том, что энергетические уровни смещаются по оси энергии и расщепляются на подуровни вследствие снятия вырождения исходных атомных уровней. На языке классической физики эффект Зеемана описывается как появление среднего магнитного момента атома, ориентированного вдоль вектора магнитной индукции  $\vec{B}$  внешнего поля.

Нас интересует макроскопический отклик вещества на внешнее магнитное поле, который описывается с помощью вектора намагниченности  $\vec{I}$ , равному суммарному магнитному моменту единицы объема вещества. В дальнейшем вклад атомных ядер в намагниченность не учитывается, поскольку ядерный магнетон на три порядка меньше магнетона Бора.

Намагниченность изотропного вещества в слабом магнитном поле описывается формулой

$$\vec{I} = \sum_i \vec{\mu}_i = \chi_M \vec{H}. \quad (10.5)$$

Здесь  $\vec{\mu}_i$  – магнитный момент  $i$ -го атома,  $\vec{H}$  – напряженность магнитного поля,  $\chi_M$  – магнитная восприимчивость вещества, являющаяся безразмерной величиной. Суммирование в (9.5) ведется по всем атомам в единице объема. Предполагается, что в отсутствие внешнего магнитного поля намагниченность вещества равна нулю.

Вектор магнитной индукции в веществе описывается следующими выражениями:

$$\vec{B} = \mu_o \vec{H} + \mu_o \vec{I} = \mu_o (1 + \chi_M) \vec{H} = \mu_o \mu \vec{H}, \quad (10.6)$$

где  $\mu = 1 + \chi_M$  – относительная магнитная проницаемость вещества.

В зависимости от величины и знака магнитной восприимчивости  $\chi_M$  обычно выделяют три класса твердых тел.

1) Диамагнетики, у которых  $\chi_M < 0$  и  $\mu < 1$ . В отсутствие внешнего магнитного поля магнитные моменты атомов диамагнитного вещества равны нулю. При наложении внешнего магнитного поля меняется движение атомных электронов и индуцируются магнитные моменты атомов, магнитное поле которых в соответствии с правилом Ленца

стремится компенсировать внешнее магнитное поле. Идеальным диамагнетиком является сверхпроводник, для которого  $\chi_M = -1$ , поэтому внешнее магнитное поле меньше критического не проникает внутрь сверхпроводника. Собственное магнитное поле сверхпроводника, компенсирующее внешнее магнитное поле, создают поверхностные незатухающие токи, которые возбуждаются за счет ЭДС электромагнитной индукции при включении внешнего магнитного поля. Для обычных диамагнетиков магнитная восприимчивость  $\chi_M = -(1 \div 300) \cdot 10^{-6}$  и практически не зависит от температуры.

2) Парамагнетики, у которых  $\chi_M > 0$ ,  $\mu > 1$ , при этом величина  $\chi_M = (1 \div 100) \cdot 10^{-6}$ . В отсутствие внешнего магнитного поля атомы парамагнетика обладают отличным от нуля постоянным магнитным моментом  $\vec{\mu}_a$ . В состоянии термодинамического равновесия эти магнитные моменты ориентированы совершенно хаотически, поэтому суммарный магнитный момент единицы объема вещества в среднем равен нулю и намагниченность отсутствует. Внешнее магнитное поле создает вращающий момент

$$\vec{M}_{\text{вр.}} = [\vec{\mu}_a \vec{B}],$$

действующий на атомы, который поворачивает магнитные моменты и стремится их выстроить по вектору магнитной индукции  $\vec{B}$ . Если вектор  $\vec{\mu}_a$  направлен по вектору  $\vec{B}$ , вращающий момент обращается в нуль, а магнитная энергия атома  $-(\vec{\mu}_a \vec{B})$  во внешнем поле принимает минимальное значение, что соответствует устойчивому положению равновесия атома. Полному выстраиванию в одном направлении всех атомных магнитных моментов мешает тепловое движение, поэтому магнитная восприимчивость парамагнетиков уменьшается с ростом температуры как  $1/T$  (закон Кюри).

3) Ферромагнетики, у которых характеристики  $\chi_M(H) > 0$ ,  $\mu(H) > 1$  и зависят от величины  $H$ , а максимальные значения  $\chi_M = 10^3 \div 10^6$ .

### Лекция 11. Ферромагнетизм.

1. Основные свойства ферромагнетиков. Кривая намагничивания. Гистерезис. Домены.
2. Физическая природа ферромагнетизма. Обменное взаимодействие электронов.
3. Антиферромагнетики. Ферримагнетики.

В отсутствие внешнего магнитного поля атомы ферромагнетиков имеют постоянные магнитные моменты. Для ферромагнетиков характерна спонтанная намагниченность макроскопических небольших областей, возникающая в отсутствие внешнего магнитного поля, если температура ферромагнетика меньше так называемой **температуры Кюри**  $T_K$ . При  $T > T_K$  спонтанная намагниченность исчезает, поскольку происходит фазовый переход II рода из ферромагнитной фазы в парамагнитную фазу. Для железа температура Кюри  $t_K \approx 770^\circ\text{C}$ . Если линейные размеры ферромагнетика достаточно большие, спонтанная намагниченность возникает в относительно небольших областях (доменах). Домены обладают намагниченностью примерно одинаковой по величине, но разной ориентации. Полная спонтанная намагниченность всего образца обычно равняется нулю. Это соответствует минимуму магнитной энергии системы. Форма и размеры доменов, также определяемые условием минимума энергии, различны для разных ферромагнетиков.

Другой характерной особенностью ферромагнетиков является нелинейная зависимость магнитной индукции  $\vec{B}$  от напряженности магнитного поля  $\vec{H}$ , поскольку намагниченность обусловлена не только текущей величиной магнитного поля, но и предысторией данного магнитного состояния образца. Это проявляется в гистерезисной



быть антисимметричной и изменять свой знак на противоположный при перестановке координат  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$  или спиновых переменных  $s_1$  и  $s_2$  электронов:

$$\begin{aligned}\Phi_I &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) - \Phi_1(\vec{r}_2) \Phi_2(\vec{r}_1) \} \varphi_0(s_1, s_2), \quad \varphi_0(s_2, s_1) = \varphi_0(s_1, s_2), \\ \Phi_{II} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) + \Phi_1(\vec{r}_2) \Phi_2(\vec{r}_1) \} \varphi_0(s_1, s_2), \quad \varphi_0(s_2, s_1) = -\varphi_0(s_1, s_2).\end{aligned}\quad (11.1)$$

Здесь  $\varphi_0(s_1, s_2)$  – часть волновой функции, зависящая от спиновых переменных электронов. Перестановка спиновых переменных  $s_1$  и  $s_2$  сохраняет знак функции  $\varphi_0$ , если спины имеют одинаковую ориентацию, и изменяет этот знак на противоположный, если спины имеют противоположную ориентацию.

Взаимная ориентация спинов  $s_1$  и  $s_2$  определяется требованием минимума кулоновской энергии взаимодействия двух электронов

$$V_{\text{кул}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (11.2)$$

где  $e$  – заряд электрона и  $\vec{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -го электрона,  $i=1,2$ .

Согласно формализму квантовой механики эта энергия в состоянии с волновой функцией  $\Phi_I$  имеет вид

$$\begin{aligned}\langle V_{\text{кул}} \rangle_I &= \int \int_{V_1 V_2} \Phi_I^* V_{\text{кул}} \Phi_I dV_1 dV_2 = \int \int_{V_1 V_2} |\Phi_1(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\Phi_2(\vec{r}_2)|^2 \cdot V_{\text{кул}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2 + \\ &+ \text{Re} \int \int_{V_1 V_2} \Phi_1^*(\vec{r}_1) \Phi_2^*(\vec{r}_2) \Phi_1(\vec{r}_2) \Phi_2(\vec{r}_1) \cdot V_{\text{кул}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2 = E_0 - E_1.\end{aligned}\quad (11.3)$$

Здесь индекс (\*) означает комплексное сопряжение (замену  $i$  на  $-i$ ),  $\text{Re}$  – взятие вещественной части выражения,  $V_1$  – объем области, определяемый радиус-вектором  $\vec{r}_1$ ,  $V_2$  – объем области, определяемый радиус-вектором  $\vec{r}_2$ . Величина  $E_0$  есть классическая кулоновская энергия взаимодействия двух электронов, находящихся в состояниях  $\Phi_1(\vec{r}_1)$  и  $\Phi_2(\vec{r}_2)$ , которая убывает как  $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ . Величина  $E_1$  есть энергия, обязанная своим появлением принципу Паули, убывание которой с расстоянием зависит от пространственного перекрытия волновых функций  $\Phi_1(\vec{r}_1)$  и  $\Phi_2(\vec{r}_1)$ , а также  $\Phi_1(\vec{r}_2)$  и  $\Phi_2(\vec{r}_2)$ . Эта энергия называется **обменной**, поскольку она возникает благодаря структуре волновой функции (9.7), учитывающей перестановку координат и спиновых переменных электронов.

В состоянии с волновой функцией  $\Phi_I$  энергия кулоновского взаимодействия описывается выражением

$$\langle V_{\text{кул}} \rangle = E_0 - E_1. \quad (11.4)$$

Если величина  $E_1 > 0$ , электронам энергетически выгодно находиться в состоянии  $\Phi_I$ , где спиновая компонента волновой функции симметрична относительно перестановки спиновых переменных электронов. В этом случае спины обоих электронов имеют одинаковую ориентацию. Параллельная ориентация спинов наблюдается у двух внешних электронов молекулы  $O_2$ . В кристалле обменное взаимодействие такого типа выстраивает магнитные моменты соседних атомов в одном направлении, что приводит к ферромагнетизму. Отметим, что энергия обменного взаимодействия в ферромагнетике прямо пропорциональна квадрату его намагниченности насыщения  $I_S^2$ .

Если обменная энергия  $E_1 < 0$ , электронам энергетически выгодно находиться в состоянии  $\Phi_{II}$  с антисимметричной спиновой компонентой волновой функции. В этом состоянии спины электронов соседних атомов имеют противоположные направления.



Данная антипараллельная ориентация спинов имеется в молекуле  $H_2$ . Соответствующее обменное взаимодействие в кристалле приводит к антиферромагнетизму. Антиферромагнетизм существует только при температуре  $T < T_N$ , которая называется **температурой Нееля**. Выше температуры Нееля антиферромагнетик превращается в парамагнетик. Интересно отметить, что антиферромагнетик также имеет доменную структуру, причем в соседних доменах антипараллельные спины ориентированы взаимно перпендикулярно.

Наиболее общий случай магнитной упорядоченности – ферримагнетизм – имеется в кристаллах, где решетка содержит ионы разной валентности или ионы разных металлов. Между такими ионами существует отрицательное обменное взаимодействие, стремящееся установить их магнитные моменты антипараллельно. При этом обе подрешетки магнитных моментов имеют различные по величине магнитные моменты, зависящие от природы ионов. Примером ферримагнетика является магнетик  $FeOFe_2O_3$ , где подрешетки противоположно ориентированных магнитных моментов создаются ионами  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Антиферромагнетизм, являющийся частным случаем ферримагнетизма, наблюдается в кристаллах  $Cr$ . На рис. 11.2 показаны ориентации магнитных моментов атомов в а) ферромагнетике, б) антиферромагнетике и в) ферримагнетике.

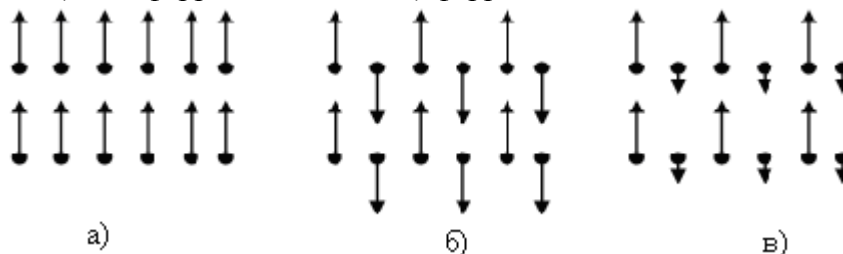


Рис.11.2

Если парамагнетизм и диамагнетизм вещества проявляется в любом агрегатном состоянии, то ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм наблюдается только в кристаллах, где частицы расположены в пространстве строго периодически и имеет место коллективизация электронов. Магнитное упорядочение зависит от структуры кристаллической решетки. Поскольку кристалл обладает анизотропией, у монокристалла ферромагнитного материала магнитные свойства различны в разных направлениях. В случае монокристалла железа, имеющего решетку типа объемноцентрированного куба, при данном значении  $H$  напряженности магнитного поля намагниченность наименьшая в направлении ребра куба (ось трудного намагничивания) и наибольшая в направлении пространственной диагонали куба (ось легкого намагничивания). Эти намагниченности при одинаковой величине напряженности магнитного поля могут отличаться в два раза. Энергетически выгодным является ориентация магнитных моментов атомов вдоль осей легкого намагничивания.

Магнитное упорядочение кристаллов есть кооперативное явление, где возникает коррелированное поведение атомных магнитных моментов. Это коллективное согласованное поведение зависит от координационного числа, пространственной размерности кристаллической решетки и температуры. Любое магнитное упорядочение наблюдается только в области достаточно низкой температуры  $T < T_K$ , где температура Кюри  $T_K$  определяется величиной энергии обменного взаимодействия  $E_1$  и порядку величины

$$T_K = \frac{E_1}{k},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Для типичного значения  $E_1 = 10^{-20}$  Дж,  $T_K = 740$  К.

## **Литература**

### **а) основная:**

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики. т. I–V. Издательство: Физматлит.МФТИ. 2002-2005.
2. Воронов В.К., Подоплелов А.В. Современная физика. – М.: Комкнига, 2005
3. Физика твёрдого тела. Под ред. Верещагина И.К.-М.:Высшая школа,2001
4. Бутиков Е.И. и др. Физика. Кн.3. Строение и свойства вещества, 2004
5. Гуревич А.Г. Физика твердого тела. Учебное пособие для студентов физических специальностей университетов и технических университетов. – С.-Пб.: Изд-во «Невский диалект», 2004.

### **б) дополнительная:**

1. Щука А.А. Нанoeлектроника. – М.: Физматкнига, 2007.
2. Колоколов \А.А. Конспект лекций по курсу «Физические основы измерений и эталоны»-М.:ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН»,2012
3. Кухаркин Е.С. Электрофизика информационных систем. – М.: Высшая школа, 2001.

## **6. Перечень вопросов, выносимых на экзамен**

1. Кристаллы, аморфные тела и жидкости.
2. Элементарная ячейка кристаллической решетки. Трансляционная симметрия. Типы элементарных ячеек.
3. Модель сплошной среды. Обратимые (упругие) деформации. Закон Гука. Предел упругости.
4. Продольные и поперечные упругие волны. Фазовая скорость упругих волн. Фононы.
5. Необратимые (пластические) деформации. Текучесть. Предел прочности.
6. Дефекты кристаллической решетки (точечные, линейные и объемные). Влияние дефектов на свойства кристаллов. Модель теплового движения кристаллической решетки.
7. Классическая теория теплоемкости кристалла. Закон Дюлонга и Пти.
8. Квантовая теория Эйнштейна. Теплоемкость кристаллов вблизи абсолютного нуля температур.
9. Теория Дебая. Нормальные колебания кристаллической решетки. Частота и температура Дебая.
10. Тепловое расширение кристаллов.
11. Классическая теория электронного газа П. Друде. Формулы Друде для коэффициентов теплопроводности и электропроводности. Теплоемкость классического электронного газа.
12. Закон Видемана-Франца.
13. Квантовая теория металлов А. Зоммерфельда. Одночастичное приближение. Энергетический спектр. Плотность состояний свободных электронов.
14. Заполнение квантовых состояний электронами при абсолютном нуле температуры. Распределение Ферми-Дирака. Свойства свободных электронов при абсолютном нуле температуры. Энергия и поверхность Ферми.
15. Квантовые формулы электропроводности, для коэффициентов теплопроводности и теплоемкости электронного газа.
16. Ограниченность модели идеального газа свободных электронов металла.
17. Волновая функция электрона в кристалле. Теорема Блоха. Квазиимпульс.
18. Приближения слабой и сильной связи. Образование энергетических зон.
19. Заполнение энергетических зон электронами. Разделение кристаллов на проводники, диэлектрики и полупроводники.
20. Уравнение движения электрона проводимости в электрическом поле. Эффективная масса электрона.
21. Собственные полупроводники. Понятие дырки. Зависимость электропроводности собственного полупроводника от температуры.

22. Примесные полупроводники. Примеси донорного и акцепторного типов. Электронная и дырочная проводимости.
23. Диэлектрики. Проводимость диэлектриков. Электрический пробой диэлектриков. Пьезоэлектрики и сегнетоэлектрики.
24. Физическая модель границы металла. Работа выхода электрона.
25. Внешний и внутренний фотоэффекты.
26. Термоэлектронная и автоэлектронная (холодная) эмиссии.
27. Электрический контакт двух металлов. Внутренняя и внешняя контактные разности потенциалов.
28. Термоэлектродвижущая сила. Термопара.
29. Электрический контакт двух полупроводников с разными типами проводимости ( $p/n$  – переход).
30. Вольт – амперная характеристика и коэффициент выпрямления полупроводникового диода. Электрический пробой диода.
31. Магнитные свойства атома. Магнитные моменты элементарных частиц. Магнетон Бора и ядерный магнетон. Гиромагнитное отношение.
32. Отклик атома на внешнее магнитное поле.
33. Магнитное поле в веществе. Намагниченность. Магнитная восприимчивость и проницаемость. Диа-, пара- и ферромагнетики.
34. Основные свойства ферромагнетиков. Домены. Кривая намагничивания. Гистерезис.
35. Физическая природа ферромагнетизма. Обменное взаимодействие электронов. Антиферромагнетики. Ферримагнетики.