

Министерство образования и науки Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Московский государственный технологический университет «Станкин»

Кафедра физики

**А.А. Колоколов**

## **Физика твердого тела**

конспект лекций

Москва

2012

УДК 539  
ББК 22.37

**Колоколов А.А.**

«Физика твердого тела»: конспект лекций / А.А.Колоколов. – М.: ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН», 2012. – 142с.

Рассматриваются строение и физические свойства кристаллов, описываются тепловые, электрические, магнитные и оптические явления в твердых телах, приведены основные сведения о резонансных методах исследования вещества. Курс лекций предназначен для аспирантов по специальности 01.04.04 «Физическая электроника».

УДК 539  
ББК 22.37

© Колоколов А.А.  
© ФГБОУ ВПО МГТУ «Станкин», 2012

## **Содержание**

### **Раздел I. Механические и тепловые свойства твердых тел**

#### **1. Строение кристаллов и их механические свойства.....8**

##### **Лекции №1, 2**

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, двумерные и объемные). Влияние дефектов на свойства кристаллов. Роль поверхности.

#### **2. Тепловые свойства кристаллов.....20**

##### **Лекции №3, 4**

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.
4. Теория Дебая. Нормальные колебания кристаллической решетки. Частота и температура Дебая.
5. Тепловое расширение кристаллов. Температура плавления.
6. Теплопроводность кристаллической решетки.

## **Раздел II. Электронные свойства твердых тел**

### **3. Модель свободных электронов металла.....32**

#### **Лекция №5**

1. Классическая теория электронного газа П. Друде. Формулы Друде для коэффициентов теплопроводности и электропроводности (удельной проводимости). Теплоемкость классического электронного газа.
2. Закон Видемана-Франца.
3. Квантовая теория свободных электронов металлов А. Зоммерфельда. Одночастичное приближение. Энергетический спектр. Плотность состояний свободных электронов.
4. Заполнение квантовых состояний электронами при абсолютном нуле температуры. Распределение Ферми-Дирака. Свойства свободных электронов при абсолютном нуле температуры. Энергия, импульс и поверхность Ферми.
5. Квантовые формулы для коэффициента теплопроводности, электропроводности и теплоемкости электронного газа.
6. Ограниченность модели идеального газа свободных электронов металла.

### **4. Зонная теория кристаллов.....44**

#### **Лекции №6, 7**

1. Волновая функция электрона в периодическом потенциальном поле. Теорема Блоха. Квазиимпульс. Теорема Крамерса.
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.
5. Собственные полупроводники. Понятие дырки. Зависимость электропроводности собственного полупроводника от температуры.
6. Примесные полупроводники. Примеси донорного и акцепторного типов. Электронная и дырочная проводимости.

7. Диэлектрики. Проводимость диэлектриков. Электрический пробой диэлектриков. Пьезоэлектрики и сегнетоэлектрики.
8. Понятие квазичастиц в физике твердого тела.

## **5. Контактные явления на границе раздела двух твердых тел.....65**

### **Лекции №8, 9**

1. Физическая модель границы металла. Работа выхода электрона.
2. Внешний и внутренний фотоэффекты.
3. Термоэлектронная и автоэлектронная (холодная) эмиссии.
4. Электрический контакт двух металлов. Внутренняя и внешняя контактные разности потенциалов.
5. Термоэлектродвижущая сила. Термопара.
6. Электрический контакт двух полупроводников с разными типами проводимости ( $p/n$  – переход).
7. Вольт – амперная характеристика и коэффициент выпрямления полупроводникового диода. Электрический пробой диода.
8. Транзистор. Схема включения транзистора с общей базой. Коэффициенты усиления транзистора по току, напряжению и мощности.
9. Понятие о гетероструктурах.

## **Раздел III. Магнитные свойства вещества**

## **6. Основные виды магнетиков.....82**

### **Лекция №10**

1. Магнитные свойства атома. Магнитные моменты элементарных частиц. Магнетон Бора и ядерный магнетон. Гиромагнитное отношение.
2. Отклик атома на внешнее магнитное поле. Эффект Зеемана.
3. Магнитное поле в веществе. Намагниченность. Магнитная восприимчивость и проницаемость. Диа-, пара- и ферромагнетики.
4. Основные свойства ферромагнетиков. Домены. Температура Кюри. Кривая намагничивания. Гистерезис.

5. Физическая природа ферромагнетизма. Обменное взаимодействие электронов. Антиферромагнетики. Ферромагнетики.
6. Спиновые волны.

#### **Раздел IV. Гальваномагнитные явления**

#### **7. Классический и квантовый эффекты Холла.....94**

##### **Лекции №11, 12**

1. Действие силы Лоренца на носители тока в проводниках и полупроводниках.
2. Гальваномагнитные явления.
3. Классический эффект Холла. Холловская разность потенциалов.
4. Размерные квантовые эффекты.
5. Двумерная электронная система.
6. Квантование движения электрона в постоянном и однородном магнитном поле. Уровни Ландау.
7. Квантование магнитного потока.
8. Целочисленный квантовый эффект Холла.
9. Дробный квантовый эффект Холла.

#### **Раздел V. Сверхпроводимость**

#### **8. Физические свойства сверхпроводников. Эффекты Джозефсона.....108**

##### **Лекции №13, 14**

1. Явление сверхпроводимости. Критическая температура. Куперовские пары. Энергетическая щель.
2. Магнитные свойства сверхпроводников. Поверхностный сверхпроводящий ток. Эффект Мейснера. Критическое магнитное поле. Сверхпроводники второго рода.
3. Квантование магнитного потока. Эффект Ааронова – Бома.
4. Система слабосвязанных сверхпроводников. Эффекты Джозефсона.
5. Сверхпроводящий квантовый интерференционный детектор магнитного поля (СКВИД).

6. Высокотемпературная сверхпроводимость.

## **Раздел VI. Взаимодействие электромагнитных волн с твердыми телами**

### **9. Поглощение кристаллами оптического излучения.....119**

#### **Лекции №15, 16**

1. Поглощение электромагнитных волн свободными электронами металла.
2. Скин-эффект. Толщина скин – слоя.
3. Циклотронный резонанс.
4. Оптические переходы в полупроводниках. Экситоны.
5. Полупроводниковые светодиоды и лазеры.

## **Раздел VII. Резонансные методы исследования вещества**

### **10. Электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс и эффект Мессбауэра.....128**

#### **Лекции №17, 18**

1. Электронный парамагнитный резонанс.
2. Ядерный магнитный резонанс.
3. Излучение и поглощение электромагнитных волн атомными ядрами. Эффект отдачи.
4. Эффект Мессбауэра. Мессбауэровские спектры.
5. Опыт Р.В.Паунда и Г.А.Ребки. Время и гравитация.

### **Библиографический список.....142**

## Раздел I. Механические и тепловые свойства твердых тел

### 1. Строение кристаллов и их механические свойства

#### Лекции №1, 2

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, двумерные 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. Кристаллы имеют определенную температуру плавления, а их физические свойства анизотропны (зависят от направления). Например, прочность кристаллов меди, имеющих простую кубическую решетку, в направлении ребер элементарной ячейки в 2,3 раза меньше, чем в направлении диагонали ячейки.

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. Тепловое движение частиц аморфных тел такое же как в кристаллах. 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 удлиненную палочкообразную форму. Жидкие кристаллы сохраняют текучесть, но при этом обладают определенным порядком в пространственном расположении молекул и анизотропией ряда физических свойств (упругости, электропроводности, магнитной восприимчивости, диэлектрической проницаемости).

В природе кристаллы являются более распространенными, 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 (правиле) Паули для электронов и кулоновском взаимодействии заряженных частиц.

По характеру взаимодействия частиц 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 (средняя энергия взаимодействия двух соседних частиц)  $\epsilon_{\text{св}} \sim 10 \text{ эВ}$  (алмаз, кремний, германий).

2) **Ионная связь**, определяемая кулоновским взаимодействием соседних ионов, с энергией связи  $\epsilon_{\text{св}} \sim 10 \text{ эВ}$  (поваренная соль).

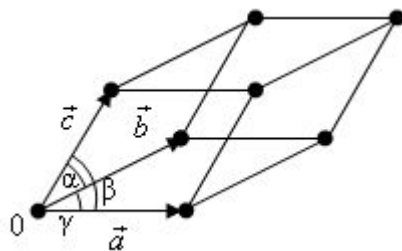
3) **Металлическая связь**, образованная за счет взаимодействия коллективизированных электронов с ионами кристалла, с энергией связи  $\epsilon_{\text{св}} \sim (1 \div 5) \text{ эВ}$  (металлы).

4) **Ван – дер – ваальсова связь**, где взаимодействуют флуктуирующие во времени электрические дипольные моменты молекул, с энергией связи  $\epsilon_{\text{св}} \sim (0,01 \div 0,1) \text{ эВ}$  (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 также **гране** - и **объемноцентрированные** элементарные ячейки, где частицы расположены соответственно в центрах граней и в центре параллелепипеда. Кроме того, существуют **базоцентрированные** элементарные ячейки, где

частицы расположены в вершинах и в центрах только двух противоположных граней.



**Рис. 1.1**

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

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

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**.

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.

Все кристаллы делятся на **7 кристаллических систем (сингоний)**, определяемых формой простой ячейки, которая зависит от соотношения между величинами ребер  $a$ ,  $b$  и  $c$ , а также от соотношений между углами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Центрирование граней и объемов не меняет симметрии решетки, но приводит к появлению еще **7 новых типов решетки**. Таким образом, существует всего **14 типов решеток**, которые называются **решетками Браве**:

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

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**

$$\Delta = \frac{V_1 \cdot Z}{V_2}, \quad (1.2)$$

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 дискретным строением кристаллов можно пренебречь и описывать кристалл как **сплошную однородную среду**. Для этого достаточно, чтобы характерные

пространственные параметры описываемых физических процессов были много больше пространственного периода кристаллической решетки. Это дает возможность усреднять физические процессы по области, объем которой много больше 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.

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 элемента при его постоянной форме, и **деформации сдвига**, где меняется форма элемента при его 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

$$\sigma_n = K \cdot \varepsilon, \quad (1.3)$$

где  $\sigma_n$  – нормальное напряжение, действующее на поверхность достаточно малого элемента среды,  $\vec{n}$  – единичный вектор внешней нормали к поверхности элемента,  $\varepsilon = \Delta V/V$  – относительное изменение объема  $V$  элемента, являющееся мерой деформации,  **$K$  – модуль всестороннего сжатия**;

2) деформация сдвига

$$\sigma_\tau = G \cdot \varepsilon, \quad (1.4)$$

где  $\sigma_\tau$  – касательное напряжение,  $\varepsilon$  – деформация сдвига, равная углу наклона боковой грани кубического элемента в направлении действия касательного напряжения относительно ее равновесного вертикального положения,  **$G$  – модуль сдвига**.

Обычно рассматривается изотермическая ( $T = const$ ,  $K = K_T$ ,  $G = G_T$ ) или адиабатическая деформация (деформируемый элемент теплоизолирован  $\Delta Q = 0$ ,  $K = K_S$ ,  $G = G_S$ ).

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

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0, \quad (1.5)$$

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,

$$v = v_{\parallel} = \sqrt{\frac{K + 4G/3}{\rho}} . \quad (1.6)$$

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

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

$$v = v_{\perp} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} . \quad (1.7)$$

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

$$\frac{\omega}{k} = v , \quad (1.8)$$

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

$$\lim_{k \rightarrow 0 (\lambda \rightarrow \infty)} \omega(k) = 0 . \quad (1.9)$$

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

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  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·с, постоянная Планка  $\hbar = h/2\pi$ ,  $\vec{k}$  – волновой вектор упругой волны. Фононы обладают целочисленным спином и относятся к бозонам.

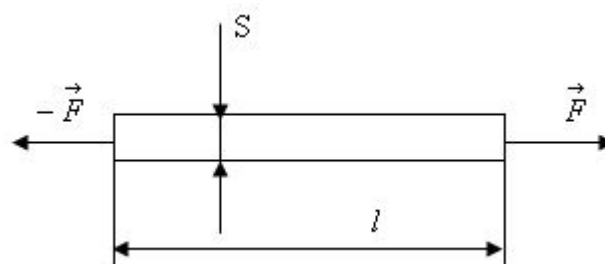
При больших нагрузках деформации становятся **необратимыми (пластическими)**. В этом случае после снятия внешней нагрузки в твердом теле сохраняются остаточные деформации. В области пластической деформации изменяются химические, электрические и магнитные свойства материала, а также возникают дефекты кристаллической решетки, плотность которых в процессе деформации может возрасти на 9 порядков. Максимальное напряжение, при котором упругие деформации переходят в пластические, называется **пределом упругости**.

Естественная последовательность различных стадий деформации твердого тела наблюдается при его разрушении в процессе квазистационарного увеличения внешней нагрузки.

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.1.2). В этом случае закон Гука принимает вид:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (1.10)$$

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

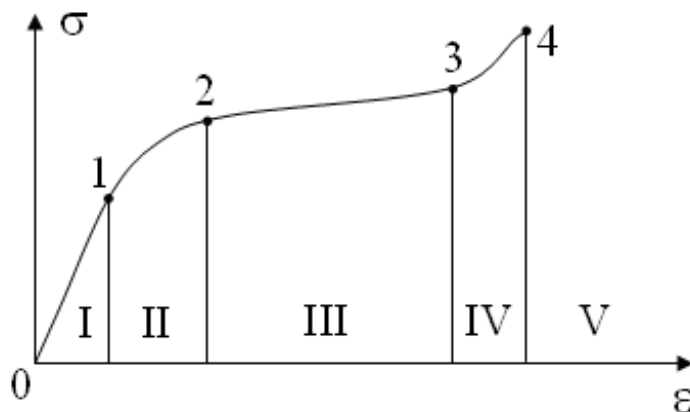


**Рис. 1.2**



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

На рис.1.3 приведен график зависимости деформации  $\varepsilon = \Delta l/l$  стержня от растягивающей нагрузки, на котором выделены 5 основных областей:



**Рис. 1.3**

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.

Для алюминия  $\sigma_1=2,2 \cdot 10^7 \text{ Па}$ ,  $\varepsilon_1=0,2$ ;  $\sigma_4=5 \cdot 10^7 \text{ Па}$ ,  $\varepsilon_4=0,45$ ; для железа  $\sigma_1=1,7 \cdot 10^8 \text{ Па}$ ,  $\varepsilon_1=0,2$ ;  $\sigma_4=2,9 \cdot 10^8 \text{ Па}$ ,  $\varepsilon_4=0,5$ .

Эксперименты показали, что теоретическая прочность кристаллов  $\sigma_T \sim \varepsilon_{\text{св}}/d^3 \sim 10^{10} - 10^{12} \text{ Па}$ , где  $\varepsilon_{\text{св}}$  – 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 межузлиях решетки, вакансий - незаполненных узлов решетки, линейные дефекты (дислокации, цепочки вакансий или межузельных атомов), двумерные (внешние поверхности кристаллов, границы зерен и

доменов) и объемные дефекты (пузырьки газа, скопления атомов примеси на дислокациях, поры, трещины, царапины).

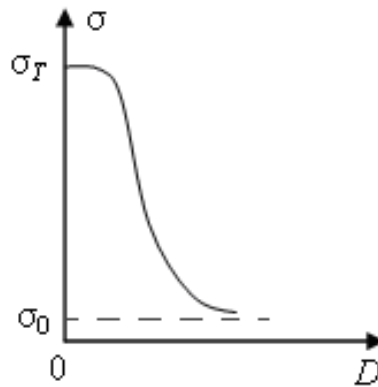
Образование дефектов происходит в процессе роста кристаллов, при пластической деформации, в результате облучения пучком быстрых частиц. В случае нагруженного однородного кристалла первичные деформационные дефекты образуются на его поверхности, где имеет место пониженное значение сдвиговой устойчивости 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.

Интересно отметить, что с ростом концентрации дефектов прочность кристаллов сначала падает, а затем, пройдя через минимум, начинает расти.

Полировка поверхности кристалла и использование специальных покрытий значительно повышает прочность кристаллов, поскольку уменьшается вероятность зарождения дефектов в поверхностном слое. С другой стороны, присутствие на поверхности кристаллов поверхностно-активных веществ, проникающих вглубь имеющихся трещин, существенно уменьшает прочность кристаллов (эффект Ребиндера).

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. 1.4 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.

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. В качестве структурных элементов



**Рис. 1.4**

деформации в порядке увеличения пространственного масштаба рассматриваются: 1) электроны, 2) атомы, 3) дислокации, 4) ячейки, трубки, двойники, 5) блоки, 6) фрагменты зерен, 7) зерна, 8) образец. Носителями пластической деформации могут быть любые структурные элементы, имеющие собственные поля напряжения, которое взаимодействует с внешним силовым полем и обеспечивает перемещение этих элементов в область меньшей энергии.

## 2. Тепловые свойства кристаллов

### Лекции №3, 4

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.
4. Теория Дебая. Нормальные колебания кристаллической решетки. Частота и температура Дебая.
5. Тепловое расширение кристаллов. Температура плавления.
6. Теплопроводность кристаллической решетки.

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 кристаллической решетки здесь рассматривается как материальная точка, имеющая в трехмерном пространстве только 3 поступательные 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**

$$U(r) = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6}, \quad (2.1)$$

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

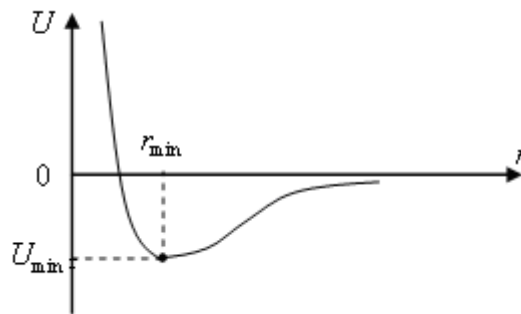
$$U_{min} = -\frac{C_2^2}{4C_1}, \quad (2.2)$$

когда расстояние между частицами

$$r = r_{min} = \sqrt[6]{2 \frac{C_1}{C_2}}. \quad (2.3)$$

Это устойчивое положение равновесия.

График зависимости  $U$  от  $r$  приведен на рис. 2.1. Если расстояние между частицами  $r < r_{min}$  и  $dU/dr < 0$ , между ними действуют силы отталкивания, а при  $r > r_{min}$  — силы притяжения, поскольку  $dU/dr > 0$ . Пространственный период кристаллической решетки определяется величиной  $r_{min}$ , где потенциальная энергия взаимодействия частиц имеет минимальное значение (2.2). Сам процесс кристаллизации связан с переходом равновесной системы взаимодействующих частиц в состояние с минимальной потенциальной энергией.



**Рис. 2.1**

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, где потенциальную энергию можно приближенно записать в виде:

$$U = U_{min} + \frac{1}{2}K(r - r_{min})^2, \quad K = \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r=r_{min}} > 0.$$

Движение каждой частицы может быть разложено на три независимые гармонические колебания, совершаемые по трем взаимно перпендикулярным пространственным направлениям, поэтому в линейном приближении с каждой частицей можно связать три независимые одномерные гармонические осциллятора.

Полная энергия  $E(T)$  теплового движения кристаллической решетки из  $N$  частиц записывается в виде суммы энергий всех гармонических осцилляторов:

$$E(T) = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i(T) , \quad (2.4)$$

где  $\varepsilon_i(T)$  - энергия теплового движения  $i$ -го одномерного гармонического осциллятора. Здесь и ниже предполагается, что частицы кристалла являются одноатомными. В зависимости от выбора величины  $\varepsilon(T)$  и ансамбля гармонических осцилляторов существуют три различные 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:

$$\varepsilon(T) = kT , \quad (2.5)$$

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

Тепловая энергия 1 моля вещества

$$E_{\mu}(T) = 3N_A \varepsilon(T) = 3N_A kT = 3RT , \quad (2.6)$$

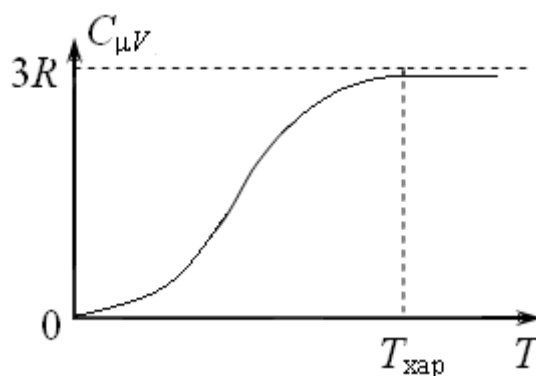
где  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  1/моль - число Авогадро,  $R = kN_A = 8,31$  Дж/моль·К - универсальная газовая постоянная. Отсюда находим, что **молярная теплоемкость** кристалла при постоянном объеме

$$C_{\mu V} = \frac{dE_{\mu}}{dT} = 3R \quad (2.7)$$

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.2.2. 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. 2.2**

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

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \quad (2.8)$$

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, равная  $\varepsilon_0 = \hbar\omega/2$ .

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

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

поэтому тепловая энергия 1 моля вещества описывается формулой:

$$E_{\mu}(\omega_o, T) = 3N_A \varepsilon(\omega_o, T) = 3N_A \frac{\hbar\omega_o}{e^{\frac{\hbar\omega_o}{kT}} - 1}, \quad (2.9)$$

а молярная теплоемкость кристалла при постоянном объеме принимает вид:

$$C_{\mu V} = \frac{dE_{\mu}(\omega_o, T)}{dT} = \left( \frac{\hbar\omega_o / kT}{e^{\hbar\omega_o / kT} - 1} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega_o}{kT}} \cdot 3R. \quad (2.10)$$

Из выражения (2.10) следует, что в области высоких температур, где

$$T \gg T_{\text{хар}} = \frac{\hbar\omega_o}{k}, \quad (2.11)$$

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

$$C_{\mu V} \approx \left( \frac{\hbar\omega_o}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega_o}{kT}} \cdot 3R \rightarrow 0, \quad (2.12)$$

если  $T \rightarrow 0$ .

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

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, т.е. рассмотрел систему из  $3N$  связанных осцилляторов. При некоторых допущениях относительно характера этого взаимодействия (линейная зависимость сил взаимодействия от смещений частиц) 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:

$$E_{\mu}(T) = \frac{N_A}{N} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \Omega_i}{e^{\frac{\hbar \Omega_i}{kT}} - 1} . \quad (2.13)$$

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

Если объем  $V$  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 (2.13) принимает вид:

$$E_{\mu}(T) = \frac{N_A}{N} \int_{\Omega_{min}}^{\Omega_{max}} \frac{\hbar \Omega}{e^{\frac{\hbar \Omega}{kT}} - 1} Z(\Omega) d\Omega . \quad (2.14)$$

Здесь

$$Z(\Omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\Omega^2}{v_{cp}^3} V \quad (2.15)$$

- полное число нормальных колебаний кристалла в единичном интервале частот с центром на частоте  $\Omega$ ,  $v_{cp}$  - средняя скорость звуковых волн в кристалле, определяемая формулой,

$$\frac{1}{v_{cp}^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_{\parallel}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3} \right), \quad (2.16)$$

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

В (2.14) 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 функции распределения (2.15) частот нормальных колебаний на полное число нормальных колебаний:

$$3N = \int_0^{\Omega_{max}} Z(\Omega) d\Omega = \frac{\Omega_{max}^3}{2\pi^2 v_{cp}^3} N d^3, \quad (2.17)$$

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

$$\Omega_{max} = \sqrt[3]{6\pi^2} \frac{v_{cp}}{d}. \quad (2.18)$$

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

$$\lambda_{min} = 2\pi \frac{v_{cp}}{\Omega_{max}} = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} d \sim d. \quad (2.19)$$

Подставляя спектральную плотность (2.15) нормальных колебаний в (2.14), с учетом (2.17) получим:

$$E_{\mu}(T) = \frac{N_A}{N} \int_0^{\Omega_{max}} \frac{\hbar\Omega}{e^{\frac{\hbar\Omega}{kT}} - 1} \frac{3\Omega^2}{2\pi^2 v_{cp}^2} V d\Omega = \frac{3}{2\pi^2} \frac{(kT)^4 d^3 N_A}{\hbar^3 v_{cp}^3} \int_0^{\hbar\Omega_{max}/kT} \frac{u^3 du}{e^u - 1}. \quad (2.20)$$

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

$$E_{\mu}(T) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{(kT)^4 d^3 N_A}{\hbar^3 \nu_{cp}^3} \int_0^{\hbar\Omega_{max}/kT} u^2 du = 3RT \quad (2.21)$$

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 (2.7).

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 (2.20) находим, что

$$E_{\mu}(T) = \frac{3\pi^4}{5} \frac{RT^4}{T_D^3} \quad (2.22)$$

и

$$C_{\mu\nu} = \frac{12\pi^4}{5} \frac{RT^3}{T_D^3}. \quad (2.23)$$

Здесь

$$T_D = \frac{\hbar\Omega_{max}}{k} \quad (2.24)$$

- 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 (2.23). 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 частотного спектра нормальных колебаний, учетом

дискретности кристалла, а также дефектов кристаллической решетки и формы кристалла.

Энергия нулевых колебаний кристаллической решетки на 1 моль вещества

$$E_{0\text{м}} = \frac{9\pi}{8} RT_D$$

становится сравнимой с энергией теплового движения решетки в области температур порядка дебаевской температуры и является определяющей вблизи абсолютного нуля температур.

В случае молекулярных кристаллов существенный вклад в решеточную теплоемкость могут вносить внутримолекулярные колебания атомов. Например, для твердого состояния бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  относительный вклад внутримолекулярных колебаний атомов в решеточную теплоемкость при  $T=270\text{K}$  составляет 80% за счет большого числа внутренних степеней свободы молекул.

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  $T < 10\text{K}$ . Молярная теплоемкость алюминия при постоянном объеме с учетом вклада свободных электронов имеет вид

$$C_{\text{мV}} = \frac{12\pi^4}{5} R \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 + \beta T ,$$

где  $\beta=1,35\text{Дж/моль}\cdot\text{K}$ . Второе слагаемое превышает первое, если  $T < 0,1T_D$ .

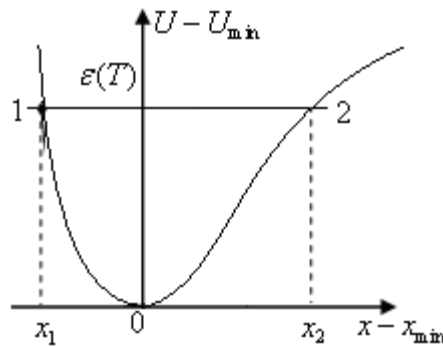
Разная температурная зависимость решеточной и электронной теплоемкостей позволяет экспериментально разделить вклады в полную теплоемкость кристалла теплоемкостей кристаллической решетки и свободных электронов.

Тепловое расширение кристаллов объясняется **ангармоничностью** колебаний кристаллической решетки, т.е. отклонениями от закона гармонических колебаний при достаточно больших смещениях частиц относительно их положений равновесия. На рис.2.3 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.2.3**

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 среднее расстояние  $d = \langle x \rangle - x_{\infty}$  между соседними частицами растет с увеличением  $T$ , что и обуславливает тепловое расширение

кристаллов. Здесь  $x_\infty$  есть координата соседней слева частицы, где энергия взаимодействия для двух частиц  $U \rightarrow \infty$ .

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  $K$  кристаллов связаны между собой соотношением

$$\frac{\alpha_l \cdot K}{C_{mV}} = \frac{1}{3} \gamma_G, \quad (2.25)$$

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

Температура плавления  $T_{пл}$  кристалла определяется формулой:

$$T_{пл} = \frac{MkT_D^2}{9\hbar^2} r^2 x_m, \quad (2.26)$$

где  $M$  – масса частицы кристаллической решетки,  $r$  – средний линейный размер элементарной решетки и

$$x_m = \frac{\sqrt{\langle a^2 \rangle}}{r} \sim 0,2-0,25$$

- относительная величина среднеквадратичной амплитуды  $a$  колебаний частиц решетки.

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, равна  $\sqrt{\hbar/m \cdot \omega}$ , где  $m$  – масса частицы, и 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  $\geq 2,6 \cdot 10^6 \text{ Па}$ .

Решеточная теплопроводность может рассматриваться как теплопроводность равновесного фононного газа. В этой модели коэффициент решеточной теплопроводности  $\chi$  описывается точно такой же формулой, как и коэффициент теплопроводности идеального газа частиц вещества:

$$\chi = \frac{1}{3} \cdot C_{mV} \cdot v_{\text{ср}} \cdot \lambda . \quad (2.27)$$

Здесь  $C_{mV}$  - удельная теплоемкость кристаллической решетки при постоянном объеме,  $v_{\text{ср}}$  - средняя скорость упругих волн в кристалле и  $\lambda$  - средняя длина свободного пробега фононов, определяемая дефектами кристаллической решетки, границами кристалла и ангармоничностью колебаний решетки. Для идеального бесконечного кристалла в гармоническом приближении  $\lambda \rightarrow \infty$  и  $\chi \rightarrow \infty$ .

## Раздел II. Электронные свойства твердых тел

### 3. Модель свободных электронов металла

#### Лекция №5

1. Классическая теория электронного газа П. Друде. Формулы Друде для коэффициентов теплопроводности и электропроводности (удельной проводимости). Теплоемкость классического электронного газа.
2. Закон Видемана-Франца.
3. Квантовая теория свободных электронов металлов А. Зоммерфельда. Одночастичное приближение. Энергетический спектр. Плотность состояний свободных электронов.
4. Заполнение квантовых состояний электронами при абсолютном нуле температуры. Распределение Ферми-Дирака. Свойства свободных электронов при абсолютном нуле температуры. Энергия, импульс и поверхность Ферми.
5. Квантовые формулы для коэффициента теплопроводности, электропроводности и теплоемкости электронного газа.
6. 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 соседних атомов кристаллической решетки, благодаря которому валентные электроны, имеющие наименьшую энергию связи с атомами, 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 даже при температуре плавления металла из-за очень большой концентрации свободных электронов. 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. ДрUDE 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  $T_{\text{э}} = T_{\text{р}}$ );
- 3) электрон сталкивается с каждым ионом кристаллической решетки, который встречается на траектории его движения, поэтому среднее время между двумя последовательными столкновениями  $\tau = d/v_{\text{T}}$ , где  $d$  – расстояние между соседними ионами (период кристаллической решетки),  $v_{\text{T}} = \sqrt{2kT/m}$  – средняя скорость теплового движения электрона, которая считается много большей его скорости дрейфового движения,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана,  $m = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг – масса электрона.

На основе сделанных допущений была выведена следующая формула для электропроводности (удельной проводимости)  $\sigma$  металла:

$$\sigma = \frac{e^2 \cdot n \cdot \tau}{m}, \quad (3.1)$$

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 (3.1) 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 (3.1) 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,

$$\chi_T = \frac{3}{2} \cdot \frac{k^2 \cdot n \cdot \tau}{m} T. \quad (3.2)$$

Из (3.1) и (3.2) следует соотношение

$$\frac{\chi_T}{\sigma \cdot T} = \frac{3}{2} \cdot \frac{k^2}{e^2}, \quad (3.3)$$

выражающее **закон Видемана-Франца**, полученный экспериментально для металлов в 1853г.. Данное соотношение является универсальным и справедливым для всех металлов, поскольку в правую часть соотношения (3.3) входят только фундаментальные физические постоянные  $k$  и  $e$ .

Согласно **классической теории теплоемкости идеальных одноатомных газов** молярная теплоемкость при постоянном объеме для свободных электронов имеет вид:

$$C_{\mu\nu} = \frac{3}{2} \cdot R, \quad (3.4)$$

где  $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  - универсальная газовая постоянная, не зависит от температуры и имеет одинаковую величину для всех металлов. Экспериментальные исследования показали, что теплоемкость  $C_{\mu\nu}$  линейно зависит от температуры, причем при комнатной температуре величина  $C_{\mu\nu}$  примерно в 100 раз меньше теоретического значения (3.4).

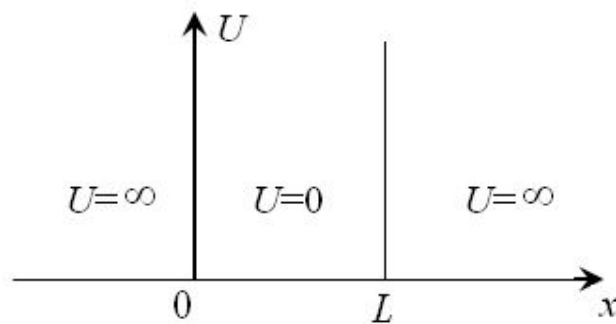
Возникшие противоречия между экспериментом и классической теорией теплоемкости электронного газа металлов удалось устранить в **квантовой теории свободных электронов металлов**, разработанной А.Зоммерфельдом в 1927-28гг.. В этой теории была сохранена модель свободных электронов, но движение электронов описывалось законами квантовой механики на основе уравнения Шредингера для волновой функции системы электронов.

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. Затем на основе принципа Паули и требования минимума энергии осуществляется распределение всех электронов по найденным стационарным состояниям.

Однако аналитически решить соответствующее уравнение Шредингера практически невозможно в силу его сложности. Для преодоления этих трудностей используется метод последовательных приближений. В первом

приближении учитываются только наиболее существенные свойства взаимодействия электрона с суммарным электрическим полем ионов кристаллической решетки и всех остальных свободных электронов 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. За пределами металла вероятность нахождения электрона равняется нулю, поэтому волновая функция электрона должна также равняться нулю.

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 3.1. 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. 3.1**

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:

$$\varepsilon_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right), \quad (3.5)$$

где  $n_1, n_2$  и  $n_3 = 1, 2, 3, \dots$  – квантовые числа,  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка,  $\hbar = h/2\pi$ . Формула (3.5) описывает среднюю кинетическую энергию движения электрона в потенциальной яме.

Если линейные размеры металла достаточно большие, то энергетический спектр (3.5) можно считать непрерывным и совпадающим с энергетическим спектром свободного электрона в неограниченной области:

$$\varepsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (3.6)$$

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

Квантовое движение электрона характеризуется определенной энергетической плотностью стационарных состояний

$$Z(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m^3}}{\pi^2 \cdot \hbar^3} \cdot \sqrt{\varepsilon}, \quad (3.7)$$

которая дает число стационарных состояний электрона, приходящихся на единичный интервал  $\Delta\varepsilon$  энергии с центром в точке  $\varepsilon$  при рассмотрении единичного объема пространства. Формула (3.7) 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 одночастичных стационарных состояний. Поскольку электроны имеют спин  $s = 1/2$  и относятся к **фермионам**, они подчиняются **статистике Ферми – Дирака** и для них справедлив **принцип Паули**: в одном квантовом состоянии может находиться не более 1 электрона. В нашем случае энергия стационарных состояний электрона, определяемых тройкой квантовых чисел  $n_1, n_2$  и  $n_3$ , не зависит от пространственной ориентации его спина, поэтому они являются дважды вырожденными. В результате один энергетический уровень может занимать 2 электрона с противоположно ориентированными спинами. Это обстоятельство учтено в (3.7).

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**  $f(\varepsilon_i, T, \mu)$ :

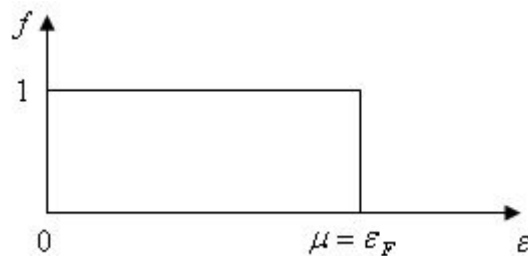
$$0 \leq \langle n(\varepsilon_i, T) \rangle = f(\varepsilon_i, T, \mu) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1} \leq 1 . \quad (3.8)$$

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

$$\sum_i \langle n(\varepsilon_i, T) \rangle = N , \quad (3.9)$$

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 минимальная. В этом случае распределение Ферми – Дирака имеет прямоугольную форму, как показано на рис.3.2.



**Рис. 3.2**

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 плотности энергетических состояний (3.7) при заданной концентрации электронов  $n$ :

$$\int_0^{\varepsilon_F} Z(\varepsilon) d\varepsilon = n , \quad (3.10)$$

откуда

$$\varepsilon_F = \sqrt[3]{\frac{9\pi^4}{8} n^2 \frac{\hbar^2}{m}} . \quad (3.11)$$

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

1) плотность энергии

$$E = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon Z(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{5} \varepsilon_F \cdot n, \quad (3.12)$$

2) средняя энергия одного электрона

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{n} = \frac{3}{5} \varepsilon_F, \quad (3.13)$$

3) средняя скорость движения электрона

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{2\langle \varepsilon \rangle}{m}} = \sqrt{\frac{4\varepsilon_F}{5m}} \sim \sqrt{\frac{2\varepsilon_F}{m}} = v_F, \quad (3.14)$$

4) давление электронного газа

$$P = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{5} n \varepsilon_F, \quad (3.15)$$

В формулах (3.11) – (3.15) единственной индивидуальной характеристикой металла является концентрация  $n$  свободных электронов.

Типичные значения этих величин для металлов следующие:

$$\varepsilon_F \sim 1-10 \text{ эВ}, \quad E \sim 10^9-10^{11} \text{ Дж/м}^3, \quad \langle v \rangle \approx v_F = 10^6 \text{ м/с}, \quad P \approx 10^9 - 10^{10} \text{ Па}.$$

Таким образом, даже при абсолютном нуле температуры средняя скорость движения свободных электронов металла примерно на 3 порядка превышает скорость звука в металле, а давление газа свободных электронов на 4-5 порядков превышает атмосферное. В формулах Друде (3.1) и (3.2) ошибочно использовалась средняя скорость теплового движения электронов, которая при комнатной температуре  $T=300\text{K}$  на порядок меньше величины фермиевской скорости  $v_F$ . Кроме того, необходимо отметить, что именно большая величина  $\varepsilon_F \gg kT$  позволяет с определенной погрешностью пренебречь энергией кулоновского взаимодействия электронов и использовать модель свободного электронного газа.

Важной характеристикой свободных электронов металла является **поверхность Ферми**, определяемая для  $T=0\text{K}$ . Эта поверхность расположена в



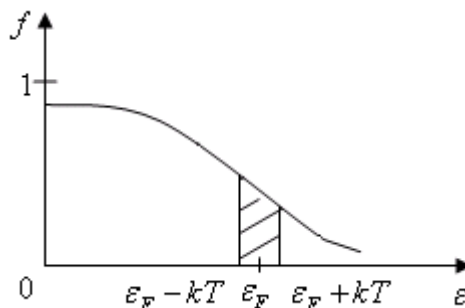
пространстве импульсов, где вдоль осей декартовой системы координат откладываются проекции импульсов  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  свободных электронов. Изознергетическая поверхность (поверхность постоянной энергии)

$$\varepsilon(\vec{p}) = \text{const} = \varepsilon_F, \quad (3.16)$$

отделяющая в пространстве импульсов состояния, занятые электронами, от незанятых, называется поверхностью Ферми. В рассмотренном выше случае  $T=0\text{K}$  поверхность Ферми 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  $T>0\text{K}$  за пределами поверхности Ферми, соответствующей  $T=0\text{K}$ , появляются свободные электроны имеющие энергию  $\varepsilon > \varepsilon_F$ . В тепловых процессах основную роль играют свободные электроны с энергиями внутри интервала  $\varepsilon_F - kT < \varepsilon < \varepsilon_F + kT$ , ширина которого определяется температурой. На рис. 3.3 приведен график распределения Ферми-Дирака для случая  $T>0\text{K}$ ,



**Рис. 3.3**

на котором штриховкой отмечена область энергий тех свободных электронов, которые играют главную роль в тепловых процессах.

Квантовые расчеты дают следующие выражения для электропроводности

$$\sigma = \frac{2e^2}{3(2\pi\hbar)^3} S_F <\ell_p> \quad (3.17)$$

и коэффициента теплопроводности

$$\chi_T = \frac{2\pi^2 k^2}{9(2\pi\hbar)^3} T S_F <\ell_\varepsilon> \quad (3.18)$$

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 (3.17) и (3.18) следует уточненный закон Видемана – Франца

$$\frac{\chi_T}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2} \frac{<\ell_\varepsilon>}{<\ell_p>} \approx \frac{\pi^2 k^2}{3e^2}. \quad (3.19)$$

Здесь величина, стоящая в правой части соотношения, отличается от соответствующей величины в правой части классического соотношения (3.3) численным множителем порядка 2,19, который обеспечивает лучшее согласие с опытом.

Согласно квантовой теории молярная теплоемкость свободных электронов при постоянном объеме определяется формулой:

$$C_{\mu\nu} = \left( \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{\varepsilon_F} \right) \frac{3}{2} R, \quad (3.20)$$

которая отличается от классической величины (3.4) наличием малого множителя, стоящего в круглых скобках, если температура не очень большая. Этот множитель правильно описывает линейную 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  $T_g = (1-5)10^4 \text{K}$  и превышает их температуру плавления.

Физический смысл малого множителя  $kT/\varepsilon_F$  в (3.20) 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  $\varepsilon_F - kT < \varepsilon < \varepsilon_F + kT$ . 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 свободных электронов 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 свободных электронов – **длина волны де Бройля**  $\lambda_B = h/p$  - сравнима с пространственным периодом кристаллической решетки, если их энергия  $\varepsilon \sim \varepsilon_F$ . Только более точная и полная квантовая теория позволила объяснить, почему электропроводность разных кристаллов может отличаться на 22 порядка.

## 4. Зонная теория кристаллов

### Лекции №6, 7

1. Волновая функция электрона в периодическом потенциальном поле. Теорема Блоха. Квазиимпульс. Теорема Крамерса.
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.
5. Собственные полупроводники. Понятие дырки. Зависимость электропроводности собственного полупроводника от температуры.
6. Примесные полупроводники. Примеси донорного и акцепторного типов. Электронная и дырочная проводимости.
7. Диэлектрики. Проводимость диэлектриков. Электрический пробой диэлектриков. Пьезоэлектрики и сегнетоэлектрики.
8. Понятие квазичастиц в физике твердого тела.

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.

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

$$\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) e^{-i \frac{\varepsilon t}{\hbar}}, \quad (4.1)$$

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

$$\varepsilon\varphi = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}\right) + U(\vec{r})\varphi . \quad (4.2)$$

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 потенциальная энергия  $U(\vec{r})$  является периодической функцией координат и удовлетворяет соотношению:

$$U(\vec{r} + \vec{l}_{n_1n_2n_3}) = U(\vec{r}) , \quad (4.3)$$

где  $\vec{l}_{n_1n_2n_3} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$  – 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 базисными векторами.

Из уравнения (4.2) и периодичности функции  $U(\vec{r})$  следует **теорема Блоха** (1928г.), согласно которой координатная часть волновой функции имеет следующую структуру:

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) , \quad (4.4)$$

где функция  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  обладает такой же пространственной периодичностью, что и потенциальная энергия (4.3)

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}_{n_1n_2n_3}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) .$$

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

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} . \quad (4.5)$$

Благодаря взаимодействию с кристаллической решеткой электроны в кристалле не могут считаться замкнутой системой, поэтому 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  $\vec{g}$

$$\vec{g} = n_1 \vec{a}_0 + n_2 \vec{b}_0 + n_3 \vec{c}_0 , \quad (4.6)$$

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

$$e^{i\vec{g}\vec{l}} = 1 , \quad (4.7)$$

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

$$u_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (4.8)$$

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

$$\varepsilon(-\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}) . \quad (4.9)$$

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

$$\varepsilon = \int \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U \right) \psi dV . \quad (4.10)$$

Здесь  $\psi$  - некоторая пробная волновая функция, удовлетворяющая теореме Блоха, и  $\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$ . Нахождение энергии (4.10) основано на требованиях ее минимума и ортогональности пробных функций, которые являются приближенными решениями уравнения Шредингера.

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

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

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

$$\varphi = \sum_n c_n \varphi_n, \quad (4.11)$$

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 в кристалле и его энергии связи в изолированном атоме. **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

$$\varphi_k(x) = \sum_n c_{k-g_n} e^{i(k-g_n)x}, \quad (4.12)$$

где  $g_n = 2\pi n/a$ ,  $a$  – расстояние между соседними атомами,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $k$  – квазиволновое число стационарного состояния электрона,  $c_{k-g_n}$  – комплексные постоянные, которые находятся с помощью уравнения (4.2). Использование волн де Бройля означает, что электрон может перемещаться по всему кристаллу, т.е. происходит его обобществление всеми атомами кристалла.

Результаты расчета энергетического спектра электрона на основе (4.10) и (4.12) графически показаны в представлении расширенных зон на рис. 4.1 в виде зависимости энергии  $\varepsilon$  от квазиволнового числа  $k$  электрона. Пунктирной линией показан энергетический спектр свободного электрона. В полном соответствии с теоремой Крамерса (4.9)  $\varepsilon(-k) = \varepsilon(k)$ .

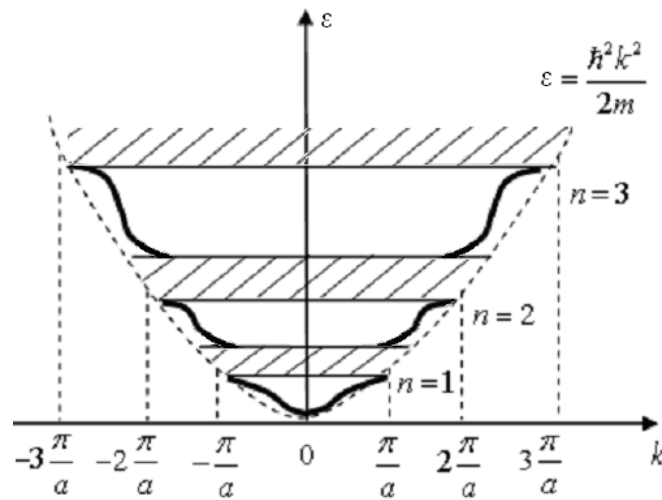


Рис. 4.1

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. Этим точкам соответствуют так называемые **запрещенные зоны энергии**, которые на рис.4.1. заштрихованы. Они возникают из-за полного **брэгговского отражения** волн де Бройля на периодической решетке, сформированной потенциальной энергией  $U(x)$ , при выполнении **условия Брэгга – Вульфа**:

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

Здесь  $\lambda = h/p = 2\pi/k$  - длина волны де Бройля в (4.12). Если энергия электрона попадает в запрещенную зону, то он локализуется в тех областях, где находятся атомы кристаллической решетки, и уже не может свободно 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 ее энергетический спектр 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  $n$ -ой разрешенной зоны энергия электрона является периодической функцией его квазиимпульса:

$$\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{g}) = \varepsilon_n(\vec{k}) , \quad (4.13)$$

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 (4.2), которая в свою очередь определяется периодичностью кристаллической решетки.

Если кинетическая энергия электрона в кристалле 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 (4.11) принимает вид:

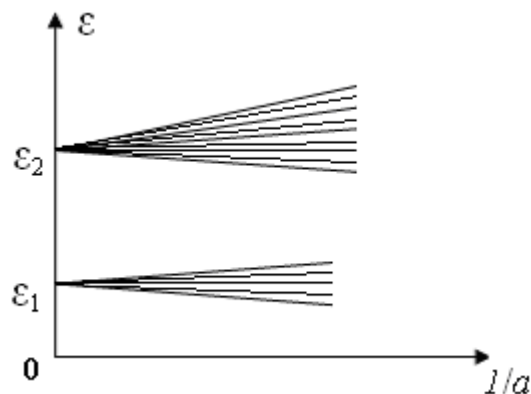
$$\varphi_k(x) = \sum_n \varphi_a(x - l_n) e^{ikl_n} , \quad (4.14)$$

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 (4.10), только теперь используется представление его волновой функции в виде (4.14), где  $\varphi_k(x)$  есть приближенное решение уравнения (4.2).

В приближении сильной связи изменение энергетического спектра электрона изолированного атома 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 электроны обобществляются, а 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. 4.2.

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. 4.2**

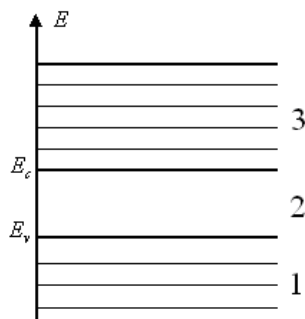
вырождения  $pN$ . Взаимодействие снимает это вырождение, расщепляя каждый энергетический уровень на  $pN$  подуровней.

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. 4.2). В простейшем варианте, когда в изолированном атоме нет пересечения соседних энергетических уровней, на основе отдельных 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 возможным 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. В итоге все электроны атомов кристалла оказываются распределенными по энергетическим зонам.

Разделение кристаллов на **проводники, диэлектрики и полупроводники** производится на основе заполнения разрешенных энергетических зон электронами при температуре  $T=0\text{K}$ . 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.4.3, 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. 4.3**

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

постоянного 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 не полностью, являются **проводниками**.

Очевидно, что электроны полностью заполненной валентной зоны не могут увеличивать свою энергию под действием постоянного внешнего электрического поля и создавать электрический ток. 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.).

Внутреннее строение и энергетический спектр твердого тела зависит от внешних условий. 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  $1,2 \cdot 10^{10}\text{Па}$  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  $10^{20}\text{Па}$  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 в постоянном внешнем электрическом поле с вектором напряженности  $\vec{E}$ . В основе динамики электронов, находящихся в определенной энергетической зоне с заданным законом дисперсии, т.е. известной зависимостью

$$\varepsilon = \varepsilon(\vec{k}), \quad (4.15)$$

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

$$\frac{dx}{dt} = V(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{d\varepsilon}{dk}, \quad (4.16)$$

$$\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} eE. \quad (4.17)$$

Уравнение (4.16) 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 электрическим полем, созданным ионами кристаллической решетки и всеми другими электронами проводимости.

Из уравнений (4.16) и (4.17) следует, что ускорение  $a$  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

$$a = \frac{1}{m^*} eE, \quad (4.18)$$

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

$$m_e^* = \frac{\hbar^2}{d^2\varepsilon/dk^2}. \quad (4.19)$$

Эффективная масса  $m_e^*$  есть мера инертности электрона с учетом его взаимодействия с внутрикристаллическим полем. 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 (4.15) и в принципе она 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  $\vec{E}$ . Иными словами, постоянное электрическое поле должно создавать переменный во времени ток. Это следует из периодичности функции  $\varepsilon(k)$  (см. (4.13)) и монотонного роста величины  $k$  во времени согласно уравнению (4.17). С помощью эффективной массы это объясняется тем, что на возбужденных уровнях величина  $m^*$  становится отрицательной и ускорение электрона (4.18) меняет свой знак. Когда  $k=\pi/a$ , что соответствует полному брэгговскому отражению, скорость электрона (4.16) обращается в нуль, а затем при  $k>\pi/a$  электрон начинает двигаться в направлении, противоположном начальному, когда энергия электрона относительно мала. Затем процесс повторяется с остановкой электрона, когда его квазиволновое число  $k=2\pi/a$ .

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  $E$ . Этот постоянный квазиимпульс определяет дрейфовое движение электронов.

В заключении отметим, что эффективная масса электрона используется только для нахождения его ускорения согласно уравнениям движения (4.16) и (4.17). 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. **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

$$\Delta E > E_c - E_v = \Delta E_g$$

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

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

электроны из валентной зоны переходят в зону проводимости и становятся носителями тока. 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 валентные электроны 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 взаимнооднозначно связано с движением электронов. При этом данные вакансии необходимо наделить определенными виртуальными физическими свойствами: электрическим зарядом, эффективной массой, спином, квазиимпульсом, кинетической энергией и т.д., которые следует учитывать во всех процессах. Вакансии в валентной зоне, формально наделенные физическими свойствами, принято называть «дырками».

Дырки валентной зоны 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

$$\varepsilon_p(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}. \quad (4.20)$$

Дырки имеют спин  $s = 1/2$ , поэтому относятся к фермионам и подчиняются запрету Паули. Отметим, что в отличие от электронов энергия дырок растет при движении вниз по энергетической оси, определяющей положения энергетических зон на рис.4.3.

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 испускание 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. Эти концентрации равны друг другу и описываются формулой:

$$n_e = n_p = \frac{2(2\pi\sqrt{m_e^* m_p^*} kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_c - E_v}{2kT}}, \quad (4.21)$$



полученной с помощью классического закона распределения Больцмана по энергетическим подуровням.

В результате электропроводность  $\sigma$  собственных полупроводников имеет сильную (экспоненциальную) зависимость от температуры, которая определяется выражением:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_c - E_v}{2kT}}, \quad (4.22)$$

где величина  $\sigma_0$  относительно слабо (по степенному закону) зависит от  $T$ . Согласно этому выражению электропроводность быстро растет с увеличением температуры, что обусловлено ростом концентраций электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне.

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 атомы с низким потенциалом ионизации и имеющие бóльшую валентность, чем атомы кристалла. Примером может служить 5-валентный мышьяк As, введенный в германий Ge, который имеет валентность 4 и относительную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon=16$ . Энергия связи пятого валентного электрона, не участвующего в создании 4 связей с ближайшими атомами германия, уменьшается в  $\epsilon^2 = 256$  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 атома мышьяка в зону проводимости.

На языке зонной теории введение примесей донорного типа приводит к образованию в запрещенной энергетической зоне на расстоянии  $\Delta E_d$  от дна

зоны проводимости донорного уровня (рис.4.4). Электропроводность полупроводника с примесями донорного типа описывается выражением:

$$\sigma_e = \sigma_1 e^{-\frac{\Delta E_d}{2kT}}, \quad (4.23)$$

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 доноров  $N_d$ .

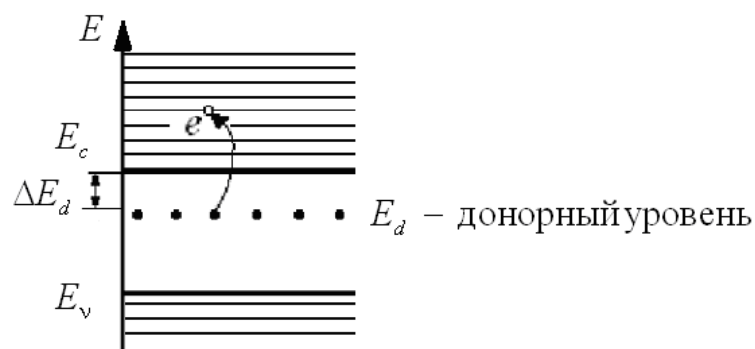
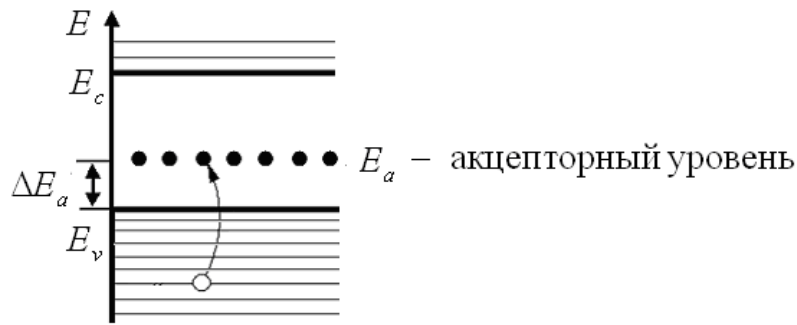


Рис. 4.4

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 дырки в валентной зоне, обеспечивающие **дырочную проводимость** (проводимость  $p$ -типа). Если в кристаллической решетке четырехвалентного германия часть атомов германия заменить атомами трехвалентного индия  $In$ , 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. 4.5).



**Рис. 4.5**

Дырочная электропроводность полупроводника с примесями акцепторного типа определяется выражением:

$$\sigma_p = \sigma_2 e^{-\frac{\Delta E_a}{2kT}}, \quad (4.24)$$

где  $\Delta E_a \ll E_c - E_v$  и множитель  $\sigma_2$  слабо зависит от температуры. В случае  $kT > \Delta E_a$  практически все атомы примеси ионизируются, а концентрация дырок  $n_p$  в валентной зоне равна концентрации акцепторов  $N_A$ .

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  $T=300\text{K}$  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 атомных электронов меньше высоты соответствующего потенциального барьера между соседними атомами. Теплопроводность диэлектриков связана с переносом тепла фононами – квантами упругих волн кристалла.

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

$$\varepsilon_{\text{кин}} > E_c - E_v \quad (4.25)$$

обеспечивает ударную ионизацию 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, которые существенно увеличивают сопротивление. 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  $SiO_2$ , состоящей из положительного иона  $Si^{+4}$  и двух отрицательных ионов  $O^{-2}$ .

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

$$P = d\sigma, \quad (4.26)$$

где  $d$  – пьезоконстанта материала,  $\sigma$  – приложенное в определенном направлении механическое напряжение, создающее деформацию. Формула (4.26) описывает **прямой пьезоэлектрический эффект**.

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

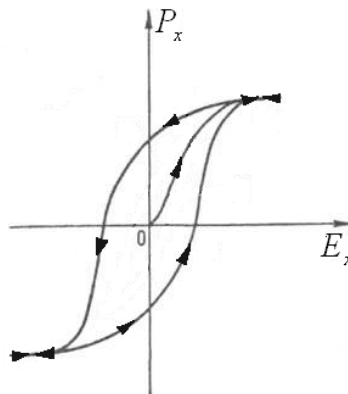
$$\varepsilon = dE, \quad (4.27)$$

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 постоянных электрических дипольных моментов частиц за счет их взаимодействия. Сегнетоэлектрики в состоянии термодинамического равновесия при спонтанной поляризации обладают, как и ферромагнетики, доменной структурой, а их поляризованность равна нулю благодаря хаотической ориентации векторов 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.4.6). Здесь сегнетоэлектрик в начальном состоянии при  $E=0$  является неполяризованным и  $P=0$ . В полярной фазе, где  $\vec{P} \neq 0$ , относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  может достигать очень больших значений (сегнетова соль –  $\epsilon_{max} \sim 10^4$ , титанат бария –  $\epsilon_{max} \sim (6 \div 7) \cdot 10^3$ ).



**Рис. 4.6**

При некоторой температуре  $T_K$ , называемой **температурой Кюри**, происходит обратимый переход сегнетоэлектрика из полярной фазы с отличной от нуля спонтанной поляризованностью доменов, в неполярную фазу, где спонтанная поляризованность невозможна. Исчезновение способности сегнетоэлектрика 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 всех доменов постепенно уменьшается до нуля. Переход в неполярную фазу обусловлен перестройкой

ионной решетки или изменением ориентационного упорядочения постоянных 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 теоретическом методе **квазичастиц**, который используется для расчета энергетического спектра конденсированных сред. 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 возбуждений

$$E = E_0 + \sum_i n_i \varepsilon_{\text{кв.ч.}i} . \quad (4.28)$$

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 элементов (электронов, ионов, магнитных моментов) можно описывать как определенное коллективное движение, которое при малых энергиях возбуждения 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 электрическую нейтральность среды, и т.д. Одночастичное приближение для электронной подсистемы 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.

Поскольку квазичастицы взаимодействуют между собой, они 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 (4.28).

В проводниках кулоновское взаимодействие электронов благодаря их большой концентрации 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.



## 5. Контактные явления на границе раздела двух твердых тел

### Лекции №8, 9

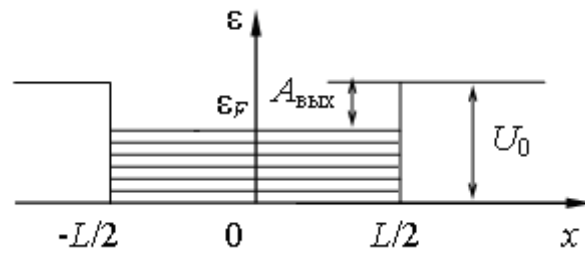
1. Физическая модель границы металла. Работа выхода электрона.
2. Внешний и внутренний фотоэффекты.
3. Термоэлектронная и автоэлектронная (холодная) эмиссии.
4. Электрический контакт двух металлов. Внутренняя и внешняя контактные разности потенциалов.
5. Термоэлектродвижущая сила. Термопара.
6. Электрический контакт двух полупроводников с разными типами проводимости ( $p/n$  – переход).
7. Вольт – амперная характеристика и коэффициент выпрямления полупроводникового диода. Электрический пробой диода.
8. Транзистор. Схема включения транзистора с общей базой. Коэффициенты усиления транзистора по току, напряжению и мощности.
9. Понятие о гетероструктурах.

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.5.1). 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  $\varepsilon_F$ ),

$$A_{\text{вых}} = U_0 - \varepsilon_F \quad (5.1)$$

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



**Рис. 5.1**

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 для вылетающего из металла электрона проводимости,

$$\varepsilon_{\phi} = A_{\text{вых}} + mv^2/2, \quad (5.2)$$

где  $mv^2/2$  - кинетическая энергия электрона на достаточно большом расстоянии от поверхности металла. Вылет электронов из вещества 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  $j_s$  при термоэлектронной эмиссии, определяющая ток насыщения вакуумного диода с подогреваемым катодом, описывается **формулой Ричардсона-Дешмана**:

$$j_s = BT^2 \exp\left(-\frac{A_{\text{вых}}}{kT}\right), \quad (5.3)$$

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

В третьих, вылет электронов из металла может быть связан с **туннельным эффектом** в присутствии внешнего постоянного электрического поля достаточно большой величины  $\varepsilon \approx 10^8 - 10^9 \text{ В/м}$ . Это поле, ускоряющее вылетающие электроны, изменяет форму и толщину потенциального барьера на

границе металл-вакуум (рис.5.2). Здесь ось  $x$  направлена из металла перпендикулярно к его поверхности, а вектор напряженности электрического поля  $\vec{\mathcal{E}} = (-\mathcal{E}, 0, 0)$  направлен к поверхности металла. Электрон металла с энергией  $\varepsilon_0 < U_0$  может пройти под потенциальным барьером и оказаться за пределами металла в области  $x > L/2$ . В этом заключается туннельный эффект.

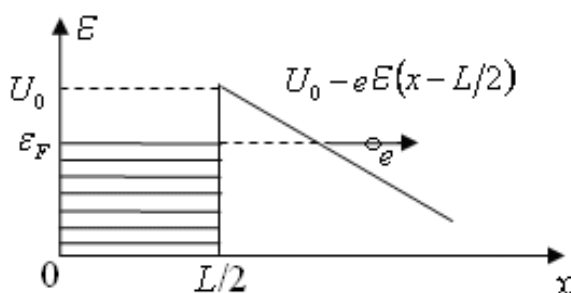


Рис. 5.2

Соответствующий вылет электронов из металла называется **автоэлектронной (холодной) эмиссией**. Плотность тока автоэлектронной эмиссии

$$j_{\text{а.э.}} = C \frac{\mathcal{E}^2}{A_{\text{вых}}} \exp\left(-\frac{\alpha}{A_{\text{вых}}} - \beta \frac{A_{\text{вых}}^{3/2}}{\mathcal{E}}\right), \quad (5.4)$$

где  $C$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  – положительные постоянные, зависящие от металла. Поскольку постоянное электрическое поле не проникает в металл, то оно не меняет энергетический спектр свободных электронов металла. Типичные значения напряженности постоянного электрического поля, необходимые для создания заметного тока, порядка  $10^8$ - $10^9$  В/м. 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 подсистемы свободных электронов не находятся в состоянии равновесия и свободные электроны из металла с бóльшим химическим потенциалом и соответственно бóльшей

концентрацией свободных электронов переходят в металл с меньшим химическим потенциалом и соответственно меньшей концентрацией электронов.

Этот диффузионный переход продолжается до тех пор, пока новые химические потенциалы обоих металлов не сравняются

$$\mu'_1 = \mu'_2 . \quad (5.5)$$

Равенство (5.5) 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 бóльшим химическим потенциалом в металл с меньшим химическим потенциалом. Полный заряд двойного электрического слоя равен нулю. Отметим, что электрическое поле двойного электрического слоя создает ток проводимости, который в условиях равновесия полностью компенсирует диффузный ток.

На рис.5.3 приведена энергетическая диаграмма для случая электрического контакта двух металлов с разными химическими потенциалами  $\mu_1$  и  $\mu_2 < \mu_1$  и разными работами выхода  $A_{\text{вых.1}}$  и  $A_{\text{вых.2}} > A_{\text{вых.1}}$ . На энергетической диаграмме  $\mu$  – одинаковый для двух металлов химический потенциал, определяющий общий уровень Ферми после окончания процесса диффузии электронов.

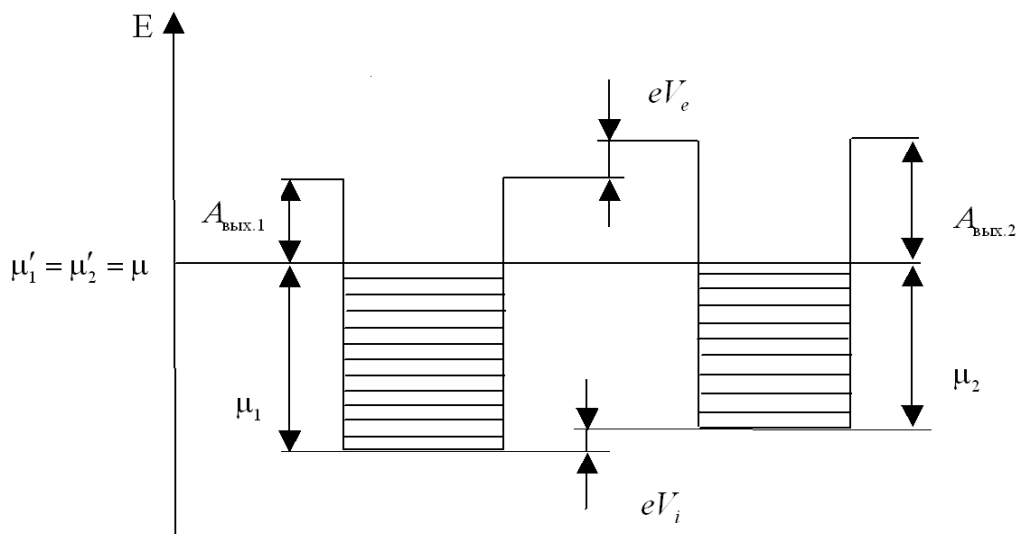


Рис. 5.3

Единый химический потенциал

$$\mu'_1 = \mu_1 - e\varphi_{i1} = \mu'_2 = \mu_2 - e\varphi_{i2} = \mu \quad (5.6)$$

теперь зависит не только от концентрации свободных электронов в металлах, но и от потенциала металлов, определяемого электрическим полем двойного электрического слоя в области контакта металлов.

Благодаря пространственному перераспределению свободных электронов возникают **внутренняя**

$$V_i = \frac{\mu_1 - \mu_2}{e} = \varphi_{i1} - \varphi_{i2}, \quad (5.7)$$

и **внешняя**

$$V_e = \frac{A_{\text{вых.2}} - A_{\text{вых.1}}}{e} = \varphi_{e2} - \varphi_{e1} \quad (5.8)$$

**контактные разности потенциалов.** В (5.6) точки 1 и 2 выбираются внутри металлов, а в (5.7) – вне металлов вблизи их поверхностей.

Внутренняя контактная разность потенциалов 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

$$\mu(T) = \mu(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2 T^2}{\mu^2(0)} \right], \quad (5.9)$$

где  $\mu(0) = \varepsilon_F$  – химический потенциал при абсолютном нуле температуры и  $kT/\mu(0) \ll 1$ , зависит от температуры  $T$  металла. Согласно (5.6) и (5.9) 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 определяется разностью этих напряжений и в простейшем случае описывается формулой:

$$\mathcal{E}_T = \alpha(T_2 - T_1) , \quad (5.10)$$

где  $\alpha > 0$  – коэффициент термоэлектродвижущей силы  $T_2 > T_1$  и  $T_2 - T_1 \ll T_2, T_1$ . 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  $T_1$  при соответствующей калибровке термопары. 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.

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, созданный на одном кристалле путем легирования его областей с общей поверхностью раздела примесями донорного и акцепторного типа одинаковой концентрации  $N_d = N_a$ .

Будем предполагать, что при заданной температуре  $T$  кристалла все примеси ионизированы и концентрации основных носителей тока описываются формулами:

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

где  $n_e$  – концентрация электронов проводимости в полупроводнике с электронной проводимостью, а  $n_p$  – концентрация дырок 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.5.4). Положительные и отрицательные заряды образуют двойной электрический слой толщиной  $d \sim 1 \text{ мкм}$  в области электрического контакта полупроводников. Ось  $x$  направлена перпендикулярно к плоскости раздела полупроводников.

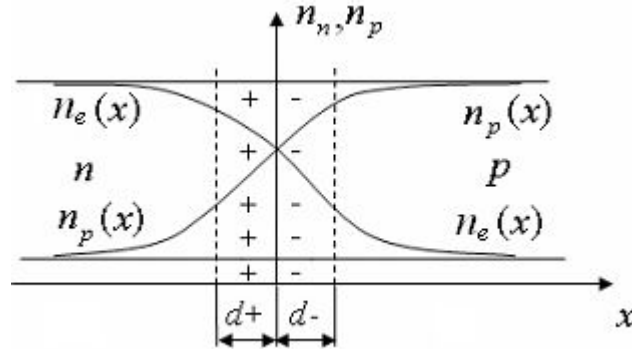


Рис. 5.4

Здесь слева электронный полупроводник, справа дырочный полупроводник,  $n_e(x)$  – 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 вблизи 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 равенство химических потенциалов для электронов и дырок, а также нулевое значение суммарного тока, протекающего через  $p/n$ -переход. Отметим, что этот ток состоит из диффузного тока и тока проводимости электронов и дырок. В этом случае говорят, что возникает **запорный слой** с характерным электрическим полем  $E \sim 10^5 \div 10^7 \text{ В/м}$ . Максимальная высота потенциального барьера не превышает ширины запрещенной зоны  $E_c - E_v$  и обычно равна нескольким десятым эВ.

Отметим, что электрическое поле внутри запорного слоя много меньше внутрикристаллического электрического поля  $\sim 10^{10} \text{ В/м}$ , ответственного за энергетический спектр кристалла. Поэтому электрическое поле  $E$  запорного



слоя не меняет структуру энергетического спектра кристалла, а лишь создает внутри запирающего слоя наклон потолка  $E_v(x)$  валентной зоны и дна  $E_c$  зоны проводимости согласно уравнению

$$\frac{dE_v}{dx} = \frac{dE_c}{dx} = e \cdot E \quad (5.11)$$

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

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

$$U = U_i + eV, \quad (5.12)$$

где

$$U_i = e \int E dx = eV_i \quad (5.13)$$

– высота потенциального барьера в отсутствие внешнего напряжения,  $E$  и  $V_i$  – напряженность электрического поля и разность потенциалов для внутреннего запирающего слоя при  $V=0$ , интегрирование ведется по толщине  $d$  запирающего 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 **запирающем 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:

$$I_{\text{пр}} = I_s \left[ \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] = I_{\text{осн}} + I_{\text{неосн}}, \quad (5.14)$$

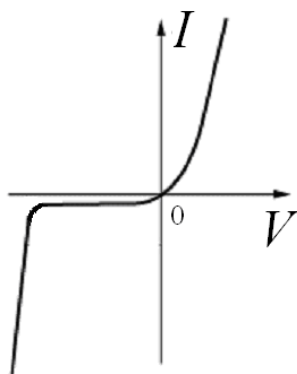
где первый член  $I_{\text{осн}}$  в правой части описывает ток, созданный основными носителями, а ток  $I_{\text{неосн}} = -I_s$  связан с неосновными носителями тока, для которых на  $p/n$ -переходе нет потенциального барьера и поэтому его величина не зависит от приложенного напряжения, и  $T$  – температура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

проводимостью – электроны. Ток неосновных носителей заряда определяется скоростью их диффузии в область  $p/n$ -перехода и поэтому не зависит от приложенного напряжения.

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

$$I_{\text{зап}} = I_s \left[ \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (5.15)$$

Вольт - амперная характеристика (ВАХ)  $p/n$ -перехода, описываемая формулами (5.14) и (5.15), приведена на рис.5.5. В точке  $I=V=0$  имеет место динамическое равновесие, когда диффузионный ток основных носителей компенсируется дрейфовым током неосновных носителей.



**Рис. 5.5**

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 к кристаллу напряжение практически локализовано в области этого перехода. Изменение

полярности приложенного напряжения может изменить величину тока, протекающего через  $p/n$ -переход на 5-6 порядка.

Полупроводниковый диод преобразует переменный ток в пульсирующий ток одного направления и поэтому используется в выпрямителях переменного тока. Для характеристики выпрямляющего действия вводится **коэффициент выпрямления**

$$K = \frac{I_{\text{пр}}}{|I_{\text{зап}}|} = \frac{\exp(eV/kT) - 1}{|\exp(-eV/kT) - 1|}, \quad (5.16)$$

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

Если внешнее напряжение  $V$  в пропускном направлении превышает разность потенциалов  $V_i$  на запирающем 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:

$$I = \frac{V - V_i}{R}, \quad (5.17)$$

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

электрическим полем в запирающем 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  $E \sim 10^7 - 10^8$  В/м при толщине запирающего слоя  $d \sim 10^{-8} - 10^{-7}$  м. Электрический пробой не приводит к разрушению  $p/n$ -перехода, поэтому после уменьшения обратного напряжения восстанавливается обычная ВАХ полупроводникового диода.

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 переменных электрических сигналов имеет очень большое практическое значение.

**Полупроводниковые транзисторы**, позволившие решить 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 запирающем. Рассмотрим транзистор типа  $npn$ , включенный по схеме с **общей базой** (рис. 5.6.) Левый полупроводник с электронной проводимостью называется **эмиттером**, центральный полупроводник с дырочной проводимостью – **базой** и правый полупроводник с электронной проводимостью – **коллектором**. В коллекторную часть цепи для выделения переменного сигнала на выходе включен конденсатор  $C$ .

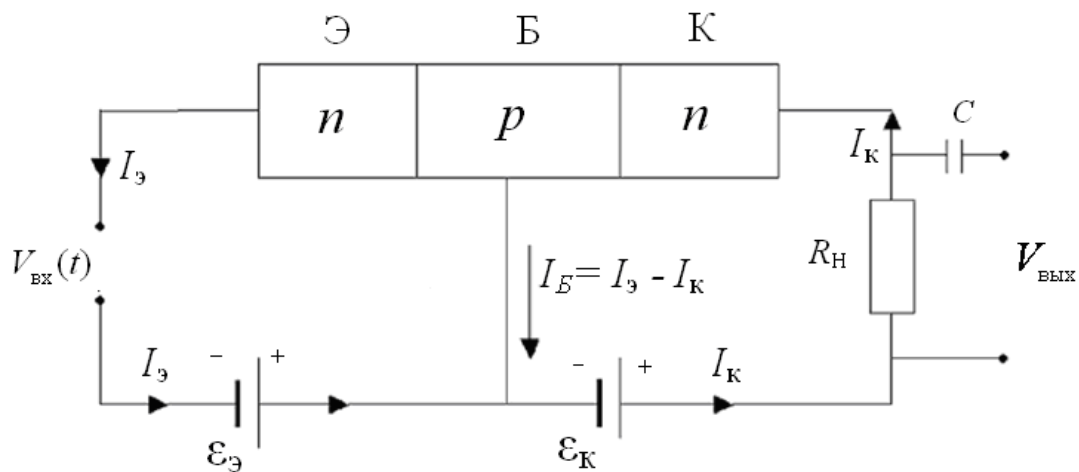


Рис.5.6

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  $\epsilon_{\text{э}}$  и  $p/n$ -переход, работающий в пропускном режиме. Напряжение на  $p/n$ -переходе

$$V_{\text{ЭБ}} = \epsilon_{\text{э}} + V_1 \sin \omega t, \quad (5.18)$$

где  $V_1 < \epsilon_{\text{э}}$ , в соответствии с ВАХ на рис. 5.5 для  $V > 0$  определяет ток  $I_{\text{э}}(t)$  в эмиттерной цепи (рис. 5.7). Величина  $\epsilon_{\text{э}}$  задает рабочую точку  $A$  на ВАХ и постоянную составляющую протекающего тока  $I_{\text{э}}$ .

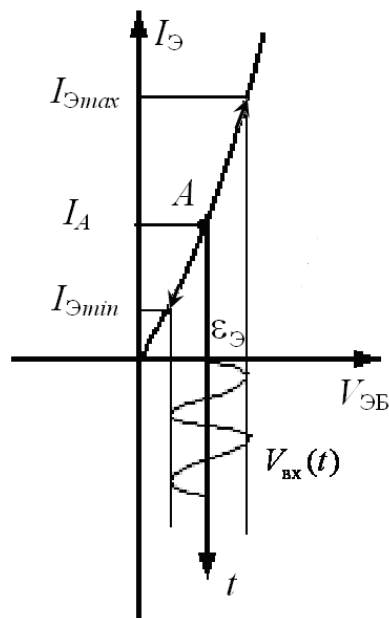


Рис. 5.7

Благодаря большой крутизне ВАХ в области  $V_{\text{ЭБ}} > 0$  малые изменения входного напряжения  $V_{\text{вх}}(t)$  приводят к большим колебаниям тока  $I_{\text{эmin}} < I_{\text{э}} < I_{\text{эmax}}$  около постоянного значения тока  $I_A$ , определяемого ЭДС  $\epsilon_{\text{э}}$ .

источника постоянного напряжения. Большая амплитуда колебаний тока  $I_s$  обусловлена главным образом сильной зависимостью сопротивления  $p/n$ -перехода от подаваемого на него напряжения  $V_{эб}$ .

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

$$V_{БК.} + V_H = I_K R_{БК.} + I_K R_H = \mathcal{E}_K, \quad (5.19)$$

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.5.5 для  $V < 0$ . Ток электронов, инжектированных из эмиттера через базу в коллектор, определяет величину тока насыщения  $I_s$  второго  $p/n$ -перехода в запиорном режиме (рис.5.8).

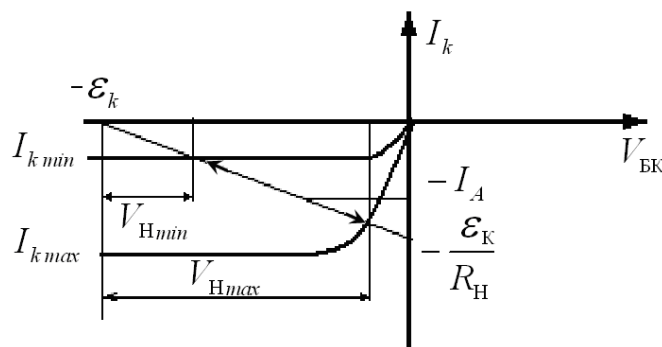


Рис. 5.8

В этом случае изменения напряжения  $V_{Hmax} < V_H < V_{Hmin}$  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 тока  $I_K$ .

Малые изменения входного напряжения в силу экспоненциальной зависимости тока через  $p/n$ -переход, работающего в пропускном режиме, приводят к большим изменениям тока (см. формулу (5.14) и ВАХ на рис.5.5). 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:

$$K_V = \frac{\Delta V_{\text{ВЫХ}}}{\Delta V_{\text{ВХ}}} \sim \frac{I_A R_H}{kT/e}, \quad (5.20)$$

где  $T$  – температура транзистора,  $e \cdot \Delta V_{\text{ВХ}} \ll kT$ .

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

$$I_K \approx I_3 \quad (5.21)$$

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

$$K_N = \frac{\Delta V_{\text{ВЫХ}} \cdot I_K}{\Delta V_{\text{ВХ}} \cdot I_3} \sim \frac{\Delta V_{\text{ВЫХ}}}{\Delta V_{\text{ВХ}}} = K_V. \quad (5.22)$$

Для обеспечения равенства (5.21) используется база, ширина которой много меньше диффузионной длины электронов в области базы.

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

$$I_K = I_A + I_1(t) \quad (5.23)$$

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

$$V_H = V_{H0} + V_{H1}(t) \quad (5.24)$$

и на  $p/n$ -переходе БК

$$V_{BK} = V_{BK0} + V_{BK1}(t) \quad (5.25)$$

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

Из (5.19), (5.23), (5.24), и (5.25) следует, что усредненная по времени электрическая мощность в коллекторной цепи удовлетворяет уравнению:

$$\begin{aligned} I_A \mathcal{E}_K &= \langle I_K V_{BK} \rangle + \langle I_K V_H \rangle = \\ &= I_A V_{BK0} + \langle I_1(t) V_{BK1}(t) \rangle + I_A V_{H0} + \langle I_1(t) V_{H1}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (5.26)$$

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

$$\langle I_1(t) V_{H1}(t) \rangle = N_{\text{вых.}} > 0, \quad \langle I_1(t) V_{BK1}(t) \rangle = -N_{\text{вых.}}. \quad (5.27)$$

Подставляя формулы (8.27) в (8.26), получим:

$$I_A \mathcal{E}_K = I_A V_{BK0} - N_{\text{вых.}} + I_A V_{H0} + N_{\text{вых.}} \quad (5.28)$$

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  $Al_xGa_{1-x}As$ , где часть атомов  $Ga$  в 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 не только варьировать концентрацию и тип носителей тока, но также управлять эффективной массой и подвижностью носителей тока, энергетическим спектром электронов кристалла, включая ширину его запрещенной зоны. Самым значительным достижением в этом направлении стало создание полупроводниковых лазеров с достаточно высоким кпд на основе двойных гетероструктур, излучающих в широком диапазоне частот, включая видимый, имеющих очень низкий ток возбуждения, большой срок службы и работающих в непрерывном режиме 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 порядка 0,1мкм, работа которых описывается исключительно законами квантовой механики. Это направление относится к нанотехнологиям, 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 и соответственно увеличить 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.

### Раздел III. Магнитные свойства вещества

#### 6. Основные виды магнетиков

##### Лекция №10

1. Магнитные свойства атома. Магнитные моменты элементарных частиц. Магнетон Бора и ядерный магнетон. Гиромагнитное отношение.
2. Отклик атома на внешнее магнитное поле. Эффект Зеемана.
3. Магнитное поле в веществе. Намагниченность. Магнитная восприимчивость и проницаемость. Диа-, пара- и ферромагнетики.
4. Основные свойства ферромагнетиков. Домены. Температура Кюри. Кривая намагничивания. Гистерезис.
5. Физическая природа ферромагнетизма. Обменное взаимодействие электронов. Антиферромагнетики. Ферримагнетики.
6. Спиновые волны.

Согласно законам современной физики 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**, которое существует и при неподвижном центре масс.

В дальней зоне магнитное поле, созданное любым локализованным движением заряженной частицы в пустом пространстве, описывается выражением:

$$\vec{B} = \mu_0 \left[ \frac{3(\vec{\mu}_M \vec{r})\vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_M}{r^3} \right], \quad (6.1)$$

где  $\vec{B}$  – вектор магнитной индукции,  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Гн/м - магнитная постоянная,  $\vec{\mu}_M$  – магнитный момент, создаваемый движением частицы,  $\vec{r}$  - радиус-вектор, проведенный из центра области локализации частицы в точку наблюдения.

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

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2, \quad (6.2)$$

где  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$  кг – масса электрона,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – заряд электрона,  $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка.

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

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2, \quad (6.3)$$

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

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

$$\vec{\mu}_{eL} = -\gamma \vec{L}, \quad \vec{\mu}_{eS} = -2\gamma \vec{S}, \quad (6.4)$$

где  $\gamma = e/2m_e$  – гиромангнитное 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 в дальней зоне описывается суммарным магнитным моментом всех элементарных частиц атома.

Если атом поместить во внешнее магнитное поле, то орбитальное и спиновое движения его элементарных частиц меняются 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** (П.Зееман, 1896г.). Он заключается в том, что энергетические уровни смещаются по оси энергии и расщепляются на подуровни вследствие снятия вырождения исходных атомных уровней. Масштаб расщепления энергетических уровней порядка  $g\mu_B B$ , где  $g \sim 1$  – множитель Ланде, зависящий от орбитального и спинового движения частиц. 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  $\vec{I}$ , равного суммарному магнитному моменту всех атомов в единице 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:

$$\vec{I} = \sum_i \vec{\mu}_i = \chi_m \vec{H} . \quad (6.5)$$

Здесь  $\vec{\mu}_i$  – магнитный момент  $i$ -го атома,  $\vec{H}$  – напряженность магнитного поля,  $\chi_m$  – **магнитная восприимчивость** вещества, являющаяся безразмерной величиной. Суммирование в (6.5) ведется по всем атомам в единице объема. Предполагается, что в отсутствие внешнего магнитного поля вещество находится в равновесном состоянии с минимальной энергией и его

намагниченность равна нулю. Внешнее магнитное поле считается малым по сравнению с внутриатомным магнитным полем.

Вектор магнитной индукции в веществе описывается следующими выражениями:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{I} = \mu_0 (1 + \chi_M) \vec{H} = \mu_0 \mu \vec{H} = \mu_{\text{абс}} \vec{H}, \quad (6.6)$$

где  $\mu = 1 + \chi_M$  – **относительная магнитная проницаемость** вещества,  $\mu_{\text{абс}} = \mu_0 \mu$  – абсолютная магнитная проницаемость.

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 постоянные 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 (золото, медь, цинк) 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 благодаря тепловому движению 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

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

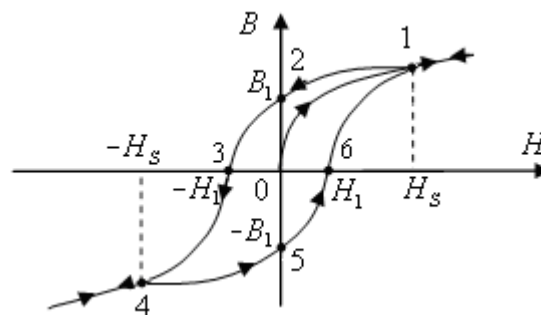
действующий на атомы, который поворачивает магнитные моменты и стремится их выстроить по вектору магнитной индукции  $\vec{B}$ . Если вектор  $\vec{\mu}_a$  направлен по вектору  $\vec{B}$ , вращающий момент обращается в нуль, а магнитная энергия атома  $-(\vec{\mu}_a \vec{B})$  во внешнем поле принимает 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). К парамагнетикам относятся щелочные металлы, хром, платина.

3) **Ферромагнетики**, у которых характеристики  $\chi_m(H) > 0$ ,  $\mu(H) > 1$  и зависят от величины  $H$ , а максимальные значения  $\chi_m = 10^3 \div 10^6$ . В отсутствие внешнего магнитного поля атомы ферромагнетиков имеют постоянные магнитные моменты. Для ферромагнетиков характерна **спонтанная намагниченность** макроскопических 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  $T = T_K$  происходит фазовый переход II рода из ферромагнитной фазы в парамагнитную фазу. Для железа температура Кюри  $T_K \approx 770^\circ\text{C}$ . В случае охлаждения образца до температуры  $T < T_K$  наблюдается обратный переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

Если линейные размеры ферромагнетика достаточно большие, спонтанная намагниченность возникает в относительно небольших макроскопических областях, называемых **доменами**. Домены заполняют весь объем ферромагнетика и обладают намагниченностью примерно одинаковой по величине, но разной ориентации. При отсутствии внешнего магнитного поля полная спонтанная намагниченность всего образца в равновесном состоянии

равняется нулю. Доменная структура позволяет за счет ориентации доменов минимизировать энергию собственного магнитного поля вне образца, а благодаря определенной форме и размерам доменов минимизировать внутреннюю энергию образца.

Другой характерной особенностью ферромагнетиков является неоднозначная и 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 зависимости  $B(H)$ , приведенной на рис.6.1 в виде **кривой намагничивания** ферромагнетика, где начальное состояние соответствует  $B = H = I = 0$ . Здесь 01 – начальный участок намагничивания, при  $|H| > H_s$  – область насыщения, где намагниченность практически не зависит от  $H$ , 123 – участок размагничивания образца за счет изменения направления напряженности внешнего магнитного поля,  $B_1$  – **остаточная индукция** при  $H=0$ ,  $H_1$  – **коэрцитивная сила**,



**Рис.6.1**

определяющая напряженность магнитного поля, необходимого для полного размагничивания образца, 34 – участок перемангничивания образца, 456 – участок повторного размагничивания образца. Замкнутая кривая 1234561 называется **петлей гистерезиса**. Она симметрична относительно замен  $H$  на  $-H$  и  $B$  на  $-B$ .

Намагничивание ферромагнетика связано со сложной пространственной динамикой доменов ферромагнетика при изменении величины и направления вектора напряженности внешнего магнитного поля. В относительно слабом

поле на начальном этапе намагничивания происходит обратимый процесс смещения границ доменов с преимущественным ростом тех доменов, у которых вектор спонтанной намагниченности направлен в ту же сторону, что и вектор напряженности внешнего магнитного поля. Домены с противоположной ориентацией вектора намагниченности уменьшают свои размеры. В более сильном поле наблюдается переориентация магнитных моментов в пределах отдельных доменов, а процесс намагничивания становится необратимым. В области насыщения намагниченность близка к своей максимальной величине и уже практически не зависит от внешнего поля. При уменьшении величины и направления намагничивающего поля все вышеуказанные процессы идут в обратной последовательности. Площадь области, ограниченной петлей гистерезиса 1234561, определяет работу, необходимую для совершения одного полного цикла по намагничиванию и перемагничиванию образца. В конечном итоге полученная образцом от внешнего магнитного поля энергия идет на его нагрев.

Ферромагнетики (железо, кобальт, редкоземельные элементы) относятся к магнитоупорядоченным материалам, в которых при достаточно низкой температуре атомные магнитные моменты ориентированы определенным образом в отсутствие внешнего магнитного поля. Кроме ферромагнетиков к магнитоупорядоченным материалам также относятся **антиферромагнетики** (магнитные моменты соседних атомов имеют одинаковую величину и ориентированы антипараллельно) и **ферримагнетики** (магнитные моменты соседних атомов имеют разную величину и ориентированы антипараллельно).

Причина спонтанного формирования магнитного порядка в ферромагнетике – **обменное взаимодействие** между электронами соседних атомов кристаллической решетки. Энергия этого взаимодействия определяется степенью пространственного перекрытия электронных оболочек соседних атомов и суммарными спинами электронов этих оболочек. В случае ферромагнетиков обменное взаимодействие ориентирует атомные магнитные



моменты параллельно друг другу, создавая спонтанное намагничивание материала.

Ферромагнетизм был объяснен и получил количественное описание в квантовой механике, где электроны, являющиеся фермионами, подчиняются **правилу Паули**. В качестве примера рассмотрим систему из двух электронов. В соответствии с этим правилом волновая функция двух  $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2; s_1, s_2)$  электронов в одной системе должна 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:

$$\begin{aligned}\Phi_I &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) - \Phi_1(\vec{r}_2) \Phi_2(\vec{r}_1) \} \varphi_I(s_1, s_2), \quad \varphi_I(s_2, s_1) = \varphi_I(s_1, s_2), \\ \Phi_{II} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_1(\vec{r}_1) \Phi_2(\vec{r}_2) + \Phi_1(\vec{r}_2) \Phi_2(\vec{r}_1) \} \varphi_{II}(s_1, s_2), \quad \varphi_{II}(s_2, s_1) = -\varphi_{II}(s_1, s_2).\end{aligned}\tag{6.7}$$

Здесь  $\varphi_I(s_1, s_2)$  и  $\varphi_{II}(s_1, s_2)$  – части волновой функции, зависящие только от спиновых переменных электронов. Перестановка спиновых переменных  $s_1$  и  $s_2$  сохраняет знак функции  $\varphi_I$ , где спины имеют одинаковую ориентацию, и изменяет знак функции  $\varphi_{II}$  на противоположный, где спины имеют противоположную ориентацию.

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

$$V_{\text{кул}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \tag{6.8}$$

где  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная 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:

$$\begin{aligned}\langle V_{\text{кул}} \rangle_I &= \int \int_{V_1 V_2} \Phi_I^* V_{\text{кул}} \Phi_I dV_1 dV_2 = \int \int_{V_1 V_2} |\Phi_1(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\Phi_2(\vec{r}_1)|^2 \cdot V_{\text{кул}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2 - \\ &- \text{Re} \int \int_{V_1 V_2} \Phi_1^*(\vec{r}_1) \Phi_2^*(\vec{r}_2) \Phi_1(\vec{r}_2) \Phi_2(\vec{r}_1) \cdot V_{\text{кул}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2 = E_0 - E_1.\end{aligned}\tag{6.9}$$

Здесь индекс (\*) означает комплексное сопряжение (замену мнимой единицы  $i$  на  $-i$ ),  $Re$  – 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 с расстоянием между электронами 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 (6.7), учитывающей правило Паули.

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  $I_S^2$ .

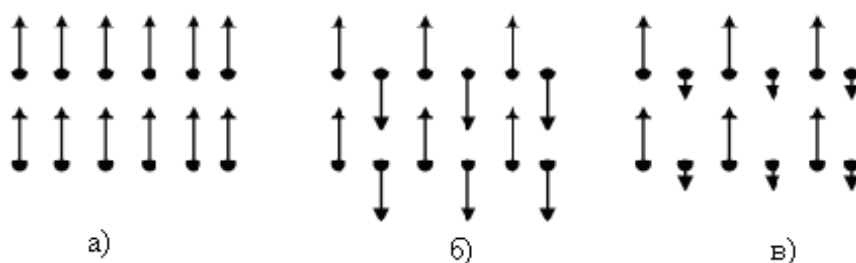
Если обменная энергия  $E_1 < 0$ , электронам энергетически выгодно находиться в состоянии  $\Phi_{II}$  с антисимметричной спиновой компонентой волновой функции, где кулоновская энергия взаимодействия

$$\langle V_{\text{кул}} \rangle_{II} = E_0 + E_1. \quad (6.10)$$

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  $T < T_H$ , которая называется **температурой Нееля**. Выше температуры Нееля антиферромагнетик превращается в парамагнетик. Интересно отметить, что антиферромагнетик также имеет доменную структуру.

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, созданные разными ионами, 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, обнаружен в кристаллах  $MnO$  и  $MnF_2$ . На рис. 6.2 показаны ориентации магнитных моментов атомов в а) ферромагнетике, б) антиферромагнетике и в) ферримагнетике для областей спонтанного магнитного упорядочения.



**Рис.6.2**

Если парамагнетизм и диамагнетизм вещества могут существовать в любом агрегатном состоянии, то ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм наблюдаются 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 в ферромагнетике 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

$$T_K = \frac{|E_1|}{k}, \quad (6.11)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Для типичного значения  $E_1 = 10^{-20}$  Дж температура  $T_K = 740$  К. В магнитоупорядоченных кристаллах локальное магнитное поле может достигать больших величин, когда магнитная индукция  $\sim 10$  Тл.

В заключение кратко рассмотрим **спиновые волны** в намагниченном ферромагнетике, где спины (магнитные моменты) атомных электронов имеют определенную пространственную ориентацию. Эта система спинов, связанных между собой обменным взаимодействием, поэтому изменение ориентации какого-либо спина может переноситься по цепочке спинов в виде волны. Такая волна называется спиновой и описывается как изменения в пространстве и времени намагниченности данной цепочки спинов

$$\vec{I}_S = \vec{I}_{S0} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (6.12)$$

где  $\vec{I}_{S0}$  – постоянная,  $\vec{k}$  – волновой вектор и  $\omega$  – частота волны. Закон дисперсии

$$\omega = \omega(\vec{\kappa}) \quad (6.13)$$

зависит от постоянной намагниченности ферромагнетика и направления распространения волны.

В квантовой теории спиновым волнам сопоставляются квазичастицы – **магноны**, имеющие энергию  $\varepsilon_M$  и квазиимпульс  $\vec{p}_M$ :

$$\varepsilon_M = \hbar\omega, \quad \vec{p}_M = \hbar\vec{\kappa}. \quad (6.14)$$

Спин магнона  $s=1$ , поэтому они подчиняются статистике Бозе - Эйнштейна как фотоны и фононы.

Магноны дают вклад в намагниченность, теплоемкость, коэффициент поглощения СВЧ-волн и другие характеристики ферромагнетиков.

Одним из перспективных направлений в современной микроэлектронике является спинтроника, где обработка информации основана на управлении спинами системы электронов. Результатом развития спинтроники может стать появление гибких микросхем и гибких компьютеров.

## Раздел IV. Гальваномагнитные явления

### 7. Классический и квантовые эффекты Холла

#### Лекции №11, 12

1. Действие силы Лоренца на носители тока в проводниках и полупроводниках.
2. Гальваномагнитные явления.
3. Классический эффект Холла. Холловская разность потенциалов.
4. Размерные квантовые эффекты.
5. Двумерная электронная система.
6. Квантование движения электрона в постоянном и однородном магнитном поле. Уровни Ландау.
7. Квантование магнитного потока.
8. Целочисленный квантовый эффект Холла.
9. Дробный квантовый эффект Холла.

В отсутствие магнитного поля постоянное электрическое поле с вектором напряженности  $\vec{E}$  создает так называемое дрейфовое движение свободных носителей заряда твердого тела с постоянной скоростью дрейфа  $\vec{V}$ , которая описывается формулой:

$$\vec{V} = u \cdot \vec{E} . \quad (7.1)$$

Здесь  $u = q \cdot \tau / m_q^*$  - **подвижность** свободных носителей заряда  $q$ ,  $m_q^*$  - эффективная масса свободных носителей заряда и  $\tau$  – время релаксации импульса свободных носителей заряда. Это время релаксации есть характерное время установления постоянной скорости дрейфового движения при включении электрического поля (или характерное время хаотизации дрейфового движения при выключении электрического поля и установления теплового равновесия в системе свободных носителей заряда).

Величина подвижности определяется процессами рассеяния свободных носителей заряда на тепловых колебаниях кристаллической решетки, дефектах и примесях и зависит от температуры кристалла. Столкновения свободных носителей заряда с дефектами, примесями и колеблющимися атомами

кристаллической решетки, разрушающие дрейфовое движение, могут описываться с помощью некоторой эквивалентной силы вязкого трения, которая в стационарном состоянии уравнивает действие силы электрического поля и обеспечивает движение свободных носителей заряда с постоянной дрейфовой скоростью при  $\vec{E} = const$ .

Вектор плотности электрического тока, определяемый дрейфовым движением свободных носителей заряда, записывается в виде:

$$\vec{j} = qn_q\vec{V} \quad , \quad (7.2)$$

где  $n_q$  - концентрация свободных носителей заряда  $q$ . Из (7.1) и (7.2) следует **закон Ома**, записанный в дифференциальной форме,

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \quad , \quad (7.3)$$

где

$$\sigma = qn_q u = \frac{q^2 n_q \tau}{m_q^*} \quad (7.4)$$

- **электропроводность** проводника в классической теории Друде.

Сила тока  $I$ , протекающего по проводнику, определяется формулой:

$$I = \int_S (\vec{j}\vec{n})ds \quad , \quad (7.5)$$

где  $S$  – поверхность, натянутая на контур поперечного сечения проводника с током и  $\vec{n}$  - единичный вектор нормали к элементу  $ds$  этой поверхности, направленный так же, как протекающий ток. Если  $\vec{j} = const$ , то  $I = jS$ , где  $S$  - площадь поперечного сечения проводника.

В случае полупроводников, где электрический ток создается дрейфовым движением как **электронов зоны проводимости** с концентрацией  $n_e$ , так и **дырками валентной зоны** с концентрацией  $n_p$ , электропроводность принимает вид

$$\sigma = e(n_e u_e + n_p u_p) \quad , \quad (7.6)$$

где  $u_e$  и  $u_p$  - подвижность соответственно электронов и дырок.

При наличии магнитного поля с вектором магнитной индукции  $\vec{B}$  на

движущиеся со скоростью  $\vec{V}$  носители тока с зарядом  $q$  действует сила Лоренца

$$\vec{F}_\text{л} = q[\vec{V}\vec{B}] = qu_q[\vec{E}\vec{B}] = \frac{q^2\tau}{m_q^*}[\vec{E}\vec{B}] = \frac{\sigma}{n_q}[\vec{E}\vec{B}]. \quad (7.7)$$

Поскольку сила Лоренца перпендикулярна скорости  $\vec{V}$ , то её действие только искривляет траекторию дрейфового движения носителей тока, не меняя величину их скорости. Причём независимо от знака заряда  $q$  носители тока отклоняются в одну сторону по отношению к направлению протекающего тока, которое задается вектором напряженности электрического поля  $\vec{E}$ .

Рассмотрим **гальваномагнитные явления**, к которым относятся все физические процессы, протекающие при действии магнитного поля на электрический ток в проводнике и изменяющие тем самым электрические свойства проводника. В классической физике теория гальваномагнитных явлений основана на искривлении траектории движения носителей тока под действием силы Лоренца.

К гальваномагнитным явлениям относятся следующие:

- 1) пространственное разделение зарядов с противоположными знаками и возникновению поперечного по отношению к направлению тока электрического поля с соответствующей разностью потенциалов (**эффект Холла**);
- 2) изменение подвижности и концентрации носителей тока, что меняет сопротивление проводника, полупроводника или контакта двух полупроводников с разными типами проводимости (**магниторезистивный эффект**);
- 3) изменение скорости **рекомбинации** электронов зоны проводимости и дырок в полупроводнике, что влияет на концентрацию носителей тока и приводит к изменению сопротивления полупроводника в области магнитного поля (**гальваномагниторекомбинационный эффект**).

Перечисленные выше гальваномагнитные эффекты связывают величину магнитного поля с электрическими характеристиками металлов и полупроводников, поэтому они используются в датчиках магнитного поля, а



также тех физических величин, которые могут быть легко преобразованы в магнитное поле.

Широкое применение в измерительных приборах получил **классический эффект Холла**, открытый в 1879 г. Э.Г. Холлом. Этот эффект имеет простую теорию в случае относительно слабого магнитного поля, когда  $\omega_B \tau \ll 1$ , и достаточно высокой температуры, когда

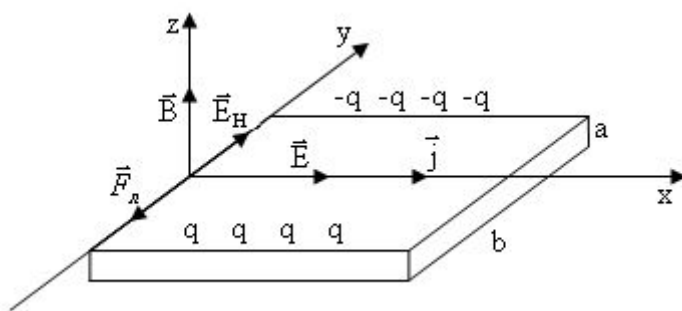
$$\hbar \omega_B \ll kT .$$

Здесь

$$\omega_B = \frac{eB}{m_e^*} \quad (7.8)$$

- **циклотронная частота** электрона в кристалле,  $\tau$  - время релаксации носителей тока,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка и  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана. Циклотронная частота есть частота обращения электрона по окружности в постоянном и однородном магнитном поле с магнитной индукцией  $B$ .

На рис. 7.1 приведена схема опыта по наблюдению эффекта Холла в проводнике с прямоугольным поперечным сечением, где  $a$  – толщина и  $b$  – ширина проводника. Ток течет в положительном направлении оси  $x$ . Вектор магнитной индукции  $\vec{B}$  направлен по оси  $z$ .



**Рис. 7.1**

Для получения количественных характеристик классического эффекта Холла предположим, что постоянный электрический ток с плотностью  $\vec{j}$  создан свободными носителями электрического заряда  $q > 0$ . Согласно формуле (7.7) сила Лоренца отклоняет носители тока независимо от знака заряда  $q$  в

одну и ту же сторону, определяемую векторным произведением  $[\vec{E}\vec{B}]$ . В случае рис. 7.1 носители тока отклоняются в отрицательном направлении оси  $y$ . Если заряд  $q>0$ , в области  $y<0$  возникает избыток положительных зарядов, а в области  $y>0$  – избыток отрицательных зарядов. Эти заряды располагаются на противоположных поверхностях проводника, где  $y=const$ . В целом в любом поперечном сечении  $yOz$  проводника суммарный заряд равен нулю, поскольку проводник с током является электрически нейтральным.

Благодаря пространственному разделению зарядов противоположного знака в поперечном сечении проводника, где  $B\neq 0$ , возникает поперечное электрическое поле  $\vec{E}_H$ , которое называется **холловским**. Величина холловского поля растет до тех пор, пока его действие на носители тока полностью не компенсирует действие магнитного поля. Тогда выполняется равенство

$$qE_H = qVB$$

или

$$E_H = VB . \quad (7.9)$$

Соответствующая **холловская разность потенциалов** (холловское напряжение) описывается выражением:

$$V_H = bE_H = bVB = b \frac{j}{n_q q} B = \frac{abj}{n_q qa} B = R_H \frac{IB}{a} , \quad (7.10)$$

где множитель

$$R_H = \frac{1}{n_q q} \quad (7.11)$$

называется **постоянной Холла**,  $I=jab$  – сила постоянного тока, протекающего по проводнику. Полярность холловского напряжения зависит от знака  $R_H$ , т.е. знака заряда  $q$  носителей тока в проводнике. Следовательно, с помощью эффекта Холла можно изучать физическую природу носителей тока.

Измеряя независимо электропроводность  $\sigma$  и постоянную Холла  $R_H$ , можно получить информацию о концентрации и подвижности носителей тока в проводнике. В случае полупроводников носителями тока могут быть как

электроны с концентрацией  $n_e$  и подвижностью  $u_e$ , так и дырки с концентрацией  $n_p$  и подвижностью  $u_p$ . Соответствующее выражение для постоянной Холла принимает вид:

$$R_H = \frac{n_p u_p^2 - n_e u_e^2}{e(n_p u_p + n_e u_e)^2} . \quad (7.12)$$

Теперь для нахождения четырех неизвестных величин  $n_e$ ,  $n_p$ ,  $u_e$  и  $u_p$  двух уравнений (7.6) и (7.12) недостаточно, поэтому необходимо проводить по крайней мере два дополнительных и независимых измерения характеристик полупроводника, дающих информацию о величинах  $n_p$ ,  $u_p$ ,  $n_e$  и  $u_e$ .

Для чистых металлов постоянная Холла  $R_H \sim 10^{-10} - 10^{-11} \text{ м}^3/\text{А}\cdot\text{с}$ , для полупроводников  $R_H \sim 10^{-4} - 10^{-2} \text{ м}^3/\text{А}\cdot\text{с}$ . При этом следует иметь ввиду, что величина  $R_H$  сильно зависит от температуры полупроводника. В справочных таблицах обычно приводится величина  $R_H$  для комнатной температуры.

Рассмотрим влияние геометрии макроскопической квантовой системы на ее характеристики. Под термином «**размерный эффект**» понимают зависимость физических свойств системы от её геометрических размеров, когда по крайней мере один из них сравним с характерной физической величиной, имеющей размерность длины. В классической физике характерной длиной может быть средняя длина свободного пробега электрона в кристалле, диффузионная длина, радиус экранирования электрического заряда в среде, толщина скин-слоя. Квантовый размерный эффект имеет место в том случае, когда **длина волны де Бройля** частицы сравнима по крайней мере с одним из линейных размеров системы. В этом случае необходимо учитывать квантовые особенности движения частиц в данном направлении, что может привести к квантованию макроскопических характеристик системы.

Интересными физическими свойствами обладает **двумерная электронная система**, в которой электроны могут свободно перемещаться в некоторой плоскости. При этом их движение в направлении нормали к плоскости является заданным и не зависит от полей, определяющих движение электронов в самой плоскости. Допустим, что движение электронов в плоскости  $XOY$  является

свободным, а вдоль оси  $Z$  – ограничено областью шириной  $d$ . Энергия стационарных состояний электрона  $E_n$  в этом случае описывается выражением:

$$E_n = \frac{P_x^2 + P_y^2}{2m} + \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2md^2}, \quad n=1,2,3,\dots, \quad (7.13)$$

где  $P_x$  и  $P_y$  – компоненты импульса электрона в плоскости  $XOY$ . Второе слагаемое в правой части выражения (7.13) связано с квантованием движения электрона вдоль оси  $Z$ , причём для простоты использован энергетический спектр частицы в бесконечно глубокой одномерной потенциальной яме прямоугольной формы.

Электронный газ считается двумерным, если все электроны заполняют только самую нижнюю энергетическую подзону с  $n=1$ , где благодаря классическому движению электронов в плоскости  $XOY$  может находиться сколь угодно много электронов. Для исключения теплового возбуждения электронов в подзону с  $n=2$  необходима достаточно низкая температура

$$T \ll \frac{E_2 - E_1}{k} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2kmd^2},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Кроме того, ширина  $\Delta E_2$  возбуждённого состояния электронов, обусловленная главным образом рассеянием электронов в кристалле, должна быть много меньше энергии возбуждения  $E_2 - E_1$ . Наконец, требуется высокая степень однородности слоя по толщине  $d$  и его физическим характеристикам, а также преимущественно зеркальное упругое рассеяние электронов на поверхностях слоя.

Изменение энергетического спектра при переходе от трёхмерной к двумерной системе приводит к существенному изменению зависимости энергетической плотности электронных состояний  $g(E)$  от энергии электронов  $E$ . В случае массивных (трёхмерных) кристаллах в непосредственной близости от дна  $E_g$  зоны проводимости функция  $g(E) \sim \sqrt{E - E_g}$  и имеет плавный монотонный характер. В тонкой плёнке, удовлетворяющей ряду условий, функция  $g(E)$  имеет ступенчатый характер (см. рис.7.2). Значения энергии, при

которой происходят скачки плотности состояний, соответствуют очередному размерному уровню с энергией  $E_n$ . Следует отметить, что функция  $g(E)$  влияет на все электронные характеристики твёрдых тел: электропроводимость, теплопроводность, магнетосопротивление и т.д.

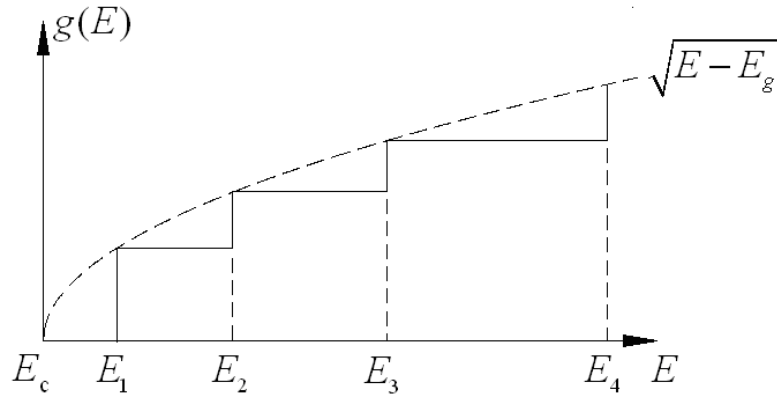


Рис. 7.2

Интерес к исследованиям двумерных электронных систем был связан как с обнаружением самого явления размерного квантования, так и с возможностью построения принципиально новых элементов для микро- и оптоэлектроники. Для создания двумерного электронного газа используются тонкие плёнки полуметаллов, полупроводников и металлов, а также гетеропереходы.

Поскольку требуемая толщина слоя порядка длины волны де Бройля  $\lambda_B$  электронов

$$d \sim \lambda_B = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}},$$

то для металлов, где эффективная масса электрона  $m^* \approx m$  (масса свободного электрона) и  $E \sim \varepsilon_F$  (**энергия Ферми**), длина волны де Бройля  $\lambda_B \sim 10^{-10} - 10^{-9}$  м и сравнима с периодом кристаллической решётки. Создать металлическую пленку такой толщины практически невозможно. Исключением служит графен – двумерный кристалл из атомов углерода, образующих гексагональную решетку.

В случае полуметаллов и полупроводников с малой шириной запрещённой зоны величина  $m^*$  может быть порядка  $0,01m$ , а энергия Ферми составлять сотые доли эВ. Соответствующая длина волны де Бройля  $\lambda_B \sim 10^{-7}$  м и с

помощью современных технологий возможно получение пленок необходимого качества. Таким образом, для наблюдения квантового размерного эффекта должен быть выбран материал с малой эффективной массой электрона и малой энергией Ферми.

Особый интерес представляет ситуация, когда размерно-квантованная двумерная система помещена в **магнитное поле, квантующее движение частиц** в плоскости плёнки  $XOY$ . Сочетание магнитного и размерного квантования создаёт в твёрдом теле макроскопический аналог атома – электронную систему с дискретным энергетическим спектром во всех трёх измерениях.

Согласно классической механике свободный электрон совершает движение вдоль вектора магнитной индукции  $\vec{B}$  с постоянным импульсом, а в плоскости, перпендикулярной вектору  $\vec{B}$ , движется по окружности радиусом  $r_L = m^*V/eB$  с угловой скоростью  $\omega_c = eB/m^*$  (соответствующая частота обращения называется **циклотронной**). Магнитное поле следует считать квантующим, когда ларморовский радиус  $r_L$  сравним с длиной волны де Бройля. В этом случае необходимо учитывать дискретность энергии движения электрона в плоскости, перпендикулярной вектору  $\vec{B}$ .

В квантовой механике стационарные состояния частицы в постоянном и однородном магнитном поле квантуются. При этом движение вдоль силовых линий магнитного поля в неограниченном пространстве не квантуется, а движение в плоскости, перпендикулярной к линиям вектора магнитной индукции, квантуется. Решение стационарного нерелятивистского уравнения Шредингера без учета спина электрона дает квантование энергии поперечного движения частицы, которая может принимать следующие значения:

$$E_n = \hbar\omega_B(n + \gamma) , \quad (7.14)$$

где  $n=0,1,2,\dots$  - квантовое число и  $\gamma$  - постоянная, зависящая от типа частицы (для свободного электрона  $\gamma=1/2$ ). Формула (7.14) была впервые получена Л.Д.Ландау в 1930г., поэтому эти энергетические уровни получили название

«уровни Ландау». Поскольку  $\omega_B = qB/m_q$ , энергия стационарных состояний прямо пропорциональна величине магнитной индукции.

С помощью правила квантования Бора-Зоммерфельда можно определить эффективную площадь  $S_n$  поверхности, перпендикулярной к вектору магнитной индукции  $\vec{B}$ , где в основном происходит движение частицы, находящейся в стационарном состоянии с квантовым числом  $n$ ,

$$S_n = \frac{h}{qB}(n + \gamma) . \quad (7.15)$$

Таким образом, магнитный поток

$$\Phi_n = BS_n = \frac{h}{q}(n + \gamma) , \quad (7.16)$$

связанный с этим квантовым состоянием, оказывается квантованным.

При переходе из стационарного состояния с квантовым числом  $n$  в следующее по энергии стационарное состояние с квантовым числом  $n+1$  магнитный поток меняется на одну и ту же величину

$$\Phi_0 = \Phi_{n+1} - \Phi_n = \frac{h}{q} , \quad (7.17)$$

не зависящую от  $n$ . Величина магнитного потока  $\Phi_0$ , определяемая зарядом частицы, называется **квантом магнитного потока**..

Стационарные состояния Ландау являются **вырожденными**, т.е. одной и той же энергии  $E_n$  соответствует

$$g = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{qBS}{h} \quad (7.18)$$

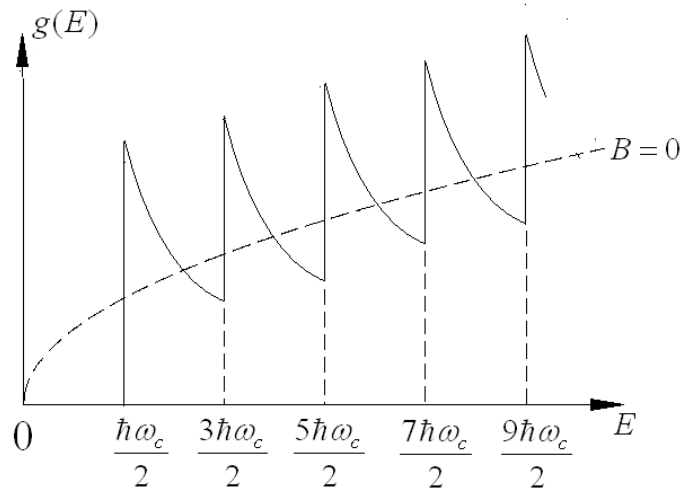
различных квантовых состояний, отличающихся координатной зависимостью волновой функции в плоскости, перпендикулярной к вектору магнитной индукции  $\vec{B}$ . Здесь  $S$  – площадь той части плоскости, в которой возможно движение частицы, и  $\Phi=BS$  – полный магнитный поток, пронизывающий поверхность возможного движения частицы. Величина  $g$  называется **кратностью**, или **степенью вырождения** стационарного состояния. Как видно из формулы (7.18), кратность вырождения не зависит от квантового номера  $n$  и растет прямо пропорционально величине магнитной индукции.

Полная энергия электрона записывается в виде:

$$E_{n_1 n_2} = \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* d^2} n_2^2, \quad (7.19)$$

где  $n_1 = 0, 1, 2, \dots$  и  $n_2 = 1, 2, 3, \dots$  – два квантовых числа, определяющих энергетический уровень электрона.

Изменение энергетического спектра влечёт за собой изменение энергетической плотности электронных состояний  $g(E)$ . Она имеет теперь резко выраженные особенности при энергиях, соответствующих уровням Ландау (см. рис.7.3). Особенности  $g(E)$  и являются причиной осцилляционных явлений, наблюдаемых для двумерных электронных систем в квантующем магнитном поле.



**Рис. 7.3**

В 1980г. появилось сообщение К. фон Клитцинга о том, что зависимость поперечного **холловского сопротивления**  $r_H(B)$

$$r_H = \frac{V_H}{I} = \frac{R_H IB}{Id_1} = \frac{R_H}{d_1} B \quad (7.20)$$

от магнитной индукции  $B$ , измеренная для двумерной электронной системы, имеет ступенчатый характер (см. рис. 7.4). Здесь  $V_H$  – холловское напряжение, измеряемое в направлении, перпендикулярном к протекающему току  $I$ ,  $R_H$  – постоянная Холла и  $d_1$  – поперечный размер проводящей системы в направлении, перпендикулярном холловскому электрическому полю и направлению тока.



Высота ступеней холловского сопротивления  $\Delta r_{Hi}$ , измеренная при определенных значениях  $B$ , описывается формулой

$$\Delta r_{Hi} = \frac{h}{e^2} \frac{1}{i(B)}, \quad i(B) = 1, 2, 3, \dots, \quad (7.21)$$

т.е. принимает дискретные целочисленные значения. Величина  $i(B)$  определяется числом полностью заполненных уровней Ландау (7.14). С ростом магнитной индукции  $B$  в условиях теплового равновесия электроны переходят на нижний уровень  $n=1$ , степень вырождения которого в соответствии с (7.18) увеличивается. Эти ступеньки наблюдаются в области низких температур  $T < 4K$  и сильных магнитных полей  $B \sim 10Tл$ .

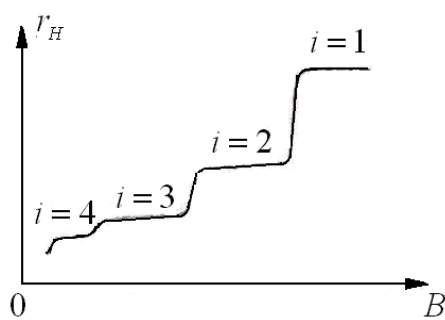
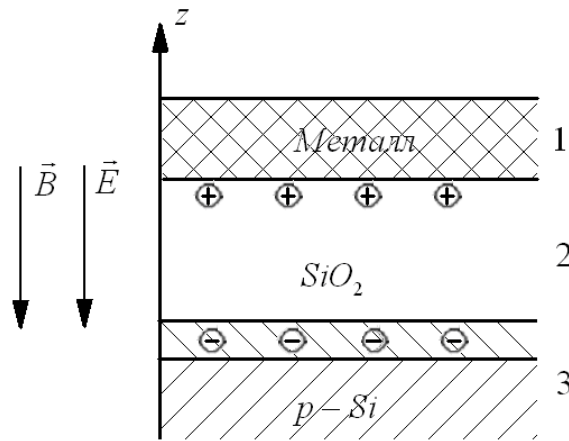


Рис. 7.4

Данный эффект квантования холловского сопротивления называется **целочисленным квантовым эффектом Холла (ЦКЭХ)**, за открытие которого в 1985г. К. фон Клитцингу присуждена Нобелевская премия по физике.

В опыте К. фон Клитцинга двумерная электронная система получалась внутри многослойной структуры, состоящей из слоя металла (1), изолирующего слоя  $SiO_2$  (2) и слоя полупроводника  $Si$  с проводимостью  $p$  - типа (3) (см.рис.7.5). Свободные электроны (неосновные носители тока в полупроводнике, имеющие достаточно малую концентрацию) не могут перейти из полупроводника в слой изолятора, поэтому граница между этими слоями является одной из стенок потенциальной ямы вдоль оси  $Z$  для свободных электронов полупроводника. Другую стенку потенциальной ямы формирует



**Рис. 7.5**

электростатическое поле  $\vec{E}$ , направленное вдоль оси  $Z$ , как показано на рис.7.5. В результате возникает потенциальная яма треугольной формы, где свободные электроны прижаты электрическим полем к поверхности раздела изолятор – полупроводник, а их движение вдоль оси  $Z$  является квантованным.

Квантование движения данных электронов в перпендикулярной плоскости  $XOY$  обеспечивает сильное магнитное поле, также направленное вдоль оси  $Z$ . Если постоянный электрический ток течёт вдоль оси  $X$ , то холловское напряжение измеряется вдоль оси  $Y$ .

На основе ЦКЭХ имеется возможность еще одного независимого измерения отношения  $e^2/h$ , входящего в **постоянную тонкой структуры**  $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c$ , которая в квантовой электродинамике определяет взаимодействие заряженных частиц с электромагнитным полем. В квантовой метрологии величина ступеньки холловского сопротивления

$$\Delta r_H = \frac{h}{e^2} = 2,578 \cdot 10^4 \text{ Ом}$$

называется **постоянной фон Клитцинга** и используется для создания естественного квантового эталона единицы сопротивления постоянному току.

Через два года после открытия ЦКЭХ Д.Цуи, Л.Штермер и А.Госсард, измеряя холловское сопротивление двумерной электронной системы в селективно легированных гетеропереходах при  $T < 0,1\text{ К}$  и  $B \geq 30\text{ Тл}$ , открыли **дробный квантовый эффект Холла (ДКЭХ)**, где высота ступеней  $\Delta r_H$  описывается формулой (7.21) с дробными значениями  $i(B) = q/p$ . Здесь  $q$  и  $p$  -

целые числа, не имеющие общих делителей, причем  $p$  – нечётное число. В качестве гетеропереходов использовался контакт двух различных полупроводников  $GaAs$  и сплава  $Al_xGa_{1-x}As$ , который легировался донорными примесями и имел проводимость  $n$  - типа. У поверхности  $GaAs$  электроны удерживались внешним электрическим полем в потенциальной яме шириной  $\sim 100\text{\AA}$ , созданной электрическим потенциалом, с одной стороны, и скачком потенциальной энергии электронов на границе раздела двух сред с другой. Соответственно при низких температурах электронный газ этой системы становится двумерным аналогично тому, как это происходит в структурах металл – диэлектрик – полупроводник.

ДКЭХ возникает благодаря кулоновскому взаимодействию электронов, создающему электронную «жидкость», и связи между вихревым движением этой жидкости и квантами магнитного потока, пронизывающего двумерную электронную систему. Возбуждённые состояния такой системы описываются с помощью **композитных квазичастиц**, объединяющих вихри электронной жидкости с квантами магнитного потока и обладающих дробным электрическим зарядом  $e^* = (q/p)e$ . В зависимости от числа квантов магнитного потока, входящих в состав композитной частицы, она может быть либо бозоном, либо фермионом. Здесь самое удивительное то, что движение электронной жидкости образуют квазичастицы с дробным зарядом без какого-либо деления электрона.

За открытие ДКЭХ Д. Цуи, Л. Штремер и А. Госсард получили в 1998г. Нобелевскую премию по физике. В своей Нобелевской лекции Р.Б. Лафлин отметил, что научное познание не может строиться только на упрощенных моделях (современная модель ДКЭХ описывается волновой функцией с 15 параметрами), а свойства сложных систем не всегда выводятся из свойств элементов этих систем. Иными словами, принцип редукционизма – сведение сложного к совокупности простых истин - не является универсальным.

## Раздел V. Сверхпроводимость

### 8. Физические свойства сверхпроводников. Эффекты Джозефсона

#### Лекции №13, 14

1. Явление сверхпроводимости. Критическая температура. Куперовские пары. Энергетическая щель.
2. Магнитные свойства сверхпроводников. Поверхностный сверхпроводящий ток. Эффект Мейснера. Критическое магнитное поле. Сверхпроводники второго рода.
3. Квантование магнитного потока. Эффект Ааронова – Бома.
4. Система слабосвязанных сверхпроводников. Эффекты Джозефсона.
5. Сверхпроводящий квантовый интерференционный детектор магнитного поля (СКВИД).
6. Высокотемпературная сверхпроводимость.

Один из наиболее важных с практической точки зрения и интересных в отношении физической природы макроскопических квантовых эффектов, наблюдаемых в электронной подсистеме твёрдых тел, является **сверхпроводимость**. Явление сверхпроводимости было открыто в 1911г. Х.Камерлинг – Оннесом при исследовании электропроводности очень чистой ртути при температуре жидкого гелия и заключается в том, что при понижении температуры некоторых материалов до **критической температуры  $T_{cr}$** , зависящей от материала, сопротивление постоянному току скачком уменьшается до нуля. Современные эксперименты показали, что созданный в сверхпроводящем кольце ток сохраняет свою величину неизменной по меньшей мере в течение 2,5 лет. Это даёт оценку сверху для удельного сопротивления сверхпроводников  $\rho_{св} < 10^{-26}$  Ом·м. Для сравнения можно указать, что удельное сопротивление чистой меди при  $T=4,2\text{K}$ , которая остается обычным проводником, равно  $10^{-9}$  Ом·м.

Переход в сверхпроводящее состояние есть **фазовый переход второго рода**, связанный с перестройкой энергетического спектра электронов

проводимости. Если материал свободен от примесей, переход в сверхпроводящее состояние наблюдается в малой окрестности критической температуры  $\Delta T \sim 10^{-4} - 10^{-3}$  К. При нагревании сверхпроводника до температуры  $T > T_{cr}$  он переходит в нормальное проводящее состояние с отличным от нуля сопротивлением. Свойство сверхпроводимости обнаружено у большого числа металлов, сплавов и полупроводников, при этом для данных материалов наибольшая критическая температура достигнута для соединения германата ниобия ( $Nb_3Ge$ ) и равна всего 23,5К. Исключение составляют металлы  $Cu, Ag, Au, Pt$ , щелочные элементы  $Ca, Sr, Ba, Ra$  и некоторые другие химические элементы, для которых переход в сверхпроводящее состояние до сих пор не наблюдался.

Согласно микроскопической теории сверхпроводимости Бардина – Купера – Шриффера (1967 г.), носителями тока в сверхпроводниках служат **куперовские пары электронов**. В куперовские пары объединяются электроны проводимости с энергией порядка энергии Ферми  $\varepsilon_F$ , имеющие противоположно направленные квазиимпульсы и спины. Связанное состояние куперовских электронов возникает благодаря их взаимному притяжению, обусловленному поляризацией кристаллической решётки за счёт электрического поля этих электронов. Поляризация кристаллической решетки одним из электронов эквивалентна индуцированию вблизи данного электрона эффективного положительного заряда, к которому притягивается другой электрон пары. Данное эффективное притяжение электронов может превысить кулоновское отталкивание электронов, которое в кристаллах сильно экранировано благодаря большой относительной диэлектрической проницаемости.

В куперовские пары объединяется относительно небольшая доля электронов проводимости порядка  $kT_D/\varepsilon_F \ll 1$ , где  $T_D$  – **температура Дебая** кристалла,  $k$  – постоянная Больцмана. Для сверхпроводников размер куперовских пар, называемый **длиной когерентности**, имеет величину  $\xi \sim 0,2\hbar V_F/kT_{cr} \sim 0,1\text{мкм}$ , где  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  – постоянная Планка,  $V_F = \sqrt{2m \cdot \varepsilon_F}$  –

скорость Ферми, что существенно больше среднего расстояния между электронами. При  $T > 0$  вероятность распада куперовской пары на два нормальных электрона проводимости пропорциональна  $\exp(-2\Delta/kT)$ , где  $2\Delta \sim k\theta_D$  – **энергия связи** куперовской пары. По мере приближения  $T$  к критической величине доля спаренных электронов уменьшается и обращается в нуль при  $T = T_{cr}$ .

Куперовские пары имеют полный спин, равный нулю, следовательно, они являются **бозонами** и подчиняются **статистике Бозе – Эйнштейна**. Для них уже не выполняется принцип Паули, поэтому при понижении температуры они начинают переходить в состояние с наименьшей энергией. Это явление называется **бозе – конденсацией**. Все куперовские пары, перешедшие в основное состояние в результате бозе-конденсации, описываются одной волновой функцией. Это состояние может рассматриваться как **сверхтекучее** состояние электронной жидкости (текущей по кристаллу без вязкости, т.е. потерь ее кинетической энергии). Неспаренные электроны образуют нормальную электронную жидкость, протекающую по кристаллу с потерей кинетической энергии дрейфового движения.

Согласно микроскопической теории сверхпроводимости основное состояние куперовских пар отделено от возбуждённого состояния **энергетической щелью**, ширина которой при  $T = 0\text{K}$  равна энергии связи куперовской пары  $2\Delta$ . С ростом  $T$  ширина энергетической щели уменьшается, а в точке  $T = T_{cr}$  она обращается в нуль. В области  $T < T_{cr}$  куперовские пары, движущиеся благодаря энергетической щели без потерь кинетической энергии, «закорачивают» систему нормальных неспаренных электронов, поэтому полное сопротивление сверхпроводника постоянному току равно нулю.

Сверхпроводники обладают необычными магнитными свойствами. Во – первых, сверхпроводники являются **идеальными диамагнетиками**, у которых магнитная восприимчивость  $\chi_M = -1$  и относительная магнитная проницаемость  $\mu = 0$ . Иными словами, внешнее магнитное поле не проникает вглубь сверхпроводника, поскольку компенсируется магнитным полем

сверхпроводящих токов, возбуждаемых при включении магнитного поля в тонком поверхностном слое сверхпроводника толщиной  $\lambda_L \sim 0,1$  мкм благодаря ЭДС электромагнитной индукции (**эффект Мейснера**).

Однако достаточно сильное внешнее магнитное поле, превышающее некоторое критическое значение  $H_{cr}(T)$ , разрушает сверхпроводящее состояние и проникает вглубь материала. Величина  $H_{cr}$  уменьшается с ростом температуры, а при  $T = T_{cr}$  она становится равной нулю. Если по сверхпроводнику пропускать постоянный электрический ток, то его магнитное поле также может разрушить сверхпроводящее состояние, если величина тока превысит некоторое критическое значение.

В настоящее время широкое применение получили магниты на основе сверхпроводящих соленоидов, позволяющие создавать сверхсильные магнитные поля  $B > 1$  Тл при малых потерях электрической энергии. Для этих целей используют так называемые **сверхпроводники второго рода**, для которых в некотором интервале значений  $H_{cr1} < H < H_{cr2}$  наблюдается частичное проникновение внешнего магнитного поля вглубь сверхпроводника. Это проникновение происходит в виде квантовых вихревых нитей, сердцевина которых образована из нормального проводника, а вокруг сердцевин существует сверхпроводящая область, где течёт незатухающий сверхпроводящий круговой ток. Направление магнитного поля сверхпроводящего тока совпадает с направлением внешнего магнитного поля. Магнитное поле сверхпроводящих поверхностных токов сверхпроводника второго рода лишь частично компенсирует внешнее магнитное поле, причём его вклад уменьшается с ростом внешнего магнитного поля.

Квантованность вихря заключается в том, что с его сверхпроводящим круговым током связан **квант потока магнитного поля**

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e}, \quad (8.1)$$

где  $2e$  – заряд куперовской пары. Квантование магнитного потока характерно для магнитных явлений в сверхпроводниках. Как показал Ф. Лондон, поток  $\Phi$

полного магнитного поля, созданного как внешними источниками, так и сверхпроводящими токами, пронизывающий сверхпроводящее кольцо с током, всегда квантуется и описывается формулой:

$$\Phi = n\Phi_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.2)$$

Этот эффект квантования магнитного поля был экспериментально обнаружен в 1961г. Б. Дивером и У. Фейербеком.

Согласно законам квантовой механики электромагнитное поле может изменять фазу волновой функции заряженной частицы. Это изменение фазы определяется векторным потенциалом  $\vec{A}$  и скалярным потенциалом  $\varphi$  электромагнитного поля. Вектор магнитной индукции  $\vec{B}$  и вектор напряженности электрического поля  $\vec{E}$  выражаются через потенциалы  $\vec{A}$  и  $\varphi$  следующим образом:

$$\vec{B} = \text{rot} \vec{A}, \quad \vec{E} = -\text{grad} \varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}. \quad (8.3)$$

Изменение фазы  $\theta$  волновой функции в пространстве и времени для волновой функции частицы с зарядом  $q$  определяется выражением:

$$\Delta\theta = \frac{q}{\hbar} \int_L \vec{A} d\vec{l} - \frac{q}{\hbar} \int \varphi dt, \quad (8.4)$$

где векторный потенциал  $\vec{A}$  интегрируется вдоль некоторой кривой  $L$ ,  $d\vec{l} = dl \cdot \vec{\tau}$ ,  $\vec{\tau}$  - единичный вектор касательной к элементу кривой, а скалярный потенциал  $\varphi$  – по времени. Отметим, что для замкнутой кривой  $L$

$$\oint_L \vec{A} d\vec{l} = \int_S (\vec{B} \vec{n}) dS = \Phi,$$

где  $S$  - площадь поверхности, натянутой на контур  $L$ ,  $\vec{n}$  - вектор нормали к элементу поверхности  $dS$ , причем при наблюдении с конца вектора  $\vec{n}$  обход контура  $L$  совершается против хода часовой стрелки.

В 1956 г. Я.Ааронов и Д.Бом предложили интерференционный опыт с электронами, который должен был показать влияние векторного потенциала  $\vec{A}$  на фазу волновой функции электронов. Длинный тонкий и прямой соленоид, внутри которого локализовано магнитное поле, созданное постоянным током в

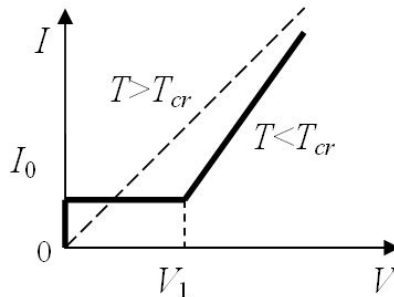


обмотке соленоида, помещался за экраном между двумя параллельными щелями, через которые пролетали электроны. Ось соленоида ориентировалась параллельно плоскости экрана и щелям в экране. При наличии в соленоиде магнитного поля у волновых функций электронов, пролетающих через щели, появляется дополнительный сдвиг фаз, который приводит к соответствующему сдвигу интерференционных полос на экране наблюдения. В условиях эксперимента в области движения электронов магнитное поле практически равнялось нулю вместе с силой Лоренца. Однако циркуляция векторного потенциала  $\vec{A}$  вокруг соленоида не равна нулю, поэтому возникает дополнительная разность фаз волновых функций электронов, прошедших через разные щели. Эту разность фаз можно регулировать, меняя силу тока и его направление в обмотке соленоида, что приводит к управляемому сдвигу интерференционных полос на экране наблюдения. Проведённый эксперимент действительно показал сдвиг интерференционных полос и влияние векторного потенциала на фазу волновой функции заряженных частиц в отсутствие силового воздействия на эти частицы магнитного поля.

Сверхпроводящие устройства нашли применение в измерительной технике. Сверхпроводящие объёмные резонаторы для электромагнитных волн обладают рекордно высокой добротностью до  $10^{10}$  благодаря отсутствию поглощения энергии электромагнитных волн в стенках резонатора. Такие резонаторы со сверхузкими по частоте резонансными кривыми используются для повышения чувствительности в прецизионных измерениях, например, при измерениях сверхмалых смещений детектора гравитационных волн.

Особое значение для метрологии магнитного поля имеют эффекты, наблюдаемые в системах слабосвязанных сверхпроводников. Эти эффекты были предсказаны Б. Джозефсоном в 1962г. для сверхпроводников, разделенных тонким слоем ( $\sim 10\text{\AA}$ ) диэлектрика. Для куперовских пар и нормальных электронов проводимости слой диэлектрика представляет собой потенциальный барьер, прохождение через который возможно благодаря туннельному эффекту.

Вольт-амперная характеристика джозефсоновского перехода сверхпроводник – изолятор – сверхпроводник схематично показана на рис.8.1 сплошной линией. Области используемых постоянных напряжений и токов порядка десятков мкВ и нА соответственно. Величина  $V_1 = 2\Delta/e$  определяется



**Рис. 8.1**

шириной  $2\Delta$  энергетической щели для сверхпроводников, которые считаются одинаковыми. Пунктирная прямая есть ВАХ при  $T > T_{cr}$ , когда имеет место соединение посредством изолирующего слоя с большим сопротивлением  $R_n$  двух обычных проводников и выполняется обычный закон Ома.

При  $V < V_1$  туннелирование нормальных электронов запрещено законами квантовой механики. Поскольку куперовские пары являются бозонами и на них не распространяются принцип Паули, то их туннелирование отличается от туннелирования одиночных электронов. Для них возможно прохождение через потенциальный барьер даже в отсутствие постоянного напряжения  $V$ , приложенного к изолирующему слою. В этом заключается **стационарный эффект Джозефсона**. Туннельный ток  $I$  куперовских пар при  $V = 0$  описывается выражением:

$$I = I_0 \sin \delta, \quad (8.5)$$

где  $I_0 \sim 2\Delta/eR_n$  – величина критического тока,  $R_n$  – сопротивление джозефсоновского перехода,  $\delta$  – разность фаз волновых функций куперовских пар в первом и втором сверхпроводниках (туннельный ток течет от первого сверхпроводника к второму, если  $\sin\delta > 0$ , и в обратном направлении, если  $\sin\delta < 0$ ). Вклад туннельного тока куперовских пар в ВАХ показан на рис.8.1 отрезком  $0 < I < I_0$  на оси  $I$  при  $V = 0$ . Разность фаз волновых функций куперовских пар определяется внешним источником постоянного тока, который во время

установления стационарного процесса задает разность электрических потенциалов для сверхпроводников.

При критическом токе  $I_0$  на туннельном переходе скачком появляется падение напряжения и начинается туннелирование одиночных электронов. На ВАХ, приведенной на рис.8.1, участок сплошной кривой в области  $V > V_1$  описывает постоянный ток, созданный за счет туннелирования одиночных электронов. Дополнительная энергия, получаемая этими электронами благодаря работе сил электрического поля, преобразуется в джоулеву теплоту контакта.

Туннелирование куперовской пары в постоянном электрическом поле диэлектрического слоя также связано с приобретением дополнительной энергии  $2eV$ , которую она в процессе перехода должна отдать, испуская квант электромагнитного излучения с частотой  $\omega$ , определяемой законом сохранения энергии,

$$\hbar\omega = 2eV. \quad (8.6)$$

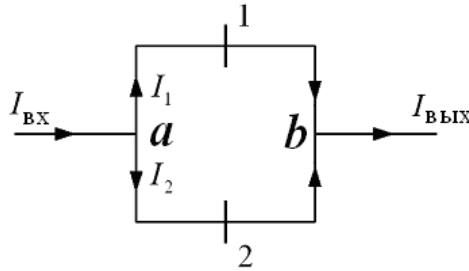
Величина  $K_J = 2e/h = 483597,9$  ГГц/В называется **константой Джозефсона**. При туннелировании куперовской пары в обратном направлении она поглощает фотон такой же частоты. Таким образом, в этом случае наблюдается **неупругое туннелирование** куперовских пар.

Электрический ток излучает электромагнитные волны только в том случае, когда он меняется во времени, причём частота волны равна частоте тока. Следовательно, при  $V > V_1$  туннельный ток куперовских пар меняется по гармоническому закону и описывается выражением:

$$I(t) = I_0 \sin\left(\frac{2eV}{\hbar}t + \delta_0\right). \quad (8.7)$$

Формулы (8.6) и (8.7) относятся к **нестационарному эффекту Джозефсона**. Излучение джозефсоновского перехода лежит в СВЧ – диапазоне и обладает очень малой мощностью  $\sim 10^{-14}$  Вт. Оно было впервые экспериментально зарегистрировано в 1965г.

Поскольку согласно (8.2) – (8.4) фаза волновой функции куперовских пар через векторный потенциал  $\vec{A}$  зависит от магнитной индукции  $\vec{B}$ , то на основе стационарного эффекта Джозефсона возможно измерение магнитного поля. На рис.8.2 приведена схема **сверхпроводящего квантового интерференционного детектора магнитного поля (СКВИДа)**, образованного двумя джозефсоновскими переходами 1 и 2. Эффект Джозефсона используется для



**Рис. 8.2**

преобразования величины магнитного потока, пронизывающего сверхпроводящий контур, в электрический сигнал постоянного тока, величина которого зависит от этого магнитного потока.

На входе **a** ток  $I_{\text{ВХ}}$  разделяется на два одинаковых тока  $I_1$  и  $I_2$ . На выходе **b** устройства происходит интерференция двух сверхпроводящих токов  $I_1$  и  $I_2$ , текущих через джозефсоновские переходы 1 и 2. Разность фаз этих токов и соответственно величина результирующего тока  $I_{\text{ВЫХ}}$  определяется магнитным потоком  $\Phi$ , пронизывающим сверхпроводящий контур,

$$I_{\text{ВЫХ}} = I_1 + I_2 = 2I_0 \sin \delta_0 \cos\left(\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2}\right) = I_{\text{ВХ}} \cos\left(\frac{e\Phi}{\hbar}\right), \quad (8.8)$$

где  $I_0 = I_{1\text{max}} = I_{2\text{max}}$ ,  $\varphi_1 - \varphi_2 = 2e\Phi/\hbar$  - разность фаз токов  $I_1$  и  $I_2$ , обусловленная разностью фаз волновых функций куперовских пар,  $\delta_0$  - некоторая постоянная начальная фаза. Здесь рассматривается симметричная схема СКВИДа, где токи  $I_1$  и  $I_2$  протекают по одинаковым участкам электрической цепи.

Теперь величина  $|I_{\text{ВЫХ}}|$  является осциллирующей функцией отношения  $\pi\Phi/\Phi_0$  и достигает своего максимального значения при дискретных значениях  $\Phi = n\Phi_0$ , где  $n=0,1,2,\dots$ . Это позволяет измерять величины магнитного потока и магнитной индукции, если известна площадь чувствительного элемента

СКВИДа. Специальные схемы измерения тока обеспечивают чувствительность СКВИДов к магнитному потоку на уровне порядка  $10^{-6}\Phi_0$ , что дает возможность измерять сверхслабые магнитные поля с  $B \sim 10^{-18}$  Тл. Предельная чувствительность СКВИДов ограничена тепловыми шумами.

Нестационарный эффект Джозефсона используется для точных измерений постоянного электрического напряжения. С этой целью джозефсоновский переход, на котором имеется постоянное напряжение  $V > V_1$  и протекает постоянный ток одиночных электронов  $I > I_1$ , облучается СВЧ – волной на частоте  $\omega$  (8.6) колебаний тока туннелирующих куперовских пар. В результате происходит модуляция фазы переменного тока куперовских пар на частоте  $\omega$ , которая приводит к появлению постоянной составляющей этого тока. В результате на зависимости постоянного тока, протекающего через джозефсоновский переход, при напряжениях

$$V_n = n \frac{\hbar\omega}{2e}, \quad (8.9)$$

где  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $\hbar\omega < 2\Delta$ , появляются ступеньки тока, которые фиксируются экспериментально. Связь между напряжением  $V$  и частотой излучения, измеряемой с очень высокой точностью, определяется только фундаментальными физическими постоянными. Это гарантирует высокую точность измерения напряжения с помощью **квантов электрического напряжения**  $\hbar\omega/2e$ .

Нестационарный эффект Джозефсона даёт независимый от экспериментальных методов квантовой электродинамики способ измерения отношения  $\hbar/e$ . Сравнение численных значений постоянной сверхтонкой структуры  $\alpha = \sqrt{\mu_0/\epsilon_0} e^2/2h \approx 1/137$ , полученных с помощью нестационарного эффекта Джозефсона и на основе сверхтонкого расщепления основного состояния атома водорода позволило устранить имевшееся расхождение между экспериментальными результатами и расчётами, выполненными методами

квантовой электродинамики, и показать тем самым непротиворечивость основных положений этого раздела теоретической физики.

Для широкого практического применения сверхпроводящих устройств необходимо поднять критическую температуру до температуры жидкого азота ( $T \sim 77,33\text{K}$ ), который намного дешевле и проще в использовании по сравнению с жидким гелием. В 1986г. швейцарские учёные К. А. Мюллер и Дж. Т. Беднорц обнаружили в сложных оксидах при  $T = 35\text{K}$  переход в сверхпроводящее состояние, после чего начался бум в исследованиях высокотемпературной сверхпроводимости. В настоящее время наиболее высокая критическая температура  $\sim 150\text{K}$  достигнута для соединения  $\text{Hg}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ . Все высокотемпературные сверхпроводники относятся к сверхпроводникам второго рода. Однако полученные до их пор высокотемпературные сверхпроводники не обладают необходимыми свойствами для их практического применения, в частности, стабильностью физических характеристик.

В настоящее время можно уже говорить о возникновении новой области современной электроники – сверхпроводящей электроники. На основе сверхпроводящих элементов созданы объемные резонаторы для электромагнитных волн с рекордными значениями добротности  $\sim 10^{10}$ , сверхсильные магниты, магнитное поле которых характеризуется величиной  $B > 10\text{Тл}$ , логические элементы с временем быстродействия  $\sim 10\text{нс}$  и очень низким потреблением энергии, высокочувствительные детекторы электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от миллиметров до микрон, причем для сверхпроводящих детекторов может быть достигнут теоретический предел чувствительности, равный 1 электрон/фотон.

## Раздел VI. Взаимодействие электромагнитных волн с твердыми телами

### 9. Поглощение кристаллами оптического излучения

#### Лекции №15, 16

1. Поглощение электромагнитных волн свободными электронами металла.
2. Скин-эффект. Толщина скин – слоя.
3. Циклотронный резонанс.
4. Оптические переходы в полупроводниках. Экситоны.
5. Полупроводниковые светодиоды и лазеры.

В макроскопической теории процессы распространения и взаимодействия электромагнитных волн описываются с помощью относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и электропроводности  $\sigma$  вещества. Волновое уравнение для напряженности электрического поля  $E$  волны, распространяющейся вдоль оси  $z$  в среде с относительной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  и электропроводностью  $\sigma$ , запишется в виде:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t} = 0. \quad (9.1)$$

Здесь  $c$  - скорость света в вакууме. Предполагается, что волна имеет линейную поляризацию.

Для плоской монохроматической волны

$$E(z, t) = E_0 e^{i(\kappa z - \omega t)}, \quad (9.2)$$

где  $E_0$  – амплитуда волны, из (9.1) следует соотношение между проекцией  $\kappa$  волнового вектора на ось  $z$  и частотой  $\omega$  волны:

$$\kappa = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega}} = [n'(\omega) + i \cdot n''(\omega)] \frac{\omega}{c}, \quad (9.3)$$

где  $n(\omega) = [n'(\omega) + i \cdot n''(\omega)]$  - комплексный показатель преломления среды,  $n'$  и  $n''$  - вещественные величины.

Подставляя выражение (9.3) в (9.2), получим:

$$E(z, t) = E_0 e^{i\left(\frac{\omega}{c}n'z - \omega t\right) - \frac{\omega}{c}n''z} . \quad (9.4)$$

Отсюда следует, что фазовая скорость волны в среде

$$v_\phi = \frac{c}{n'}$$

и амплитудный коэффициент поглощения

$$k_a = \frac{\omega}{c}n'' .$$

Соответственно интенсивность  $J$  электромагнитной волны с пройденным расстоянием  $z$  уменьшается по **закону Бугера-Ламберта**

$$J(z) = J_0 e^{-2\frac{\omega}{c}n''z} = J_0 e^{-\kappa z} , \quad (9.5)$$

где  $\kappa(\omega) = 2\omega n''(\omega)/c$  - коэффициент поглощения среды на частоте  $\omega$ .

Для металлов величиной  $\varepsilon$  можно пренебречь, если  $\omega\tau \ll 1$ , где  $\tau$  – время релаксации свободных электронов. В этом случае показатель преломления

$$n(\omega) = (1 + i)\sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\omega}} . \quad (9.6)$$

В этой области частот свободные электроны металла поглощают электромагнитное излучение, а коэффициент отражения границы раздела вакуум-металл близок к единице.

Характерное расстояние  $\delta$ , на которое проникает электромагнитное излучение в металл, определяется формулой:

$$\delta = \frac{c}{n'' \cdot \omega} = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}} . \quad (9.7)$$

Само явление проникновения электромагнитного излучения в металл называется **скин-эффектом**, а длина  $\delta$  – **толщиной скин – слоя**. Формула (9.7) справедлива, если средняя длина свободного пробега электронов проводимости металла много меньше толщины скин-слоя. Если это условие не выполняется, реализуется аномальный скин-эффект, где толщина скин-слоя описывается другой формулой.



Отметим, что благодаря скин-эффекту протекающий по проводнику переменный ток преимущественно локализуется в поверхностном слое проводника толщиной порядка  $\delta$ . Для меди на частоте 50 Гц  $\delta=9,4$  мм, а на частоте 0,5 МГц  $\delta$  уменьшается в 100 раз.

В области высоких частот

$$\omega \gg \sqrt{\frac{4\pi\sigma(0)}{\tau}},$$

где  $\sigma(0)$  – статическая электропроводность, коэффициент поглощения

$$\kappa \approx \frac{4\pi\sigma(0)}{\omega^2 \tau^2 c} \quad (9.8)$$

быстро уменьшается с частотой  $\omega$ . В результате металлы для высокочастотного электромагнитного излучения практически прозрачны.

Если металл поместить в постоянное магнитное поле, появляется дополнительное поглощение электромагнитного излучения, связанное с **циклотронным резонансом**. Для свободных электронов металла резонансное поглощение наблюдается на частоте

$$\omega = n\omega_B, \quad (9.9)$$

где  $\omega_B = eB/m$  – частота обращения электрона по круговой орбите под действием силы Лоренца,  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона соответственно,  $B$  – магнитная индукция,  $n=1,2,\dots$ .

Для наблюдения циклотронного резонанса необходимо, чтобы среднее время свободного пробега электрона было много больше периода  $T_B = 2\pi/\omega_B$  обращения электрона по круговой орбите. Изменяя величину магнитной индукции и соответственно циклотронную частоту  $\omega_B$ , можно экспериментально наблюдать осцилляции прохождения или отражения электромагнитного излучения для металла, помещенного в постоянное магнитное поле. Максимальное отражение происходит, когда выполняется условие циклотронного резонанса (9.9), а максимальное пропускание – при наибольшей отстройке от частоты резонанса.

Рассмотрим основные оптические переходы в полупроводниках. К ним относятся межзонные переходы, переходы, связанные с атомами примесей, переходы между состояниями электронов проводимости, переходы между колебательными состояниями кристаллической решетки.

Фундаментальный механизм поглощения электромагнитного излучения в полупроводниках обусловлен переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Такое поглощение наблюдается от инфракрасной до рентгеновской области спектра, включая видимую и ультрафиолетовую области. Поскольку в кристаллах имеются и другие заполненные и свободные энергетические зоны, то в спектрах межзонных переходов имеется целый ряд широких полос с собственной внутренней структурой, определяемой строением соответствующих энергетических зон.

Минимальная частота фотонов  $\omega_{min}$ , при которой начинается поглощение в полупроводниках, обусловленное межзонными переходами без участия фононов, определяется шириной запрещенной зоны

$$\omega_{min} = \frac{E_c - E_v}{\hbar} = \frac{\Delta E_g}{\hbar} . \quad (9.10)$$

Такие переходы называются **прямыми**. Область вблизи частоты  $\omega_{min}$  (край собственного поглощения) дает важную информацию об энергетических состояниях электронов вблизи потолка  $E_v$  валентной зоны и дна  $E_c$  зоны проводимости.

Коэффициент поглощения электромагнитного излучения в случае прямых межзонных переходов пропорционален вероятности перехода электрона из начального состояния в конечное, плотности начальных состояний электрона в валентной зоне и плотности конечных состояний электрона в зоне проводимости. Можно показать, что коэффициент поглощения на частоте  $\omega$  для прямых разрешенных межзонных переходов описывается формулой

$$\kappa(\omega) = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2} , \quad (9.11)$$

где постоянная  $A$  зависит от эффективных масс электронов проводимости и дырок.

В приведенном описании межзонного поглощения не учитывалось кулоновское взаимодействие между возникшими при поглощении фотона электроном проводимости и дыркой в валентной зоне. Эту связанную кулоновским взаимодействием систему из электрона и дырки можно рассматривать как квазичастицу, которая получила название **экситона**. Полная энергия экситона

$$E = \frac{P^2}{2M} + E_g + E_n \quad (9.12)$$

включает в себя его кинетическую энергию движения как целого  $P^2/2M$ ,  $P$ -импульс экситона, определяемый скоростью движения его центра масс и массой экситона  $M=m_e+m_p$ , и квантованную внутреннюю энергию

$$E_n = -\frac{m_r e^4}{32\pi^2 (\epsilon\epsilon_0 \hbar)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{E_{\text{ион}}}{n^2} . \quad (9.13)$$

Здесь  $m_r=m_e m_p/(m_e+m_p)$  – приведенная масса экситона,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $E_{\text{ион}}$  – энергия ионизации экситона и  $n=1,2, \dots$ .

Спектр собственного поглощения полупроводника с учетом образования экситонов представляет собой серию из отдельных линий с частотами, определяемыми формулой:

$$\hbar\omega_n = E_g - \frac{E_{\text{ион}}}{n^2} , \quad (9.14)$$

которая при  $\hbar\omega_n > E_g$  переходит в непрерывный спектр.

Кроме прямых межзонных переходов существуют **непрямые межзонные переходы** с участием фононов (колебаний кристаллической решетки). Закон сохранения энергии для непрямого межзонного перехода с участием одного фонона частоты  $\Omega$  имеет вид:

$$\epsilon_\phi = \hbar\omega = E_c - E_v \pm \hbar\Omega . \quad (9.15)$$

Здесь в правой части равенства знак плюс соответствует испусканию фонона, а знак минус – поглощению фонона в процессе перехода электрона из состояния

вблизи потолка валентной зоны в состояние вблизи дна зоны проводимости. Однако вероятность таких не прямых межзонных переходов существенно меньше вероятности прямых межзонных переходов. При этом ее величина сильно зависит от температуры полупроводника.

В ионных кристаллах возможно оптическое поглощение на колебаниях кристаллической решетки, когда поглощение фотона приводит к рождению фонона. В процессе однофотонного поглощения могут участвовать только так называемые **оптические фононы**, определяемые поперечными оптическими колебаниями кристаллической решетки, при которых центр масс элементарной ячейки остается неподвижным. Соответствующие длины волн принадлежат инфракрасной области спектра.

Примесное поглощение в полупроводниках описывается с помощью следующих процессов: 1) фотоионизация атомов примеси, 2) фотовозбуждение атомов примеси, 3) фотонейтрализация ионизированных атомов примеси, 4) фотогенерация экситонов, связанных с атомами примесей, 5) возбуждение локализованных колебаний атомов примеси. Спектр поглощения может иметь вид широкой полосы, если связан с генерацией свободных носителей заряда, или отдельных узких линий, если такая генерация отсутствует.

На основе оптических переходов в полупроводниках возможно создание светодиодов и лазеров. Поскольку ширина запрещенной зоны в полупроводниках варьируется в диапазоне от  $10^{-3}$  эВ до 3 эВ, это позволяет создавать эффективные источники электромагнитного излучения в очень широком диапазоне длин волн от далекой инфракрасной области до ультрафиолетового диапазона.

В основе работы полупроводников источников излучения лежит **излучательная рекомбинация электрона проводимости и дырки**. Процесс рекомбинации может происходить спонтанно и вынужденно под воздействием электромагнитного излучения на частоте перехода. Вероятность вынужденной рекомбинации пропорциональна спектральной плотности электромагнитного излучения на частоте перехода. В случае вынужденной рекомбинации

излучается фотон, тождественный фотону действующего электромагнитного излучения по частоте, поляризации и направлению распространения. Процессы вынужденной рекомбинации определяют усиление и генерацию когерентного электромагнитного излучения в полупроводниковых лазерах.

Базовый элемент современной оптоэлектроники – светодиод (светоизлучающий диод) был создан в 1962 г. Это полупроводниковый прибор, преобразующий электрическую энергию в энергию оптического излучения на основе прямых (бесфононных) переходов в кристаллах с электронно-дырочным переходом. При пропускании через такой кристалл постоянного или переменного тока в область  $p/n$  – перехода инжектируются избыточные электроны и дырки. Спонтанная рекомбинация этих избыточных электронов и дырок в области  $p/n$  – перехода сопровождается некогерентным оптическим излучением с узким частотным спектром. Светодиоды используются в системах волоконно-оптической связи, для записи и считывания информации на компакт-дисках, в осветительных устройствах, для оптической локации и т.д.

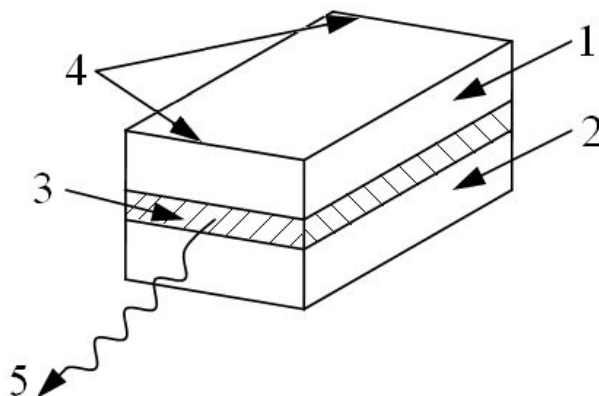
Для получения лазерной генерации необходимо выполнить три условия: 1) создать неравновесную среду с **инверсной населенностью энергетических уровней** этой среды, 2) обеспечить достаточно высокую спектральную плотность энергии электромагнитного излучения на частоте используемого перехода между энергетическими уровнями, чтобы **вероятность вынужденного излучения превысила вероятность спонтанного излучения**, 3) использовать **систему положительной обратной связи**, превращающую усилитель электромагнитного излучения в генератор.

Инверсная населенность в полупроводнике создается с помощью инжекции носителей тока через  $p/n$  – переход, бомбардировки электронами (электронная накачка) и освещения (оптическая накачка). В качестве лазерных материалов используются прямозонные полупроводники ( $GaAs$ ,  $CdS$ ,  $PbS$ ), у которых квантовый выход излучения практически достигает 100%. Величина оптического усиления определяется интенсивностью накачки, вероятностью

излучательной рекомбинации, температурой кристалла, квантовым выходом излучения.

С целью получения высокой плотности энергии электромагнитного излучения и обеспечения положительной обратной связи полупроводник помещается в оптический резонатор, образованный двумя зеркалами, между которыми может распространяться излучение. В качестве таких зеркал используются плоскопараллельные грани кристалла, перпендикулярные плоскости  $p/n$  – перехода.

Широкое распространение получили **инжекционные лазеры**, где за счет протекания тока в прямом направлении в области  $p/n$  – перехода создаются большие концентрации неравновесных электронов проводимости и дырок.



**Рис.9.1.**

Типичный лазер *GaAs* изготавливается в форме прямоугольного параллелепипеда с длинами сторон 0,1-1мм. Схематическое изображение такого лазера приведено на рис.9.1, где 1 -  $p$ -область, 2 -  $n$ -область, 3 – область  $p/n$  – перехода, 4 – полированные торцевые поверхности кристалла, образующие оптический резонатор, 5 – выходящее лазерное излучение. Две боковые грани кристалла, перпендикулярные к плоскости  $p/n$  – перехода, немного скошены, чтобы между ними лазерная генерация не возникала. Ширина активной области, где происходит лазерная генерация, определяется шириной  $p/n$  – перехода и обычно порядка 1 мкм.

Генерация возникает, когда инжекционный ток достигает определенного порогового значения. В области температур  $T \geq 100K$  величина порогового тока

очень быстро растет с увеличением температуры, поэтому в режиме непрерывной генерации полупроводниковые инжекционные лазеры работают только при низких температурах. Минимальные значения порогового тока достигаются при охлаждении кристалла до температуры жидкого гелия  $T=4,2K$ , где для  $GaAs$  плотность порогового тока  $\sim 100A/cm^2$ , а выходная мощность в режиме непрерывной генерации может достигать 10Вт и более. В импульсном режиме полупроводниковые инжекционные лазеры работают от температуры жидкого гелия до комнатной температуры.

Существенно уменьшить пороговые токи и получить непрерывную генерацию при комнатной температуре удалось за счет использования полупроводниковых **гетероструктур**. Гетероструктуры представляют собой электрический контакт двух различных по химическому составу полупроводников, реализованный в одном кристалле. В гетероструктурах возможно управление концентрацией и типом носителей тока, а также шириной запрещенной зоны. При этом относительное различие постоянных кристаллических решеток контактирующих материалов не должно превышать 0,1%.

Широкое распространение получили гетероструктуры на основе трех- и четырехкомпонентных твердых растворов в группе полупроводниковых материалов  $A^{III}B^V$ . Первые светодиоды для красной и инфракрасной областей спектра были созданы с помощью твердого раствора  $Al_xGa_{1-x}As$ , где индекс «х» обозначает долю атомов  $Al$  в кристаллической решетке  $Ga$ . В конце 1990-х годов удалось разработать полупроводниковые лазеры на гетероструктурах, работающих в видимом диапазоне при комнатной температуре с выходной мощностью  $\sim 1mW$  в непрерывном режиме со сроком службы  $\sim 10^4$ ч.

## **Раздел VII. Резонансные методы исследования вещества**

### **10. Электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс и эффект Мессбауэра**

#### **Лекции №17, 18**

1. Электронный парамагнитный резонанс.
2. Ядерный магнитный резонанс.
3. Излучение и поглощение электромагнитных волн атомными ядрами. Эффект отдачи.
4. Эффект Мессбауэра. Мессбауэровские спектры.
5. Опыт Р.В.Паунда и Г.А.Рибки. Время и гравитация.

В современных физических методах исследования строения вещества широко используются спектроскопические методы, основанные на взаимодействии электромагнитных волн в частотном диапазоне от радиоволн до  $\gamma$  - излучения с молекулами, атомами и атомными ядрами. Эти методы без разрушения вещества позволяют получать количественную информацию о строении атомных ядер, атомов и молекул, их взаимодействиях в твёрдых телах, жидкостях и газах, а также динамике процессов, происходящих в веществе. Наиболее информативными и удобными с практической точки зрения являются резонансные методы, основанные на фундаментальных законах квантовой физики, приводящих к квантованию энергии частиц и электромагнитного излучения. К их числу относятся спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и гамма-резонансная спектроскопия.

**Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)** – резонансное поглощение электромагнитного излучения веществами, содержащими парамагнитные частицы и находящимися во внешнем постоянном магнитном поле. К парамагнитным относятся частицы, которые в отсутствие внешнего магнитного поля обладают собственным постоянным магнитным моментом. Этот магнитный момент может быть связан либо с орбитальным движением



электрона частицы, либо с его спином. Объектами исследования методом ЭПР являются атомы и молекулы с нечётным числом электронов, свободные радикалы химических соединений с неспаренными электронами, ионы с частично заполненными внутренними оболочками, электроны проводимости в металлах и полупроводниках. ЭПР относится к радиоспектроскопии, поскольку в нем используются электромагнитные волны сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн с  $\lambda=2\div 30\text{мм}$ .

Явление ЭПР было открыто Е.К.Завойским в 1944 г. при исследовании поглощения низкочастотных электромагнитных волн в кристаллах медного купороса, помещённых в постоянное магнитное поле. В постоянном магнитном поле уровни энергии парамагнитной частицы расщепляются на ряд подуровней (**эффект Зеемана**). В наиболее простом случае свободного электрона со спином  $s = 1/2$  возникают два магнитных подуровня с энергиями

$$E_1 = -\frac{1}{2}g_s\mu_B B, \quad E_2 = \frac{1}{2}g_s\mu_B B, \quad (10.1)$$

где  $\mu_B = e\hbar/2m$  – **магнетон Бора**,  $g_s=2$  –  $g$  – фактор свободного электрона,  $B$  – магнитная индукция.

В состоянии термодинамического равновесия с температурой  $T$  число электронов, находящихся на нижнем подуровне 1, в  $\exp[(E_2 - E_1)/kT]$  раз больше числа электронов, находящихся на верхнем подуровне 2. Если такую систему электронов облучать электромагнитной волной с частотой

$$\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}, \quad (10.2)$$

то наблюдается резонансное поглощение этой волны, обусловленное магнитными дипольными переходами между зеемановскими подуровнями (10.1). При  $B \approx 1\text{Тл}$  резонансная частота  $\omega \approx 10^{11}\text{ 1/с}$ , что позволяет использовать для наблюдения ЭПР технику СВЧ.

В общем случае частота резонансного поглощения определяется выражением:

$$\omega = g(S, L, J) \frac{\mu_B B}{\hbar}, \quad (10.3)$$

где  $g(S, L, J)$  – фактор Ланде, зависящий от следующих характеристик квантового состояния парамагнитной частицы: спинового квантового числа  $S$ , орбитального квантового числа  $L$  и квантового числа  $J$ , определяющего величину полного момента импульса.

Для измерения сигналов ЭПР используются радиоспектрометры, в которых при постоянной частоте электромагнитного поля медленно изменяется величина внешнего магнитного поля и регистрируется изменения мощности электромагнитного излучения, поглощаемого в образце. Поглощение, связанное с ЭПР, очень мало, поэтому для наблюдения заметного эффекта исследуемое вещество помещают в катушку индуктивности колебательного контура и сравнивают величину добротности контура в условиях резонанса, когда частота собственных колебаний контура совпадает с резонансной частотой (10.2), и при отстройке от резонанса. В условиях резонанса добротность контура резко падает.

Ширина линии резонансного поглощения несёт информацию о взаимодействии спинов парамагнитных частиц (спин – спиновое взаимодействие), а также о взаимодействии спинов с колебаниями кристаллической решёткой твёрдого тела (спин-решёточное взаимодействие). Это позволяет измерять времена спин-спиновой  $T_1$  и спин-решёточной  $T_2$  релаксаций, которые связаны с шириной  $\Delta\omega$  линии ЭПР простым соотношением:

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}.$$

Если орбитальное квантовое число электрона  $l=0$ , время спин-решёточной релаксации  $T_2$  имеет величину, позволяющую наблюдать ЭПР при комнатной температуре. Для  $l \neq 0$  наблюдение ЭПР становится возможным только при температуре жидкого гелия.

В веществе электроны взаимодействуют с различными силовыми полями. Так, взаимодействие электронов с внутрикристаллическим электрическим полем приводит к появлению в спектре ЭПР тонкой структуры (новых линий поглощения с существенно меньшей частной шириной), а взаимодействие электронов с магнитным полем атомного ядра - к появлению сверхтонкой структуры в спектре ЭПР, которая зависит от спина атомного ядра. Приведем типичные порядки соответствующих энергетических величин: энергия электрона в отсутствии внешнего магнитного поля  $\approx 10$  эВ, энергия зеемановского расщепления  $\approx 10^{-4}$  эВ, энергия взаимодействия с внутрикристаллическим полем  $\approx 10^{-5}$  эВ, энергия взаимодействия электрона с магнитным полем атомного ядра  $10^{-6} - 10^{-5}$  эВ. Кроме того, взаимодействие электронов парамагнитной частицы с магнитными моментами ядер окружающих её атомов также расщепляет линии ЭПР и обуславливает так называемую суперсверхтонкую структуру спектра ЭПР. С помощью линий сверхтонкой и суперсверхтонкой структур ЭПР можно определить места локализации неспаренных электронов в молекулах, что очень важно для понимания их химических свойств.

С электромагнитным излучением взаимодействуют не только атомные электроны, но и атомные ядра. Атомное ядро образует центральную массивную часть атома. Масса ядра более чем на три порядка превышает массу всех атомных электронов. Линейный размер ядра порядка  $10^{-15} - 10^{-14}$  м и растет с увеличением порядкового номера химического элемента в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева.

Атомное ядро состоит из протонов и нейтронов, которых удерживает в ядре сильное взаимодействие. Число положительно заряженных протонов равно порядковому номеру  $Z$  химического элемента. Электрический заряд ядра положителен и равен  $Ze$ , где  $e$  – заряд электрона. Число электронов в атоме равно  $Z$ , поэтому атом электрически нейтрален. Атомное ядро не обладает электрическим дипольным моментом, что является следствием инвариантности сильного взаимодействия относительно операции обращения времени. Сумма

протонов  $Z$  и электрически нейтральных нейтронов  $N$  в ядре называется массовым числом  $A=Z+N$ . Изотопами называют разновидности химических элементов, имеющих одинаковое число протонов, но разное число нейтронов.

Собственный момент импульса ядра, называемый ядерным спином, складывается из спинов нуклонов и их моментов импульса, обусловленных движением нуклонов внутри ядра (орбитальных моментов импульса). Магнитный момент ядра пропорционален его спину и по порядку величины равен **ядерному магнетону**  $\mu_{\text{я}} = e\hbar/2m_p = 5 \cdot 10^{-27}$  Дж/Тл. Отношение магнитного момента ядра к его моменту импульса называется **магнитомеханическим отношением**, или **гиромагнитным отношением**.

Атомное ядро является нерелятивистской квантовой системой, поскольку средняя скорость движения нуклонов не превышает  $0,1c$ , где  $c$  – скорость света в вакууме. Главная структура дискретного энергетического спектра ядра определяется: 1) кинетической энергией нуклонов, 2) энергией сильного взаимодействия нуклонов, 3) энергией кулоновского взаимодействия протонов и 4) энергией магнитного взаимодействия нуклонов, поскольку протоны и нейтроны имеют постоянные магнитные моменты.

Тонкая и сверхтонкая структуры энергетического спектра атомного ядра формируются соответственно кулоновским и магнитным взаимодействием ядра с атомными электронами. На энергетический спектр атомного ядра также влияют его взаимодействия с соседними атомами и внешними электрическими и магнитными полями.

Современные модели атомного ядра, на основе которых рассчитывается его энергетический спектр, являются полуэмпирическими, поскольку они содержат параметры, полученные на основе опыта. Эти модели позволяют описать только некоторые закономерности в строении атомных ядер и их энергетического спектра, но не дают возможность расчета характеристик атомных ядер из первых принципов, т.е. путем решения уравнений квантовой теории.

Энергия, необходимая для перевода ядра из его основного состояния в первое возбужденное состояние, в зависимости от химического элемента может меняться от 0,01МэВ до (2-3)МэВ, что соответствует диапазону частот  $2 \cdot 10^{18} - (4-6) \cdot 10^{20}$  Гц. Возбуждение атомного ядра происходит при поглощении кванта электромагнитного излучения, благодаря взаимодействию с элементарными частицами или в результате протекания ядерных реакций. Электромагнитные волны, излучаемые и поглощаемые атомными ядрами, называются  $\gamma$  – излучением.

**Естественное (излучательное) время жизни** возбужденного ядра обычно не превышает  $10^{-13}$  с. Интересно отметить, что существуют так называемые метастабильные возбужденные состояния некоторых ядер, у которых естественное время жизни может быть порядка тысячи лет.

Согласно **соотношению неопределенностей** естественное время жизни возбужденного состояния определяет ширину его энергетического уровня

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau},$$

где  $\tau$  – время жизни и  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  – постоянная Планка. Для энергии возбуждения  $E=1$ МэВ и времени жизни  $\tau=10^{-13}$  с относительная ширина возбужденного энергетического уровня

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\hbar}{E\tau} = 6 \cdot 10^{-9}.$$

**Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР)** заключается в резонансном поглощении электромагнитного излучения радиодиапазона системой ядерных магнитных моментов, находящихся в постоянном магнитном поле. Обычно используются атомные ядра элементов  $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$ ,  $^{14}N$ ,  $^{17}O$ ,  $^{19}F$ ,  $^{29}Si$ , которые в основном энергетическом состоянии обладают постоянным магнитным моментом. Наибольшее практическое применение получил ЯМР на протонах  $^1H$ .

Впервые ЯМР наблюдался И.Раби в 1937 г. на изолированных ядрах в молекулярных и атомных пучках (Нобелевская премия по физике в 1944 г.). В

1946 г. Э.Пёрселл и Ф.Блох разработали методику наблюдения ЯМР в конденсированных средах, где ядерные магнитные моменты взаимодействуют между собой и со своим окружением. Для наблюдения ЯМР исследуемый образец, содержащий ядра со спином  $I \neq 0$ , помещают в достаточно сильное постоянное магнитное поле. В результате основной энергетический уровень атомного ядра расщепляется на  $2I + 1$  магнитных подуровня, различающихся проекциями ядерного спина  $\vec{I}$  и связанного с ним магнитного момента ядра  $\vec{\mu}_я$  на направление вектора магнитной индукции  $\vec{B}$ . В простейшем случае  $I = 1/2$  таких подуровней всего 2, причём энергетический интервал между ними

$$\Delta E = 2\mu_я B, \quad (10.4)$$

где  $\mu_я = e\hbar/2m_p$  – ядерный магнетон,  $m_p$  – масса протона.

Для обычно используемых полей с магнитной индукцией  $B \approx 1$  Тл частота резонансного поглощения

$$\omega = \frac{2\mu_я B}{\hbar} \quad (10.5)$$

лежит в диапазоне метровых радиоволн (для протонов  $2\mu_я/h = 42,57$  МГц/Тл). Следовательно, экспериментальная техника ЯМР относится к области радиоспектроскопии, где энергия кванта  $\hbar\omega$  значительно меньше характерной энергии  $kT$  теплового движения атомов и тем более мала по сравнению с энергией химической связи. Благодаря этому изучение внутреннего строения вещества методом ЯМР не вызывает каких-либо физических и химических изменений в образце.

Информация, которую можно получить с помощью ЯМР, очень разнообразна. Площадь под контуром линии поглощения ЯМР пропорциональна концентрации исследуемых ядер. Естественная ширина линии поглощения чувствительна к агрегатному состоянию вещества и молекулярной подвижности. В жидкости благодаря тепловому движению молекул ширина линии ЯМР составляет 1-100 Гц. В этом случае становится возможным разрешение тонкой структуры спектра, обусловленной

взаимодействием ядерных спинов с электронной оболочкой атома или молекулы, которое вызывает химический сдвиг резонансной частоты. Спектры ЯМР высокого разрешения позволяют судить о деталях химической связи и структуры молекул. В твёрдых телах ширина линии ЯМР определяется магнитным дипольным взаимодействием между ядрами и достигает значений порядка  $10^4$  Гц.

На основе ЯМР созданы магнитометры с чувствительностью по магнитной индукции до  $10^{-11}$  Тл, которые работают в широком диапазоне температур вплоть до сверхнизких 1 К. Метод ЯМР эффективно используется для элементного анализа соединений со сложной химической структурой и позволяет определить процентный состав органических и неорганических веществ с точностью до 1% в диапазоне температур 1- $10^3$  К. ЯМР – интроскопия основана на выделении сигналов ЯМР от отдельных элементов исследуемого объекта, помещённого в неоднородное постоянное магнитное поле. Спектры этих сигналов после соответствующей обработки дают сведения о распределении магнитных моментов ядер и их динамических характеристик по объёму образца. Методы ЯМР нашли широкое применение в медицине, поскольку они позволяют получить «химическую картину» пациента и обнаружить злокачественную опухоль, где время спин-решёточной релаксации больше, чем в нормальных тканях.

В общем случае чувствительность методов ЭПР и ЯМР определяется расстоянием между соседними магнитными подуровнями, а их относительная точность порядка  $\Delta\omega/\omega$ . Здесь  $\omega$  – резонансная частота поглощения, а  $\Delta\omega$  – наименьшая разность частот, разрешаемая аппаратурой наблюдения.

**Эффект Мессбауэра** открыт экспериментально в 1958 г. Он заключается в том, что при определённых условиях атомные ядра кристаллов испускают и поглощают  $\gamma$  - кванты с частотой  $\nu_\gamma \geq 3 \cdot 10^{20}$  Гц и энергией  $\varepsilon_\gamma > 1$  МэВ без эффекта отдачи.

В случае свободного ядра, не входящего в состав кристалла, при его взаимодействии с  $\gamma$  - квантами должны выполняться **законы сохранения**

**энергии и импульса.** Для первоначально покоящегося ядра при испускании  $\gamma$ -квантов справедливы соотношения:

$$E_2 - E_1 = \varepsilon'_\gamma + E'_{\text{кин}}, \quad P' = P'_\gamma. \quad (10.6)$$

Здесь  $E_1$  – энергия ядра в основном состоянии,  $E_2$  – энергия в возбуждённом состоянии,  $\varepsilon'_\gamma = \hbar\omega'_\gamma$  – энергия испущенного  $\gamma$ -кванта с частотой  $\omega'_\gamma$ ,  $P' = \varepsilon'_\gamma/c$  – импульс испускаемого  $\gamma$ -кванта,  $E'_{\text{кин}} = P'^2/2M$  – кинетическая энергия ядра после испускания  $\gamma$ -кванта,  $P'$  – импульс ядра после испускания  $\gamma$ -кванта,  $M$  – масса ядра,  $c$  – скорость света.

При поглощении  $\gamma$ -кванта покоящимся ядром соответствующие уравнения запишутся в виде:

$$\varepsilon''_\gamma = E_2 - E_1 + E''_{\text{кин}}, \quad P'' = P''_\gamma. \quad (10.7)$$

Здесь  $\varepsilon''_\gamma = \hbar\omega''_\gamma$  – энергия поглощённого  $\gamma$ -кванта,  $P'' = \varepsilon''_\gamma/c$  – импульс поглощенного  $\gamma$ -кванта,  $E''_{\text{кин}} = P''^2/2M$  – кинетическая энергия ядра после поглощения  $\gamma$ -кванта с частотой  $\omega''_\gamma$ ,  $P''$  – импульс ядра после поглощения  $\gamma$ -кванта.

Полагая в формулах (10.6) и (10.7) для  $P'$  и  $P''$

$$\varepsilon'_\gamma \approx \varepsilon''_\gamma \approx \varepsilon_\gamma = E_2 - E_1, \quad (10.8)$$

легко получить, что

$$\omega'_\gamma = \omega_\gamma - \frac{(E_2 - E_1)^2}{2Mc^2\hbar}, \quad \omega''_\gamma = \omega_\gamma + \frac{(E_2 - E_1)^2}{2Mc^2\hbar}, \quad (10.9)$$

где

$$\omega'_\gamma < \omega_\gamma = \omega_{12} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} < \omega''_\gamma. \quad (10.10)$$

Для многих атомных ядер естественная (излучательная) ширина линии  $\Delta\omega_\gamma$  обычно удовлетворяет условию:

$$\Delta\omega_\gamma \ll \omega''_\gamma - \omega'_\gamma, \quad (10.11)$$

поэтому наблюдение резонансного поглощения свободным ядром  $\gamma$ -кванта, испущенного другим точно таким же свободным ядром, невозможно.



Например, для атомных ядер иридия  $Ir(Z=77, A=192)$   $\omega_\gamma = 2,4 \cdot 10^{20} \text{ 1/c}$ , естественная ширина возбуждённого уровня  $\Delta\omega_\gamma = 9,5 \cdot 10^9 \text{ 1/c}$  и  $\omega''_\gamma - \omega'_\gamma = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ 1/c} \gg \Delta\omega_\gamma$ .

Наблюдение резонансного поглощения  $\gamma$  - квантов становится возможным, если каким-либо способом скомпенсировать сдвиг частоты (10.9) или уменьшить сам эффект отдачи. Сдвиг частоты можно уменьшить с помощью **эффекта Доплера**, согласно которому частота излучения  $\omega$ , воспринимаемая приемником, зависит от относительной скорости  $v$  источника

$$\omega = \omega_0 \left( 1 \pm \frac{v}{c} \right), \quad \frac{v}{c} \ll 1. \quad (10.12)$$

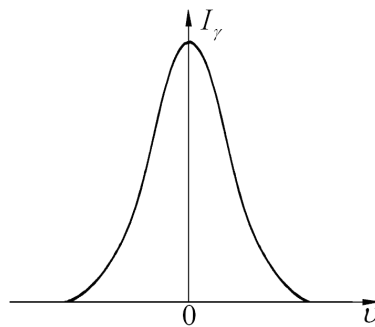
Здесь  $\omega_0$  – частота излучения неподвижного источника,  $v$  - скорость источника относительно приемника вдоль прямой, соединяющей приемник с источником, знак «+» ставится, если источник приближается к приемнику, а знак «-», если источник удаляется от приемника. Эффект Доплера наблюдается и в том случае, когда источник неподвижен, а приемник движется. Оценки показывают, что для ядер иридия необходимая скорость движения равна 22м/с.

В условиях наблюдения эффекта Мессбауэра устраняется сам эффект отдачи для отдельного атомного ядра. С этой целью используются ядра атомов, образующих кристаллическую решетку, где в определённых условиях существует вероятность передачи энергии и импульса отдачи достаточно большому элементу кристалла объёмом  $V \approx (v_{\text{зв}} \tau)^3$ , где  $v_{\text{зв}}$  – скорость звука в кристалле,  $\tau$  – время жизни возбуждённого состояния ядра. Для атомного ядра железа  $^{57}_{26}\text{Fe}$   $\tau \approx 1,45 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ , скорость звука в кристалле железа  $v_{\text{зв}} = 4,5 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ , число участвующих в отдаче атомных ядер  $N_{\text{я}} \approx 10^{19}$ . В условиях наблюдения эффекта Мессбауэра в формулах (10.6)-(10.9) следует использовать массу  $N_{\text{я}}$  всех атомных ядер, получивших импульс и кинетическую энергию отдачи. Таким образом, полный сдвиг  $\omega''_\gamma - \omega'_\gamma$  резонансных частот уменьшается на 19 порядков. Следует отметить, что эффект Мессбауэра реализуется только для

части атомных ядер кристалла, а для остальных атомных ядер поглощение и испускание  $\gamma$ -квантов происходит с эффектом отдачи.

Для наблюдения эффекта Мессбауэра кристалл должен удовлетворять ряду условий. Во-первых, необходимо, чтобы энергия отдачи для отдельного ядра была меньше энергии связи атомов кристалла, а также фонона с дебаевской частотой (максимальной частотой упругих волн в кристалле). Кроме того, кристалл должен иметь достаточно низкую температуру, чтобы можно было пренебречь влиянием эффекта Доплера, связанного с тепловыми колебаниями решётки кристалла. В результате можно добиться того, что величина  $\omega'' - \omega'_\gamma$  становится меньше естественной ширины возбуждённого уровня и в кристалле наблюдается резонансное поглощение  $\gamma$  - квантов.

Если теперь источник  $\gamma$  - квантов привести в движение относительно приёмника, причем как в источнике, так и в приемнике исключен эффект отдачи, то зависимость интенсивности  $I_\gamma$  поглощенного  $\gamma$  - излучения от относительной скорости  $v$  движения источника имеет вид, показанный на рис.10.1.



**Рис. 10.1**

Значительное уменьшение резонансного поглощения наблюдается при скоростях  $v = c \cdot \Delta\omega / \omega_\gamma \approx 0,1 - 1 \text{ см/с}$ , величина которых определяется естественной шириной  $\Delta\omega$  возбуждаемого уровня. Именно естественная ширина возбуждённых уровней атомных ядер задаёт энергетическое разрешение **гамма – резонансной спектроскопии (ГРС)** на основе эффекта Мессбауэра. В относительных единицах  $\Delta E_2 / (E_2 - E_1)$  это разрешение может достигать величин  $\sim 10^{-14} - 10^{-15}$ .

Взаимодействия ядра с окружением меняет его энергетический спектр и частоту резонансного поглощения, поэтому, если одинаковые атомные ядра источника и приемника находятся в разных условиях, то центр кривой поглощения на рис. 10.1 сместится относительно точки  $\nu = 0$ . Новое положение максимума поглощения описывается выражением:

$$\Delta E_u - \Delta E_n = \mp \frac{\nu}{c} (E_2 - E_1) , \quad (10.13)$$

где  $\Delta E_u$  и  $\Delta E_n$  – смещения энергетических уровней атомного ядра в источнике и приемнике, которые определяются путем измерения скорости  $\nu$ .

Данные смещения несут информацию о взаимодействии атомных ядер с электронами атома, соседними ядрами и атомными электронами, внешними полями и т.д. ГРС используется для количественных исследований тонкой и сверхтонкой структур энергетического спектра атомного ядра, связанных с распределением электрического заряда внутри ядра, кулоновским взаимодействием ядра и электронами внутренних оболочек атомов, магнитным взаимодействием ядра и атомных электронов, влиянием дефектов кристаллической решетки. Мессбауэровская спектроскопия даёт возможность за время  $\sim 10^{-9}$  с измерить атомные смещения на доли ангстрема, изучать во времени диффузию частиц в твёрдом теле, динамические процессы при фазовых переходах, химические связи атомов в твёрдых телах, а также определять магнитную индукцию вплоть до величин  $B \sim 10$  Тл, которые существуют в магнитоупорядоченных структурах.

Одним из наиболее интересных применений ГРС является измерение гравитационного смещения частоты  $\gamma$  - квантов при их распространении в поле силы тяжести Земли. Для приближенной оценки эффекта удобно использовать следующую не вполне корректную с точки зрения строгой теории модель явления, которая, тем не менее, приводит к правильному результату. Согласно теории относительности  $\gamma$  - кванту следует приписать массу

$$m_\gamma = \frac{\varepsilon_\gamma}{c^2} , \quad (10.14)$$

которая определяет силу тяжести, действующую на этот квант со стороны Земли.

Если  $\gamma$  - квант «падает» с высоты  $H$ , т.е. распространяется к поверхности Земли, сила тяжести совершает положительную работу

$$A = m_\gamma g H, \quad (10.15)$$

где  $g$  - ускорение свободного падения. Благодаря этому энергия кванта  $\varepsilon_\gamma$  и его частота  $\omega_\gamma$  увеличиваются согласно формулам:

$$\hbar \Delta \omega_\gamma = m_\gamma g H. \quad (10.16)$$

В результате происходит относительное увеличение частоты кванта

$$\frac{\Delta \omega_\gamma}{\omega_\gamma} = \frac{m_\gamma g \cdot H}{m_\gamma c^2} = \frac{g \cdot H}{c^2} = 2 \cdot 10^{-15}, \quad (10.17)$$

если положить высоту  $H=20$ м.

Опыт по измерению гравитационного смещения частоты  $\gamma$  - кванта при его «падении» с высоты  $H = 22$  м с помощью эффекта Мессбауэра был выполнен Р.Паундом и К.Рибкой в 1960г.. Резонансное поглощение наблюдалось для ядер железа  ${}^{57}_{26}Fe$ , где гравитационное смещение составляло примерно 0,01 естественной ширины линии  $\gamma$  - излучения ядер железа. Эксперимент показал, что находившийся на башне высотой 22м источник  $\gamma$  - квантов должен был двигаться от поверхности Земли, где стоял приемник излучения, со скоростью  $v \sim 10^{-6}$  м/с для того, чтобы эффект Доплера скомпенсировал гравитационное смещение частоты. Эта скорость удовлетворяет соотношению

$$\frac{v}{c} \omega_\gamma = \frac{g \cdot H}{c^2} \omega_\gamma, \quad (10.18)$$

которое следует из (10.12) и (10.16).

Только при выполнении условия (10.18) наблюдается максимум резонансного поглощения. Полученные количественные результаты с относительной точностью 1% оказались в полном согласии с примитивной оценкой (10.17).

В общей теории относительности течение времени зависит от потенциала  $\varphi$  гравитационного поля. Вследствие этого относительная разность частот электромагнитного излучения, измеренных в точках пространства 1 и 2, описывается формулой

$$\frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega} = \frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{c^2}. \quad (10.19)$$

Здесь  $\omega$  – частота излучения в отсутствие гравитационного поля, когда его потенциал  $\varphi = 0$ ,  $\varphi_{1,2} = G \cdot M / R_{1,2}$  – потенциал гравитационного поля в точках 1 и 2,  $G$  – гравитационная постоянная,  $M$  – масса сферического тела, создающего гравитационное поле, и  $R_{1,2}$  – расстояние между соответственно точками 1, 2 и центром тела. Формула (10.19) справедлива для относительно слабого гравитационного поля, когда  $|\varphi_1 - \varphi_2|/c^2 \ll 1$ .

В случае опыта Р.Паунда и Г.Ребки формула (10.19) преобразуется следующим образом:

$$\frac{\Delta\omega_\gamma}{\omega_\gamma} = \frac{1}{c^2} \left( G \frac{M_3}{R_3} - G \frac{M_3}{R_3 + H} \right) \approx \frac{GM_3 H}{c^3 R_3^2} = \frac{gH}{c^2}, \quad (10.20)$$

где  $M_3$  – масса Земли,  $R_3$  – радиус земли и  $H \ll R_3$ . Таким образом, более строгая теория приводит к прежней формуле (10.17).

Отсюда следует, что опыт Р.Паунда и Г.Ребки по существу доказывает влияние гравитационного поля Земли на течение времени. Как известно, в системе GPS используются часы, находящиеся как на поверхности Земли, так и на спутниках, движущихся по геостационарным орбитам. Поскольку потенциалы гравитационного поля Земли в областях нахождения этих часов разные, то для достижения высокой точности в определении координат объекта наблюдения необходимо учитывать поправки, вносимые в показания часов общей теорией относительности. Отметим, что более современные эксперименты, проводимые с часами на самолетах и ракетах, позволили повысить точность измерений влияния гравитационного поля на течение времени до величин порядка  $10^{-2}\%$ .

## **Библиографический список**

### **Основная литература**

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. - М.: Наука , 1978.
2. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. -М.: Высшая школа, 2000.
3. Гуревич А.Г. Физика твердого тела.- СПб.: -Невский диалект; БХВ-Петербург, 2004.

### **Дополнительная литература**

1. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. -Физика полупроводников.- М.: Наука, 1979.
2. Чупрунов В.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А. Кристаллография.- М.: ИФМЛ, 2000.
3. Вонсовский С.В. Магнетизм. – М. : Наука , 1971.
4. Куркин М.И., Туров Е.А. ЯМР в магнитоупорядоченных средах и его применение.- М. – Наука, 1990.
5. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводимости. – М.: МЦНМО, 2000.
6. Воронов В.К., Подоплелов А.В. Современная физика- М.: КомКнига, 2005.

### **Интернет ресурсы-**

1. [www.sci-lid.org](http://www.sci-lid.org) ;
2. <http://arhiv.org> ;
3. [www.fizmatlist.narod.ru/webbrery/zinenko/zinenko.htm](http://www.fizmatlist.narod.ru/webbrery/zinenko/zinenko.htm).