

Ч.Киттель
ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ТВЕРДОГО ТЕЛА
ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора перевода	7
Предисловие	9
Заметки для читателя	13
Глава 1. ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ	15
Глава 2. ДИФРАКЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ И ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА	59
Глава 3. ТИПЫ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ	111
Глава 4. УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ,	149
Глава 5. ФОНОНЫ И КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ	171
Глава 6. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ	211
Глава 7. СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ ФЕРМИ. I.	249
Глава 8. СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ ФЕРМИ. II.	281
Глава 9. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ. I.	307
Глава 10. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ. II.	335
Глава 11. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ	379
Глава 12. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ	419
Глава 13. СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ	465
Глава 14. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ	493
Глава 15. ДИАМАГНЕТИЗМ И ПАРАМАГНЕТИЗМ	513
Глава 16. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ	543
Глава 17. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС	593
Глава 18. ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ	629
Глава 19. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	659
Глава 20. ДИСЛОКАЦИИ	691
ПРИЛОЖЕНИЯ	
A. Распространение электромагнитных волн в периодической структуре	717
B. Вывод выражения для взаимодействия Ван-дер-Ваальса	721
C. Сингулярности ван Хова в функции плотности состояний	723
D. Зависимость диэлектрической функции от волнового вектора для ферми- газа свободных электронов	729
E. Функция распределения Ферми — Дирака	731
F. Приближение сильной связи для электронов в металлах	732
O. Движение частицы в r -пространстве и в k -пространстве при наличии внешних электрического и магнитного полей	737
H. Переходы Мотта	740
J. Векторный потенциал с импульсом поля, калибровочное преобразование и квантование орбит	743
J. Квантование потока в сверхпроводящем кольце	749
K. Эффекты Джозефсона в сверхпроводниках	752
L. Теория сверхпроводника с энергетической щелью (теория БКШ)	757
M. Некоторые важные результаты квантовой теории магнетизма	762

N. Таблица физических величин	766
O. Периодическая таблица с конфигурациями внешних электронных оболочек нейтральных атомов в основном состоянии	768
ЛИТЕРАТУРА	769

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ ТАБЛИЦ

1.4. Кристаллические структуры элементов	54
1.5. Плотность и атомная концентрация элементов	55
3.1. Значения энергии связи элементов	113
3.2. Некоторые свойства кристаллов инертных газов	115
3.3. Значения энергии ионизации элементов	116
3.4. Энергия сродства к электрону для отрицательных ионов	128
3.5. Свойства щелочно-галоидных кристаллов со структурой хлористого натрия	137
3.6. Степень ионности связи в кристаллах бинарных соединений	139
3.7. Значения энергии ковалентной связи для некоторых пар атомов	140
3.8. Атомные и ионные радиусы	144
3.10. Углеродные связи	146
4.1. Изотермические объемные модули упругости и сжимаемость элементов при комнатной температуре	158
4.2. Адиабатические постоянные упругой жесткости ряда кубических кристаллов при низких температурах и при комнатной температуре	163
5.1. Параметры колебаний кристаллической решетки в инфракрасной области для ряда кристаллов со структурой NaCl или CsCl	202
6.1. Температура Дебая θ_0	229
6.2. Коэффициенты линейного теплового расширения вблизи комнатной температуры	234
6.3. Средняя длина свободного пробега фононов	236
7.1. Параметры поверхности Ферми ряда металлов, вычисленные для модели свободных электронов	260
7.2. Значения постоянной γ в выражении $C_{el} = \gamma T$ для электронной теплоемкости металлов	266
7.3. Проводимость и удельное сопротивление металлов при 295 °К	272
7.4. Экспериментальные значения чисел Лоренца	277
8.1. Прозрачность щелочных металлов в ультрафиолетовой области спектра	286
8.2. Энергия плазмонов	290
8.3. Сравнение экспериментальных значений коэффициентов Холла с вычисленными согласно теории свободных электронов	302
11.1. Ширина энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости в некоторых полупроводниках при абсолютном нуле и при комнатной температуре	381

11.2. Подвижность носителей при комнатной температуре	392
11.5. Эффективные массы электронов и дырок	407
11.6. Константа связи полярона, эффективная масса полярона и «зонная» масса электрона в зоне проводимости	413
11.7. Экспериментальные значения концентраций электронов и дырок в полуметаллах	414
12.1. Сверхпроводимость элементов	423
12.3. Энергетическая щель в сверхпроводниках при $T = 0$	431
12.4. Изотопический эффект в сверхпроводниках	435
12.5. Рассчитанные значения собственной длины когерентности и лондо- новской глубины проникновения при абсолютном нуле	445
13.1. Электронная поляризуемость ионов	480
14.1. Сегнетоэлектрические кристаллы	495
14.3. Антисегнетоэлектрические кристаллы	509
15.1. Эффективное число магнетонов Бора для трехвалентных ионов группы лантаноидов	524
15.2. Эффективное число магнетонов Бора для ионов группы железа .	526
16.1. Критические значения показателей степени в законе Кюри — Вейсса для некоторых ферромагнетиков	546
16.2. Ферромагнитные кристаллы	551
16.3. Антиферромагнитные кристаллы	574
17.1. Данные по ядерному магнитному резонансу	596
17.2. Сдвиг Найта при ЯМР в металлах	613

ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Настоящую книгу и ее автора, американского физика Ч. Киттеля, нет нужды подробно представлять нашим читателям, поскольку первые два ее издания уже выходили в русском переводе (в 1957 и в 1962 гг.). Хорошо известны другие книги автора: «Квантовая теория твердых тел» (русский перевод вышел в 1967 г.), «Элементарная статистическая физика» (1960 г.), «Статистическая термодинамика» (1977 г.) и, наконец, оригинальный курс общей физики, подготовленный в Калифорнийском университете в Беркли (США) под руководством Ч. Киттеля и при его непосредственном участии (имеется в русском переводе). Все эти издания, отражающие опыт одного из лучших вузов США, в силу их высоких научных достоинств приобрели заслуженную популярность у студентов, преподавателей вузов и молодых научных работников. Видимо, нелишне также напомнить о том, что автор — крупный специалист в области физики твердого тела, хорошо известен нашим физикам и инженерам по своим оригинальным исследованиям, особенно по теории магнитных явлений.

Настоящий перевод сделан с четвертого американского издания «Введение в физику твердого тела». Книга была значительно переработана автором уже в третьем издании (появились новые главы и разделы, около 300 новых рисунков и фотографий, освежены данные в таблицах и библиография). В четвертом издании, как сообщает автор в своем предисловии, текст третьего издания подвергся дальнейшей модернизации, в ходе которой почти половина текста третьего издания была написана заново, добавлено еще 140 новых иллюстраций, появились новые таблицы, литература и т. д. Таким образом, по сравнению со вторым изданием (русский перевод вышел в 1962 г.) мы имеем практически полностью новую книгу. Сохранился лишь общий план построения, тематическая последовательность изложения материала. При переработке автор учел критические замечания своих коллег и сотрудников по Калифорнийскому университету и, что очень важно, студентов — слушателей курса, читаемого автором в этом университете в течение многих лет. Этот курс лежал в основе книги, и, как выразился автор, «обратная связь» с аудиторией во многом способствовала совершенствованию изложения материала.

Хотя объем книги по сравнению с предыдущими изданиями значительно вырос, он тем не менее оставался «ограниченным сверху» программой лекционного курса и требованиями издательства, а поскольку число научных

фактов, новых идей и открытый все возрастало, то автору пришлось опустить ряд вопросов, которые были освещены в предыдущих изданиях. К их числу относятся, например, термоэлектронная эмиссия, так называемый аномальный спин-эффект в металлах, процессы рекомбинации и диффузии в полупроводниках, ионная поляризуемость диэлектриков и др.

Разумеется, невозможно в рамках однотомного учебного курса изложить такой ныне столь обширный предмет, как физика твердого тела. Тем не менее жаль, что в книге их нет — этих опущенных разделов.

Перевод книги дается полностью, без каких-либо сокращений или изменений. При этом по ряду причин пришлось отказаться от попыток ее дальнейшей модернизации в русском издании, даже в рамках редакционных примечаний и библиографических дополнений. Кстати, в этом и не было особой необходимости. Те упоминаемые автором книги и обзоры, которые имеются в русском переводе, заменены в библиографии на советские издания.

Книга содержит обширный иллюстративный материал, представляющий существенный интерес. Часть этого материала подобрана из источников, которые не вошли в список литературы, а часть предоставлена автору различными учеными специально для данного издания книги. В этих случаях мы в подписях к иллюстрациям воспроизводим по оригиналу фамилии лиц, которых Ч. Киттель с благодарностью отмечает как авторов данных иллюстраций.

Главным достоинством книги является последовательно проводимый, внимательный и глубокий анализ микроскопического механизма физических явлений в твердых телах, убедительно и умело сочетающий с адекватными средствами арсенала теоретической физики. Эта сторона изложения, четко наметившаяся в предыдущих изданиях, в настоящем издании значительно усовершенствована. Это именно тот фундамент, который необходим начинающим специалистам для сознательного и целеустремленного продвижения в науке, для быстрейшего и эффективного анализа бесчисленных приборных, технических и технологических проблем, решение которых овеществляет на практике научные открытия и достижения.

Можно надеяться, что настоящая книга будет встречена с интересом нашими читателями, избравшими своей специальностью научные исследования и применения одной из самых практических наук нашего времени — физики твердого тела.

А. Гусев

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга содержит элементарное изложение основных разделов физики твердого тела. Она написана в качестве учебника физики твердого тела и материаловедения для студентов старших курсов естественнонаучных и инженерных факультетов и для начинающих самостоятельную работу специалистов. Необходимым фундаментом книги является курс современной атомной физики.

Физика твердого тела сводится, в сущности, к установлению связи между свойствами индивидуальных атомов и молекул и свойствами, обнаруживаемыми при объединении атомов или молекул в гигантские ассоциации в виде регулярно-упорядоченных систем — кристаллов. Эти свойства можно объяснить, опираясь на простые физические модели твердых тел. Реальные кристаллы и аморфные твердые тела значительно сложнее, но эффективность и полезность простых моделей едва ли можно переоценить.

При подготовке четвертого издания примерно половина текста третьего издания была написана заново, при этом было добавлено 140 новых иллюстраций. Основные направления изменений сводятся к следующим.

1. Параллельно с гауссовой системой единиц СГС введена международная система единиц СИ. В результате те разделы, которые первоначально были написаны с использованием лишь единиц системы СГС, стали, так сказать, двухязычными. Необходимые в связи с этим пояснения даются ниже. Заметим попутно, что система СИ в основном совпадает с известной практической системой единиц МКС.

2. В виде новых разделов или в резюме к главам или в задачи включены: описание твердотельных лазеров, джозефсоновских переходов и переходов Мотта, квантования потока, теория ферми-жидкости, зинеровского туннелирования, эффекта Кондо, геликонов и некоторых применений магнитного резонанса. Диэлектрический формализм вводится в качестве единого подхода при трактовке распространения электромагнитных волн, оптических фононов, плазмонов и при трактовке экранирования и поляритонов.

3. Главы о дифракции в кристаллах, энергетических зонах, сверхпроводимости и магнитном резонансе в значительной мере переработаны. При этом во всех случаях предпринимались усилия к тому, чтобы сделать изложение более ясным, понятным, наглядно иллюстрированным, наиболее отвечающим интересам студентов. Я старался прояснить все трудные вопросы, с которыми ко мне обращались студенты.

4. Таблицы числовых характеристик твердых тел значительно расширены и пересмотрены. Сорок таблиц, содержащих наиболее часто используемые данные, перечислены (с указанием страниц книги) в отдельном списке после оглавления.

Важные результаты, полученные в исследованиях энергетических зон, сверхпроводимости, магнитного резонанса и в разработке методов, основанных на рассеянии нейтронов, освещены в тексте в тех же разделах, где эти вопросы излагались в третьем издании. Особое внимание уделено элементарным возбуждениям — фононам, плазмонам, поляронам, магнонам и экзитонам.

Почти каждое важное уравнение или соотношение выписывается как в системе СИ, так и в системе СГС (если они имеют различный вид). Исключения из этого правила допускаются только в подписях под рисунками, в тексте Приложений (в конце книги), в резюме к главам и в тех разделах, где переход от системы СГС к системе СИ сводится к тривиальной замене c на 1 или 1 на $1/4\pi e_0$. Числовые значения в таблицах даются в единицах, наиболее удобных для выражения соответствующей физической величины. Перед каждой главой дается ее содержание (по разделам с указанием страниц), а для некоторых глав за содержанием даны замечания и советы о том, как сделать параллельное использование обеих систем единиц наиболее простым и естественным. При решении задач, помещенных в конце каждой главы, выбор системы единиц предоставляется усмотрению читателя или преподавателя.

Я считал целесообразным добавить также кое-какие сведения по истории науки, поскольку физика твердого тела предоставляет много возможностей продемонстрировать непосредственное и весьма успешное применение квантовой теории к окружающему нас миру природы. Однако, опасаясь поверхности при таких фрагментарных экскурсах, я часто вспоминал строки Хорхе Луиса Борхема: «Сколько хорошего уже не принадлежит никому больше..., войдя уже в наш язык и в наши представления».

Принятая в этой книге последовательность изложения легко позволяет выбрать материал для односеместрового курса. Таковым может быть материал 1—11 глав с добавлением некоторых разделов из последующих глав или из других источников. Однако выбор вопросов, изложенных в этих главах, не следует рассматривать как попытку отразить современные области научной активности: ни один учебник не может сейчас отразить

весь диапазон творческой деятельности ученых. По вопросам, не затронутым в этой книге, читателю следует обращаться к обзорам, публикуемым в блестящей серии сборников «Физика твердого тела» («Solid State Physics», ed. by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich), где обычно дается также обширная библиография. По вопросам, освещаемым в этой книге, в литературе опубликовано, видимо, уже свыше 10 тысяч статей высокого научного качества, и все они вполне достойны быть упомянутыми. Я, однако, попытался выбрать лишь немногие, наиболее полезные и притом наиболее доступные для читателей, пользующихся английским языком. В переводах предыдущих изданий этой книги, вышедших на французском, немецком, испанском, японском, русском, польском, венгерском и арабском языках, обычно давались библиографические дополнения, содержащие работы, опубликованные на этих языках.

Более трудные или относительно трудоемкие задачи отмечены звездочкой. Буква *e* применяется для обозначения заряда протона: $e = 4,80 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ-ед. = $1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл. Крышечка («шляпка») над вектором, например \hat{k} , означает единичный вектор.

Подготовка этого издания оказалась возможной только благодаря помощи многих моих коллег и друзей. Я считаю необходимым указать хотя бы некоторых, так как мне не хватило места, чтобы упомянуть всех. Долг обязывает меня по данному изданию отметить следующих лиц: Т. Нагамия, В. Хейне, Д. Ф. Холкомб, Ч. Таунс, А. Верма, Ю. Эсман, Х. Трейбле, П. Монтгомери, К. Гшнейднер (мл.), Х. Фредерикс, У. Кенциг, Ф. Энгель, К. Куэйт, Ч. Фонг, П. Анготт, Дж. Томас, Р. Деблуа, Х. Стенли, С. Геллер, Р. Кац, Р. Грэй, П. Ричардс и Л. Фаликов. У. Маклин и Маргарет Геллер просмотрели часть рукописи, а Роберт Клейнберг просмотрел ее целиком.

Я подозреваю, что миссис Мадлен Мур сумела бы подготовить это издание и без меня, но совершенно уверен, что я сам не справился бы с этим делом без ее помощи. Роберту Гоффу я обязан за наглядные и великолепно изготовленные рисунки в этой книге. Я весьма признателен Доналду Денеку и Герхарду Брамсу за постоянное сотрудничество и ценные советы.

В предисловии к третьему изданию я отмечал и благодарил еще ряд лиц; воспроизвожу соответствующую часть этого предисловия в том виде, как это там было изложено.

«Рукопись в целом написана под сильным влиянием обстоятельной критики со стороны Мэрвина Коэна и Майкла Милмена. Им я обязан очень многим. Все рисунки, один за другим, были любезно проверены Чинг Яо Фонгом и Джозефом Риусом, а задачи — Леонардом Сендером. Отдельные главы рецензировали Адольф Пабст, Чарлз Смит, Дэвид Темплтон, Реймонд Бауэрс, Сидни Эйбрахамс, Ирл Паркер, Дж. Томас и М. Тинкхэм; Уолтер Маршалл любезно предоставил мне на выбор обширный

материал по результатам нейтрон-дифракционных исследований. В подготовке вводных исторических справок мне помогали Адольф Пабст, П. Эвальд, Элизабет Хафф, Мириэл Киттель, Джорджиана Тайтес и работники физической библиотеки Высшей нормальной школы (Париж).

За квалифицированные советы при отборе экспериментальных данных для таблиц, содержащих числовые данные, я искренне признателен Лио Брюэру, Р. Бозорту, Норману Филлипсу, Берду Маттиасу, Vere Комптон, М. Тинкхэмю, Чарлзу Смиту, Э. Берстейну, Ф. Джона и С. Стресслеру.

Иллюстрации получили свою окончательную форму благодаря Феликсу Куперу при предварительной помощи Эллис Майерс. Специальной благодарности достойны те, кто предоставил мне отдельные фотографии и рисунки; в их отборе неоценимую помощь оказали мне Роберт ван Нордстранд, Т. Джебел, У. Перриш, Бетси Берлсон, И. Темплтон и Дж. Томас, а также Х. Макскимен, Х. Уильямс, Р. Деблуа, Э. Хан, А. фон Хиппель, Б. Брокхауз, Р. Миллер, Р. Ле Кро, Э. Мюллер, П. Сван, Дж. Бэкон, Дж. Джордон и Аллан Холден.»

Беркли, Калифорния

Ч. Киттель

Главы 1 и 2 об анализе структуры кристаллов относятся к числу фундаментальных. Каждое понятие или положение, изложенное в главе 2, существенно используется в главах о зонной энергетической структуре и полупроводниках. Особенно это относится к понятию обратной решетки и зонам Бриллюэна. Общий метод, развитый в Приложении А для дифракции рентгеновских лучей, также изложен в главе 9 в качестве основы для построения теории электронных энергетических зон. Главу 4 при первом чтении можно опустить. В главах 4 и 5 рассмотрены скорость, квантование и взаимодействие упругих волн в кристаллах; к числу вопросов, затронутых в этих главах и используемых позднее, относится определение числа состояний в зоне Бриллюэна и числа состояний на единичный энергетический интервал.

Главы 7—10 посвящены электронам в металлах. Главы 9 и 10 об энергетических зонах — наиболее важные главы книги, здесь способ изложения является несколько новым для учебника, но зато отражает современный уровень исследований в этой области. Центральным для понимания содержания этой главы является доказательство теоремы Блоха. Рассмотрение свойств дырок проводится здесь с таким расчетом, чтобы подготовить читателя к работе над изучением главы 11 о полупроводниках.

Глава 12 о сверхпроводимости содержит основные экспериментальные факты, освещаемые

с точки зрения теории БКШ, но на принятом уровне изложения невозможно дать содержательное изложение самой этой теории и поэтому автор рекомендует обращаться к другой своей книге «Квантовая теория твердых тел» или к книге Дж. Займана «Принципы теории твердого тела».

Главы 13--17 посвящены диэлектрическим и магнитным свойствам твердых тел. Глава 18 посвящена экситонам и оптическим свойствам; в ней также содержится описание твердотельных лазеров.

Последние две главы (19 и 20) касаются в основном дефектов в твердых телах и могут быть прочитаны на любом удобном этапе изучения материала книги.

Г л а в а 1. ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Периодические атомные ряды	20
Трансляции и кристаллические решетки (21). Набор операций симметрии (22).	
Базис и кристаллическая структура (23). Примитивные ячейки (24).	
Основные типы кристаллических решеток	27
Двухмерные кристаллические решетки (29). Трехмерные кристаллические решетки (33).	
Положение и ориентация плоскостей в кристаллах	37
Положение узлов элементарной ячейки	40
Простые кристаллические структуры	40
Структура хлористого циния (40). Структура хлористого цезия (42). Гексагональная структура с плотной упаковкой (43). Структура алмаза (45). Кубическая модификация структуры сульфида цинка (46). Гексагональная модификация структуры сульфида цинка (47).	
Реальные кристаллические структуры	49
Ось симметрии пятого порядка в кристаллах (49). Произвольная упаковка атомов и политипизм (52). Справочники по структуре кристаллов (53).	
Резюме	56
Задачи	57
Литература	770

Физика твердого тела, как наука, родилась в начале нашего века в связи с развитием атомной физики. Она занимается глаrным образом изучением кристаллических твердых тел и поведением электронов в этих телаx. Сто лет назад кристаллы изучались только с точки зрения их внешней формы и симметричных связей между различными коэффициентами, описывающими физические свойства кристаллов. После открытия дифракции рентгеновских лучей и публикации серии простых и весьма успешных работ с расчетами и предсказаниями свойств кристаллических веществ началось фундаментальное изучение атомной структуры кристаллов.

Кристаллы многих минералов и драгоценных камней были известны и описаны еще несколько тысячелетий назад. Одна из наиболее ранних зарисовок кристаллов содержится в китайской фармакопее одиннадцатого века нашей эры. Кристаллы кварца из императорской короны, сохранившиеся с 768 года нашей эры, находятся в Сёсоне, сокровищнице японских императоров в Нара. Кристаллом называли вначале только лед, а затем и

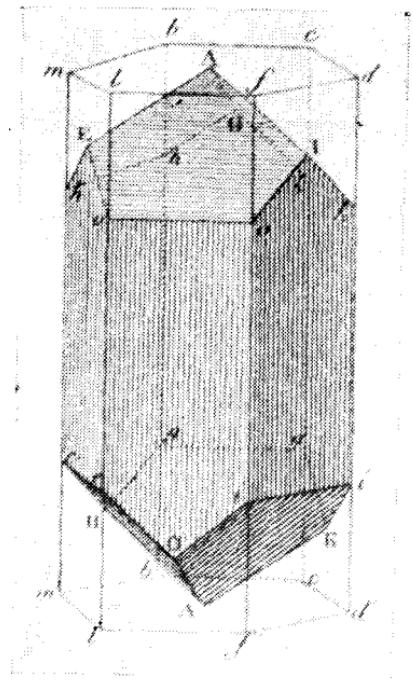


Рис. 1.1. Изображение кристалла, взятое из старого трактата по минералогии. (Гаюи.)

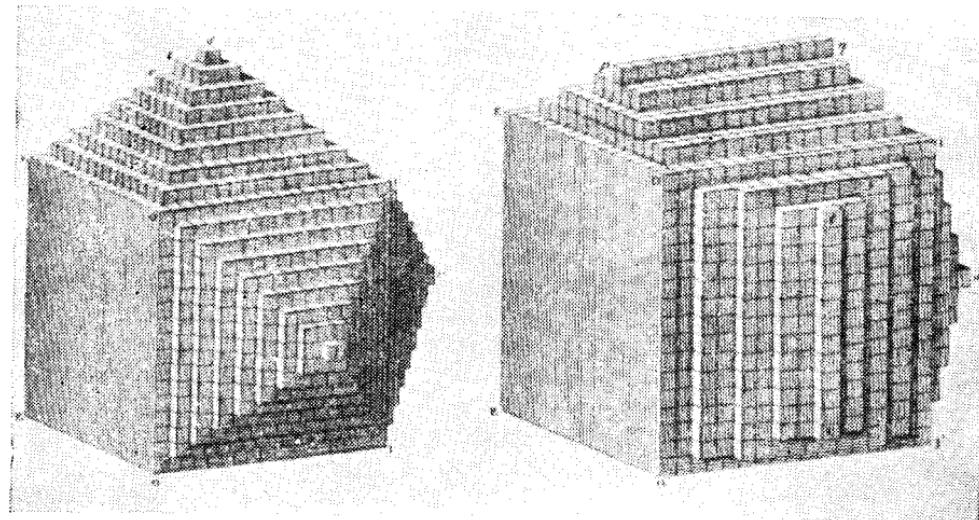


Рис. 1.2. Связь внешней формы кристаллов с формой элементарных структурных элементов. Структурные элементы одинаковы в случаях, изображенных слева и справа, но развитие получают разные грани. (Из атласа к книге Гаюи [3].)

кварц, считавшийся окаменевшим льдом. В конце эпохи средневековья слово «кристалл» стало употребляться в более общем смысле.

Геометрически правильная внешняя форма кристаллов, образующихся в природных или лабораторных условиях, натолкнула ученых еще в семнадцатом веке на мысль, что кристаллы образуются посредством регулярного повторения в пространстве одного и того же структурного элемента, так сказать, кирпичика (рис. 1.2). При росте кристалла в идеальных условиях форма его в течение всего роста остается неизменной, как если бы к растущему кристаллу непрерывно присоединялись бы элементарные кирпичики. Сейчас мы знаем, что такими элементарными кирпичиками являются атомы или группы атомов. Кристаллы состоят из атомных рядов, периодически повторяющихся в пространстве и образующих кристаллическую решетку.

В восемнадцатом веке минералогами было сделано важное открытие. Оказалось, что индексы (найденные определенным способом, описанным ниже), определяющие положение в пространстве любой грани кристалла, суть целые числа. Гаюн [1—3] показал, что это можно объяснить расположением идентичных частиц в ряды, периодически повторяющиеся в пространстве. В 1824 г. Зибер [5] из Фрайбурга предположил, что элементарные составляющие кристаллов («кирпичики», атомы) являются маленькими сферами. Он предложил эмпирический закон межатомной силы с учетом как сил притяжения, так и сил отталкивания между атомами, что было необходимо для того, чтобы кристаллическая решетка была стабильным равновесным состоянием системы идентичных атомов.

Пожалуй, наиболее важной датой в истории физики твердого тела является 8 июня 1912 г. В этот день в Баварской Академии наук в Мюнхене слушался доклад «Интерференция

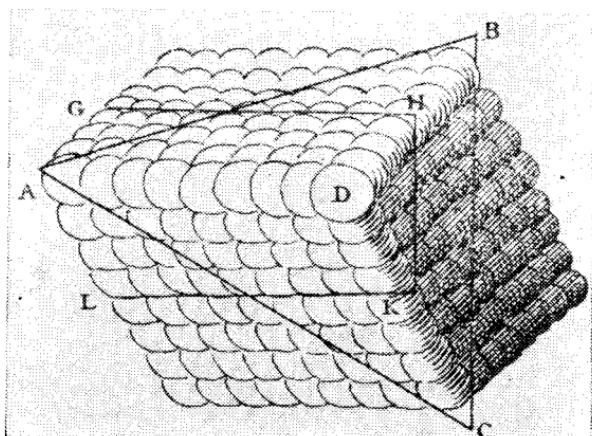
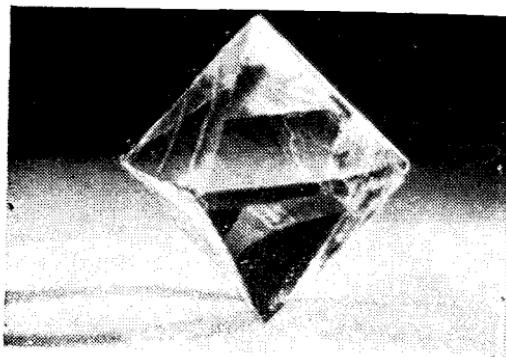
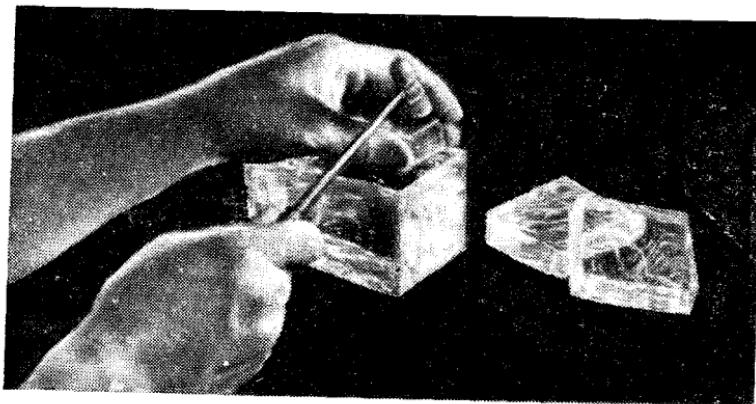


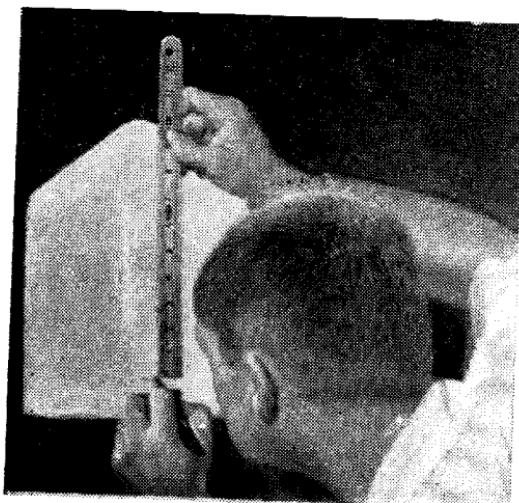
Рис. 1.3. Модель кальциита (CaCO_3) по Гюйгенсу [4].



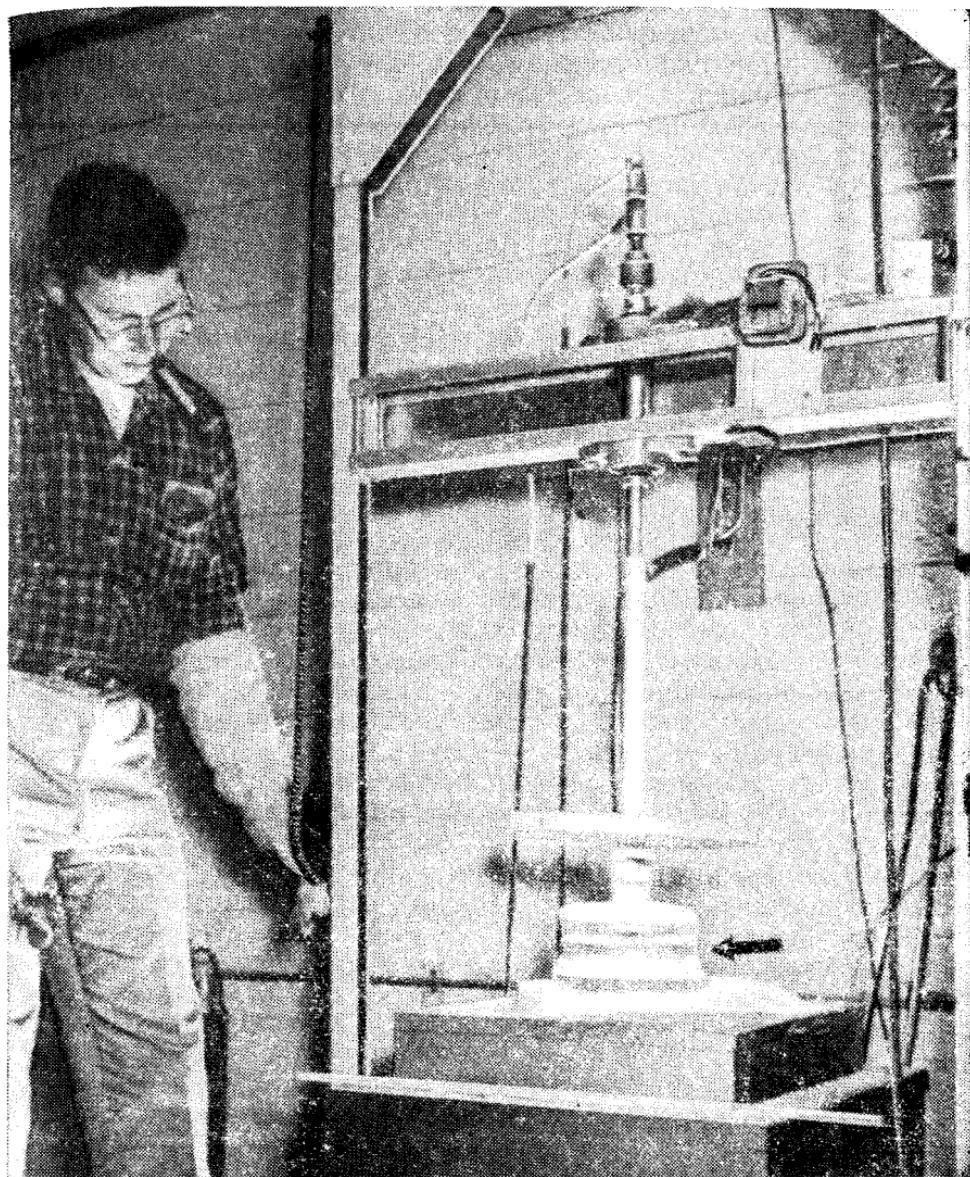
Кристалл флюората (CaF_2), имеющий форму октаэдра.



Раскалывание по плоскости спайности кристалла каменной соли (NaCl).



Крупный монокристалл золистого натрия (NaI) с примесью таллия, добавленной в кристалл для того, чтобы его можно было использовать в качестве детектора гамма-излучения.



Монокристалл юодистого цезия (CsI) в момент подъема из ростовой печи. Крупный (порядка 25 кг) кристалл вырастает из маленького затравочного кристалла. Для обеспечения равномерного роста кристаллическая буля (показана стрелкой) непрерывно вращается, и это вращение контролируется с помощью автоматики, помещенной на опорной раме над печью. Для обеспечения вертикального роста буля медленно вытягивается из расплава со скоростью примерно 25 мм в день.

рентгеновских лучей». В первой части доклада Лауз выступил с изложением элементарной теории дифракции рентгеновских лучей на периодическом атомном ряду. Во второй части доклада Фридрих и Книппинг сообщили о первых экспериментальных наблюдениях дифракции рентгеновских лучей в кристаллах [6]¹⁾.

Этой работой было показано, что рентгеновские лучи являются волнами, так как они способны дифрагировать. Работа неопровергимо доказала также, что кристаллы состоят из периодических рядов атомов. С этого дня началась та физика твердого тела, какой мы знаем ее сегодня. В годы, непосредственно следующие за 1912 годом, в физике твердого тела было сделано много важных пионерских работ. Первыми кристаллическими структурами, определенными У. Л. Брэггом в 1913 г. с помощью рентгеновского дифракционного анализа, были структуры кристаллов KCl, NaCl, KBr и KI [10].

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ АТОМНЫЕ РЯДЫ

Для описания кристаллических структур был создан специальный символический язык. Человеку, изучившему этот кристаллографический язык, легко восстановить структуру кристалла по нескольким символам. Здесь будет изложен ряд простых идей, положенных в основу создания этого языка. Этих идей будет достаточно для геометрического описания простых кристаллических структур.

Идеальный кристалл можно построить путем бесконечного закономерного повторения в пространстве одинаковых структурных единиц. В наиболее простых кристаллах, например в кристаллах меди, серебра, золота, кристаллах щелочных металлов, структурная единица состоит из одного атома. В кристаллах более сложных веществ структурная единица может содержать несколько атомов или молекул. В кристаллах некоторых неорганических веществ структурная единица может содержать до 100 атомов или молекул²⁾, а в белковых кристаллах это число может достигать 10^4 .

Кристалл может состоять из атомов нескольких химических элементов (например, кристалл NaCl) или содержать связанные

¹⁾ Этот доклад, а также еще несколько статей, написанных коллегами Лауз, напечатаны (с интересными аннотациями) в [7]; особый интерес представляют выдержки из знаменательной лекции Лауз при вручении ему Нобелевской премии. Тому, кто хочет ознакомиться с начальным этапом изучения дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, можно порекомендовать сборник, посвященный пятидесятилетию рентгеноструктурного анализа [8]. Оправдавшиеся впоследствии предположения о структуре некоторых кристаллов были высказаны Барлоу намного раньше открытия дифракции рентгеновских лучей [9]; он сделал их из соображений симметрии и концепции упаковки.

²⁾ Интерметаллическое соединение NaCd_2 имеет кубическую ячейку, содержащую 1192 атома; эта ячейка является наименьшей структурной единицей соединения; см. [11].

ные группы одинаковых атомов (например, кристалл H_2). Кристаллическую структуру будем описывать с помощью периодически повторяющейся в пространстве элементарной части кристаллической решетки, называемой *элементарной ячейкой* (имеющей форму параллелепипеда и поэтому называемой иногда *элементарным параллелепипедом*), с каждой точкой которой связана некоторая группа атомов. Эта группа атомов называется *базисом*; базис повторяется в пространстве и образует кристаллическую структуру.

Рассмотрим эти определения более подробно.

Трансляции и кристаллические решетки. Определим идеальный кристалл как тело, состоящее из атомов, расположенных в пространственной решетке так, что можно ввести три *вектора основных трансляций* \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , обладающих следующим свойством. При рассмотрении этой атомной решетки из произвольной точки \mathbf{r} решетка имеет тот же вид, что и при рассмотрении из точки \mathbf{r}' :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \quad (1.1)$$

где n_1 , n_2 , n_3 — произвольные целые числа (рис. 1.4). Основные векторы трансляций иногда обозначаются \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 .

Совокупность точек \mathbf{r}' , определяемая соотношением (1.1) при различных значениях чисел n_1 , n_2 , n_3 , определяет *кристаллическую решетку*, представляющую собой регулярное периодическое расположение точек в пространстве¹⁾. Кристаллическая решетка является математической абстракцией: кристаллическая структура образуется лишь тогда, когда с каждой точкой решетки связан (одинаковым образом) базис. Таким образом, логично записать, что

$$\text{решетка} + \text{базис} = \text{кристаллическая структура}.$$

Кристаллическая решетка называется *примитивной*, а векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} — *векторами примитивных трансляций*, если две любые точки \mathbf{r} и \mathbf{r}' , при наблюдении из которых атомное расположение имеет одинаковый вид²⁾, всегда удовлетворяют соотношению (1.1) при соответствующем выборе целых чисел n_1 , n_2 , n_3 .

Векторы примитивных трансляций мы будем часто выбирать в качестве ортов *кристаллографических осей* координат, хотя

¹⁾ Мы используем слова «решетка» и «точки решетки» как равнозначащие. Браве отмечал, что точки решетки являются корнями уравнения

$$\sin^2(\pi\xi/a) + \sin^2(\pi\eta/b) + \sin^2(\pi\zeta/c) = 0,$$

где ξ , η , ζ — координаты в трехмерной системе координат, которая в общем случае является косоугольной. Единичные векторы этой координатной системы обозначаются $\hat{\mathbf{a}}$, $\hat{\mathbf{b}}$, $\hat{\mathbf{c}}$.

²⁾ Это определение, возможно, звучит довольно грубо, но оно тем не менее утверждает, что не существует ячейки меньшего размера, которая могла бы служить структурным элементом для кристаллической структуры.

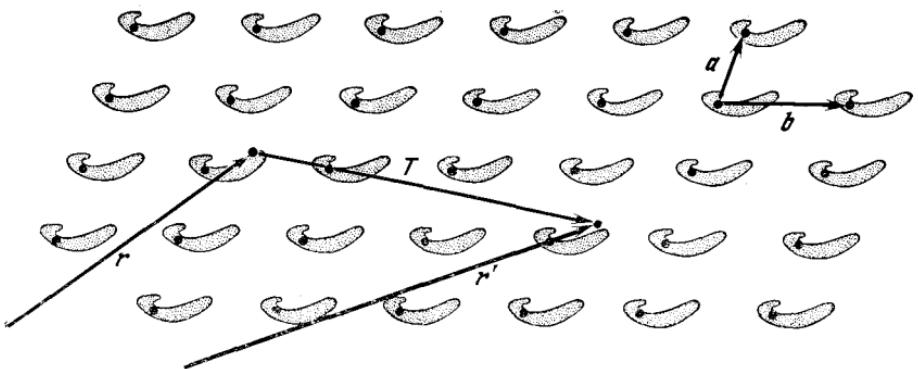


Рис. 1.4. Часть кристалла (в двухмерном изображении), построенного из гипотетических белковых молекул. (Мы выбрали белковую молекулу потому, что эта молекула, вероятно, не имеет своей собственной симметрии.) Атомное расположение в кристалле имеет одинаковый вид как при рассмотрении из точки r' , так и при рассмотрении из точки r . Поэтому вектор T , связывающий r' и r , можно выразить как (целое) кратное векторов a и b . Например, на этом рисунке $T = -a + 3b$. Векторы a и b являются векторами примитивных трансляций двухмерной решетки.

наряду с этим будут использоваться и другие (не примитивные) тройки векторов, когда они более удобны и пользоваться ими проще. Векторы a , b , c , выбранные в качестве ортов кристаллографических осей, образуют три смежных угла элементарного параллелепипеда. Если точки решетки находятся только в углах параллелепипеда, то такой параллелепипед называется примитивным.

Операцию перемещения кристалла как целого параллельно самому себе, описываемую вектором

$$T = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (1.2)$$

будем называть *трансляцией*. Вектор трансляции кристаллической решетки связывает любые две точки решетки.

Набор операций симметрии. При описании структуры конкретного кристалла необходимо: определить кристаллическую решетку¹⁾, определенным образом выбрать кристаллографические оси координат, найти базис и набор операций симметрии, с помощью которого осуществляется перенос кристаллической структуры параллельно самой себе.

¹⁾ Для данной кристаллической структуры всегда можно выбрать несколько кристаллических решеток, а для данной решетки — несколько кристаллографических систем координат. Мы не можем определить базис, пока не выбраны решетка и система координат, которой мы хотим пользоваться. Однако какой бы системой координат мы ни пользовались, результат будет один и тот же (например, одной и той же будет симметрия картины рентгеновской дифракции), так как в конечном счете все определяется правильно выбранным базисом.

К операциям (или преобразованиям) симметрии относятся трансляционные преобразования, определяемые соотношением (1.2). Имеются, кроме того, операции вращения и отражения, называемые *точечными операциями симметрии*. Операции вращения и отражения можно применить в районе произвольных точек решетки или особых точек внутри элементарного параллелепипеда, в результате чего кристаллическая структура «пereйдет сама в себя». Точечные операции симметрии являются дополнением к трансляционным операциям. Возможны еще и другие, сложные симметричные преобразования, которые состоят из комбинации операций трансляции и точечных операций. Предназначением кристаллографического языка является главным образом краткое описание операций симметрии.

На рис. 1.4 показана кристаллическая структура, имеющая только трансляционные преобразования, не считая точечной операции вращения на 360° . Структура, изображенная на рис. 1.5, обладает как трансляционными, так и точечными операциями симметрии. Векторами примитивных трансляций являются векторы a и b . При повороте структуры на 180° вокруг любой точки, обозначенной на рисунке крестом, она совместится сама с собой. То же будет наблюдаться и при повороте вокруг аналогичных точек в других ячейках, хотя крестом помечены точки только внутри одной ячейки.

Базис и кристаллическая структура. С каждой точкой решетки мы связываем некоторую группу атомов (или один атом) — базис, причем все группы идентичны по составу, расположению и ориентации. На рис. 1.6 показано образование кристаллической структуры путем присоединения базиса к каждой точке решетки. В структурах, изображенных на рис. 1.4 и 1.5, решетка обозначена точками. На рис. 1.6, *в* точек решетки уже

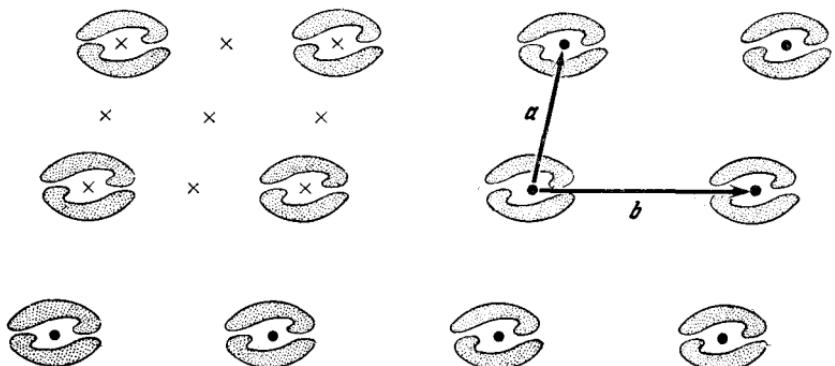
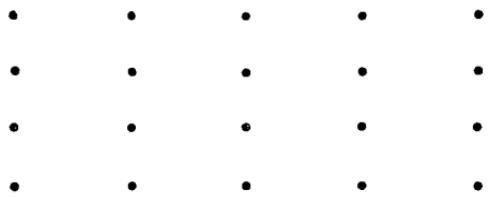


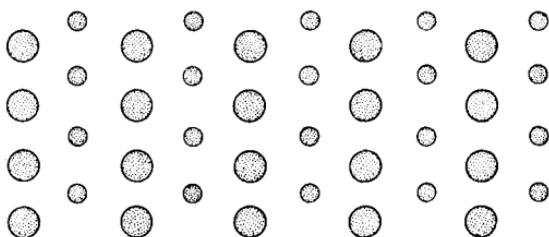
Рис. 1.5. Рисунок, подобный предыдущему, но с белковыми молекулами, скомпонованными попарно. Векторами трансляции являются векторы a и b . При повороте на угол π вокруг любой точки, обозначенной крестом, кристалл будет совмещаться сам с собой.



а) Пространственная решетка



б) Базис, содержащий два различных иона



в) Кристаллическая структура

Рис. 1.6. Образование кристаллической структуры путем присоединения базиса (б) к каждой точке решетки (а). На рис (в) виден базис, но точек решетки уже не видно. Однако вопрос о том, каким способом базис располагается относительно точки решетки, несуществен.

не видно. В кристаллах многих металлов и инертных газов базис состоит из одного атома, но известны неорганические и биохимические структуры, базис которых содержит тысячу и более атомов. Описание кристаллической структуры с помощью решетки и базиса полезно использовать в рентгеноструктурных или нейтрон-дифракционных исследованиях, о чем говорится ниже в гл. 2.

Базис, состоящий из N атомов или ионов, определяется набором N векторов

$$\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{a} + y_i \mathbf{b} + z_i \mathbf{c},$$

которые определяют местоположения центров атомов базиса относительно точки решетки, с которой связан базис. Атомы, составляющие базис, обычно располагают относительно данной точки решетки таким образом, что $0 \leq x_i, y_i, z_i \leq 1$.

Примитивные ячейки. Параллелепипед, изображенный на рис. 1.7б и имеющий в качестве ребер векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} , называется *примитивной ячейкой*. Примитивная ячейка является частным случаем элементарной ячейки. Посредством соответствующих операций трансляций с помощью элементарной ячейки можно заполнить все пространство кристаллической структуры. Примитивная ячейка является ячейкой с минимальным

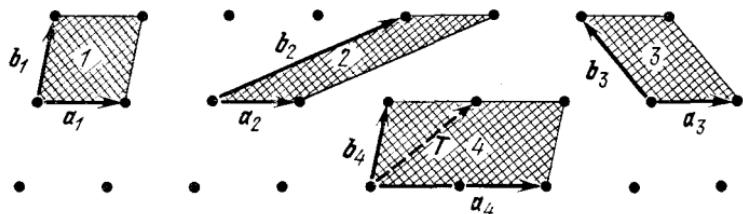


Рис. 1.7а. Точки двухмерной кристаллической решетки. Все изображенные на рисунке пары векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} являются векторами трансляций решетки. Однако векторы \mathbf{a}_4 и \mathbf{b}_4 не являются *примитивными* векторами трансляций, поскольку вектор трансляции кристаллической решетки \mathbf{T} нельзя выразить как $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_4 + n_2\mathbf{b}_4$, где n_1 и n_2 — целые числа. Все остальные пары векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} можно выбрать в качестве векторов примитивных трансляций. Параллелограммы 1, 2, 3 имеют равную площадь и любой из них можно выбрать в качестве плоской примитивной ячейки.

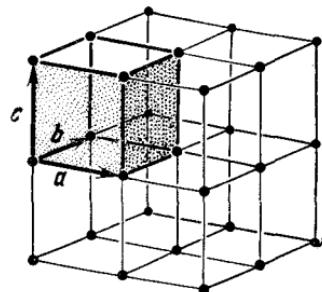


Рис. 1.7б. Примитивная ячейка пространственной кристаллической решетки

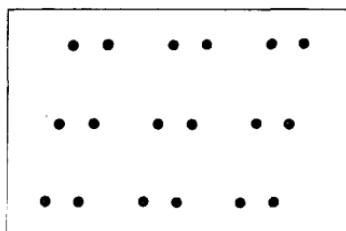


Рис. 1.7в. Вопрос о том, какие векторы примитивных трансляций имеет изображенная на этом рисунке «решетка», лишен смысла, поскольку она не является решеткой с точки зрения принятого нами определения решетки: точки этой «решетки» нельзя «перебрать» с помощью набора векторов типа $n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b}$, где n_1 и n_2 — любые целые числа. Но предположив, что изображенные точки являются набором одинаковых атомов, можно выбрать точки решетки (например, между атомами, входящими в пару), векторы примитивных трансляций, примитивную ячейку и базис атомов, связанный с точкой решетки.

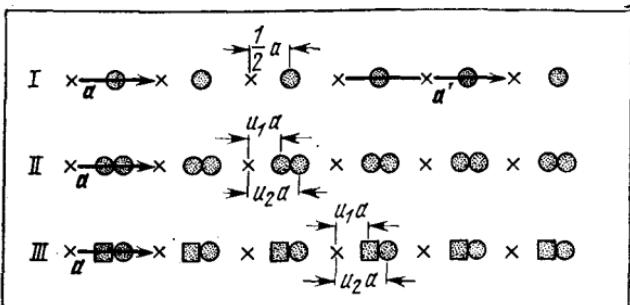


Рис. 1.7г. Атомные ряды трех различных кристаллических структур. Точки кристаллической решетки обозначены крестиками. В первом атомном ряду выбранные произвольным образом точки решетки делят расстояние между атомами пополам. Точки решетки можно поместить и в другом месте при условии, что длина и направление вектора \mathbf{a} остаются без изменения. Во всех трех рядах точки решетки связаны друг с другом посредством вектора примитивной трансляции \mathbf{a} . Примитивный (наименьший) базис первого ряда состоит из одного атома и отстоит от точки решетки на $\frac{1}{2}\mathbf{a}$. Примитивный базис второго ряда состоит из двух одинаковых атомов, один из которых отстоит от точки решетки на $u_1\mathbf{a}$, а второй на $u_2\mathbf{a}$. Примитивный базис третьего ряда состоит из двух разных атомов, отстоящих от точки решетки на $u_1\mathbf{a}$ и $u_2\mathbf{a}$. Если бы мы хотели описать атомный ряд первой структуры посредством вектора примитивной трансляции решетки $\mathbf{a}' (=2\mathbf{a})$, то базис, связанный с \mathbf{a}' , состоял бы из двух одинаковых атомов, один из которых находился бы в положении $\frac{1}{4}\mathbf{a}'$, а другой — в положении $\frac{3}{4}\mathbf{a}'$. Если бы начало вектора \mathbf{a}' совпадало с одним из атомов, то базис состоял бы из атома в позиции 0 и атома в позиции $\frac{1}{2}\mathbf{a}'$. Кристаллическая решетка, образованная вектором \mathbf{a}' , имеет в два раза меньше точек решетки, чем решетка, образованная вектором \mathbf{a} .

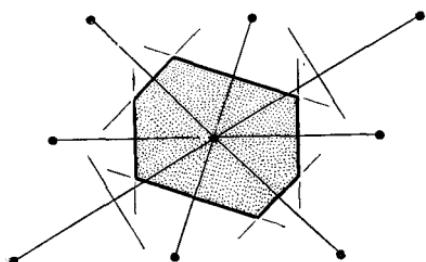


Рис. 1.8. Примитивную ячейку можно также выбрать следующим образом: 1) провести линии, соединяющие данную точку решетки со всеми соседними точками; 2) через середины этих линий перпендикулярно к ним провести новые линии или плоскости. Полученная таким способом ячейка наименьшего объема есть примитивная ячейка Вигнера — Зейтца. С помощью таких ячеек можно заполнить все пространство кристаллической решетки так же, как и с помощью ячеек, показанных на рис. 1.7.

*объемом*¹⁾. На примитивную ячейку приходится только одна точка кристаллической решетки²⁾. Хотя в каждом из восьми углов параллелепипеда находится точка решетки, однако каждая такая точка принадлежит одновременно восьми ячейкам, которые сходятся в рассматриваемой точке. Объем примитив-

¹⁾ Существует много способов выбора векторов примитивных трансляций и примитивных ячеек для данной кристаллической решетки (рис. 1.7а).

²⁾ Число атомов в примитивной ячейке равно числу атомов базиса.

ной ячейки V_c определяется смешанным произведением векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} :

$$V_c = |\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}|; \quad (1.3)$$

он может быть найден с помощью правил элементарной векторной алгебры. Базис, связанный с точкой решетки примитивной ячейки, можно назвать примитивным базисом. Примитивный базис является базисом, имеющим наименьшее число атомов.

Другой вариант выбора ячейки объема V_c показан на рис. 1.8. Ячейка, выбранная таким образом, называется в физике *примитивной ячейкой Вигнера — Зейтца*.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК¹⁾

Кристаллические решетки могут быть приведены в самосовмещение не только в результате трансляционных преобразований, но и в результате различных точечных операций симметрии. Типичной операцией симметрии является вращение вокруг оси, проходящей через какую-нибудь точку решетки. Существуют решетки, имеющие оси вращения первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядка, которые соответствуют поворотам на углы 2π , $2\pi/2$, $2\pi/3$, $2\pi/4$ и $2\pi/6$. Оси вращения иначе называются поворотными осями. Они обозначаются цифрами 1, 2, 3, 4 и 6.

Не существуют кристаллические решетки, имеющие поворотные оси пятого или седьмого порядка. Молекула сама по себе может иметь поворотную ось симметрии любого порядка, в отличие от бесконечной периодической кристаллической решетки. Кристалл может состоять из молекул, каждая из которых имеет поворотную ось пятого порядка, но кристаллическая решетка в целом не будет иметь эту ось. На рис. 1.9а показано, что происходит, если попытаться создать периодическую решетку с осью пятого порядка: пятиугольники не подходят друг к другу вплотную. Таким образом, видно, что нельзя сочетать пятикратную точечную симметрию с требуемой трансляционной симметрией. На рис. 1.9б показано, что в кристаллах не может быть поворотной оси седьмого порядка. Иллюстрация этого приведена на рис. 1.10.

Точечную группу (класс) симметрии кристаллической решетки можно определить как совокупность операций симметрии, т. е. симметричных преобразований, осуществленных

¹⁾ Работа Браве, в которой он вывел основные типы кристаллических решеток, впервые появилась в 1848 г. Затем она была включена в его книгу [12]. Немецкий перевод вышел в 1897 г. [13]. Для того, чтобы получить исчерпывающее представление о симметрии кристаллов, см. работы Зейтца [14] и т. 1 справочника [15]. Подробное и довольно хорошее описание пространственных групп дано в книге Филиппа [16].

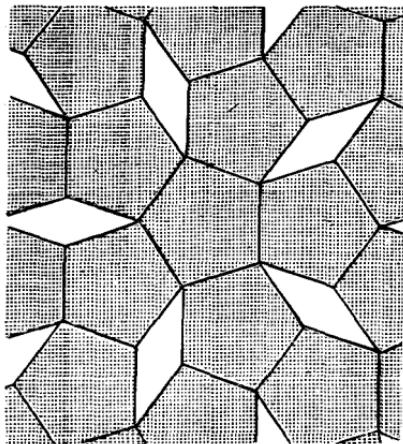


Рис. 1.9а. В кристаллической решетке не может существовать ось симметрии пятого порядка: невозможно с помощью пятиугольников заполнить все пространство решетки без промежутков. На рис. 1.32 показан пример плотной упаковки твердых шаров (моделирующих атомы) с осью симметрии пятого порядка, которая, однако, не обладает трансляционной инвариантностью.

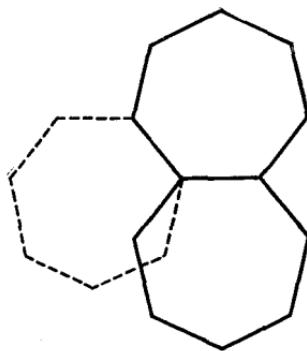


Рис. 1.9б. Рисунок Кеплера («Нармонике mundi», 1619), из которого видно, что в кристаллической решетке не может существовать ось симметрии седьмого порядка [17].

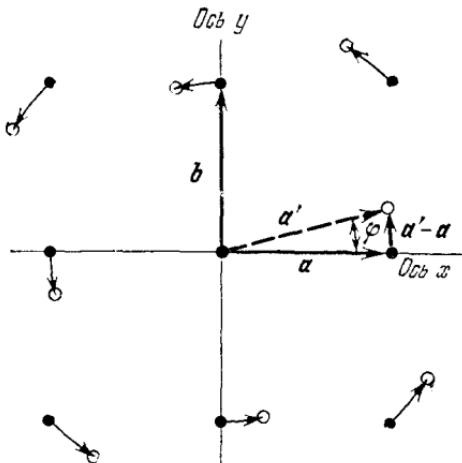
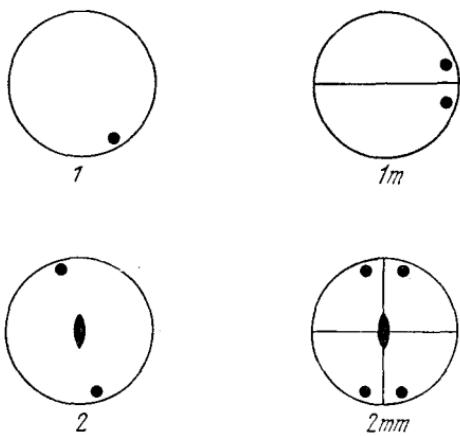


Рис. 1.10. Точки кристаллической решетки ловорачиваются на угол ϕ относительно фиксированной точки решетки. При вращении вектор \mathbf{a} переходит в вектор \mathbf{a}' . При определенных значениях угла ϕ повернувшаяся решетка совпадает с исходной. Для квадратной решетки это происходит при $\phi = \pi/2$ и углах, кратных этому значению, так что точечная группа квадратной решетки включает в себя поворотную ось симметрии четвертого порядка. Во всех случаях совпадения повернувшейся и исходной решеток вектор $\mathbf{a}' - \mathbf{a}$ будет вектором решетки. Этот вектор не может быть короче вектора \mathbf{a} , так как такого вектора решетки не существует, за исключением нулевого вектора. Аналогичные требования определяют частные величины угла ϕ для всех возможных решеток.

Рис. 1.11. Четыре двухмерные кристаллографические точечные группы. Черными кружками показаны эквивалентные точки. Первая точечная группа не имеет элементов симметрии, и поэтому точек, эквивалентных данной, нет. Точечная группа $1m$ имеет плоскость зеркального отражения: исходная точка, отразившись в этой плоскости, переходит в эквивалентную позицию. Точечная группа 2 имеет поворотную ось симметрии второго порядка: при повороте на угол π первая точка совмещается со второй. Действие оси 2 и плоскости зеркального отражения обуславливает наличие второй плоскости, перпендикулярной к первой. В результате имеем точечную группу симметрии $2mm$ с четырьмя эквивалентными точками



относительно какой-нибудь точки решетки, в результате которых решетка совмещается сама с собой. Возможные в кристаллических решетках поворотные оси симметрии были перечислены выше. К симметричным преобразованиям относится также *зеркальное отражение* относительно плоскости, проходящей через выбранную точку решетки. Эта плоскость называется плоскостью зеркального отражения и обозначается буквой m . Операция симметрии, называемая *инверсией*, состоит из поворота на угол π и последующего отражения в плоскости, перпендикулярной к оси поворота. В результате радиус-вектор r заменяется на $-r$.

На рис. 1.11 показаны совокупности точек, связанные между собой операциями симметрии четырех точечных групп. Эти совокупности точек получаются из одной точки, которая с помощью операций симметрии данной точечной группы переходит во все возможные эквивалентные позиции. Сами совокупности точек могут и не содержать элементов симметрии. Они могут быть, например, разносторонними треугольниками или молекулами, не имеющими элементов симметрии.

На рис. 1.12 показаны все возможные в кубе оси и плоскости симметрии.

Двухмерные кристаллические решетки. Можно построить бесконечное множество двухмерных решеток, так как на длины a и b векторов трансляций решетки и на угол между ними ϕ не накладывается никаких ограничений. На рис. 1.7а для произвольных векторов a и b изображено несколько двухмерных решеток. Эти решетки являются *косоугольными*. Они инвариантны только относительно поворота на π и 2π .

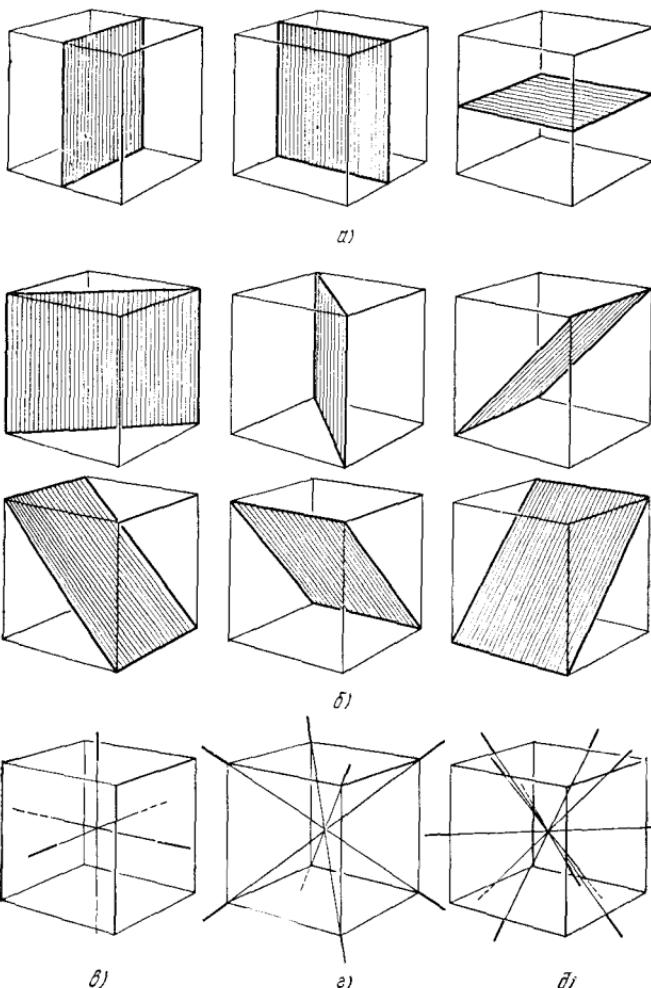


Рис. 1.12. Плоскости и оси симметрии в кубе. а) Три плоскости симметрии; параллельные граням куба; б) шесть диагональных плоскостей симметрии; в) три сси 4; г) четыре оси 3; д) шесть осей 2. Центр инверсии не указан.

Некоторые косоугольные решетки могут быть инвариантными по отношению к повороту на $2\pi/3$, $2\pi/4$ или $2\pi/6$ или по отношению к операции зеркального отражения. Если мы хотим построить решетку, которая была бы инвариантной по отношению к одному или более из этих поворотов, то на векторы \mathbf{a} и \mathbf{b} необходимо наложить ограничения. Эти ограничения указаны ниже. Имеются четыре типа ограничений, и каждый из этих типов приводит к так называемому *специальному типу кристаллической решетки*.

Таким образом, имеется пять типов двухмерных решеток: косоугольная и четыре типа специальных решеток. Эти пять

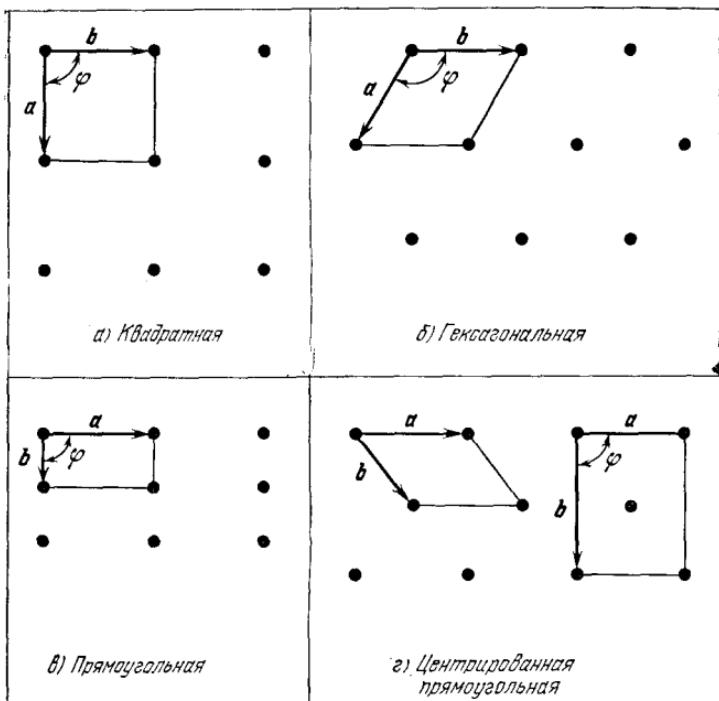


Рис. 1.13 Основные двухмерные решетки. а) Квадратная; $|a| = |b|$, $\varphi = 90^\circ$. б) Гексагональная; $|a| = |b|$, $\varphi = 120^\circ$. в) Прямоугольная; $|a| \neq |b|$, $\varphi = 90^\circ$. г) Центрированная прямоугольная; показаны оси как для примитивной, так и для прямоугольной элементарной ячейки, для которой $|a| \neq |b|$, $\varphi = 90^\circ$.

типов решеток имеют одно общее название: *решетки Браве*¹⁾. Следовательно, имеется всего пять двухмерных решеток Браве.

Операции точечной группы 4 требуют, очевидно, чтобы решетка была квадратной (рис. 1.13, а). Операции групп 3 и 6 требуют гексагональной решетки (рис. 1.13, б). Последняя инвариантна по отношению к повороту на угол $2\pi/6$ относительно оси, проходящей через точку решетки перпендикулярно к ее плоскости.

Важные следствия имеет присутствие плоскости зеркального отражения t . Векторы примитивных трансляций a и b мы выразим через единичные векторы \hat{x} и \hat{y} осей x и y нашей координатной системы:

$$a = a_x \hat{x} + a_y \hat{y}, \quad b = b_x \hat{x} + b_y \hat{y}. \quad (1.4)$$

Если векторы a и b зеркально отразить относительно оси x , то в результате получим новые векторы a' и b' :

$$a' = a_x \hat{x} - a_y \hat{y}, \quad b' = b_x \hat{x} - b_y \hat{y}. \quad (1.5)$$

¹⁾ Мы нигде не нашли определение решетки Браве: «Решеткой Браве является...»; вместо этого говорят: «Это решетка Браве». Мы считаем, что использование выражения «основной тип решетки» предпочтительнее.

Если решетка инвариантна относительно отражения, то \mathbf{a}' и \mathbf{b}' также должны быть векторами решетки, т. е. они должны являться выражениями типа $n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b}$, где n_1 и n_2 — целые числа. Если мы имеем

$$\mathbf{a} = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b} = b\hat{\mathbf{y}}, \quad (1.6)$$

то $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ и $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$, так что решетка повторяет себя. Решетка, определяемая соотношением (1.6), является прямоугольной (рис. 1.13, σ).

Вторую возможность дает другой тип решетки, инвариантной по отношению к отражению. Заметим, что вектор \mathbf{b}' будет являться вектором решетки, если

$$\mathbf{b}' = \mathbf{a} - \mathbf{b}. \quad (1.7)$$

Затем, пользуясь (1.5), можно записать:

$$b'_x = a_x - b_x = b_x, \quad b'_y = a_y - b_y = -b_y. \quad (1.8)$$

Решением этой системы будет $a_y = 0$, $b_x = a_x/2$. Таким образом, в качестве векторов примитивных трансляций для решетки с отражательной симметрией могут быть выбраны

$$\mathbf{a} = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b} = \frac{1}{2}a\hat{\mathbf{x}} + b_y\hat{\mathbf{y}}. \quad (1.9)$$

Этот случай отвечает центрированной прямоугольной решетке (рис. 1.13, ε).

Итак, мы получили все двухмерные решетки Браве, обладающие симметрией, вытекающей из применения операций симметрии точечных групп к точкам решетки. Описанные пять вариантов систематизированы в табл. 1.1. Указанная в таблице точечная группа симметрии является точечной группой симметрии решетки. Реальная кристаллическая структура может иметь симметрию ниже, чем симметрия решетки. Таким образом, кристалл с квадратной решеткой может иметь операцию симметрии 4, а не 4mm.

ТАБЛИЦА 1.1

Пять двухмерных решеток Браве

Решетка	Элементарная ячейка	Точечная группа симметрии
Косоугольная	Параллелограмм; $a \neq b$, $\varphi \neq 90^\circ$	2
Квадратная	Квадрат; $a = b$, $\varphi = 90^\circ$	4mm
Гексагональная	60°-ный ромб; $a = b$, $\varphi = 120^\circ$	6mm
Примитивная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$, $\varphi = 90^\circ$	2mm
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b$, $\varphi = 90^\circ$	2mm

Обозначение mm указывает на наличие двух плоскостей зеркального отражения (в проекции — прямых линий).

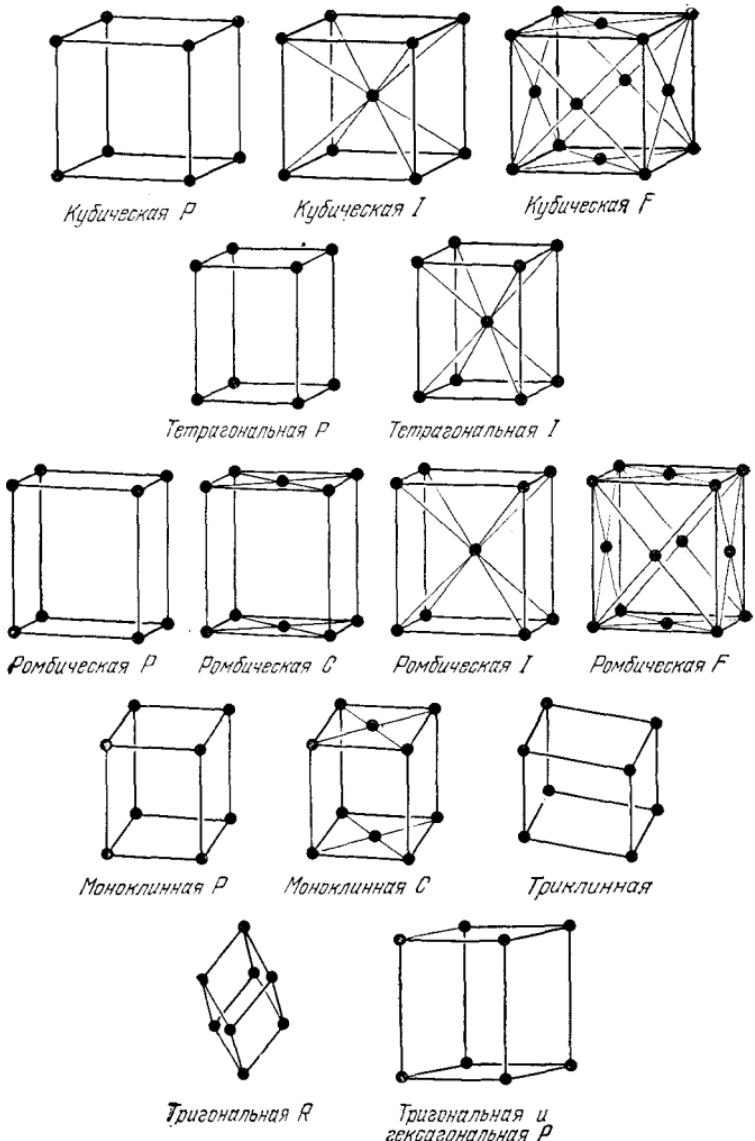


Рис. 1.14. Четырнадцать пространственных решеток Браве. Показаны обычно используемые ячейки, которые не всегда являются примитивными. P — символ примитивной ячейки, I — объемноцентрированной, F — гранецентрированной, C — с центризованными основаниями, R — ромбодиэдральной.

Трехмерные кристаллические решетки. Существуют пять типов двухмерных решеток, а трехмерных пространственных решеток будет уже четырнадцать. Пространственные решетки Браве показаны на рис. 1.14 и перечислены в табл. 1.2.

Четырнадцать решеток Браве обычно подразделяются на семь систем, в соответствии с семью различными типами элементарных ячеек: триклинической, моноклинической,

Элементарные ячейки четырнадцати пространственных решеток Браве

Кристаллографическая система	Число ячеек в системе	Символ ячейки	Характеристики элементарной ячейки
Триклинная	1	<i>P</i>	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	2	<i>P, C</i>	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	4	<i>P, C, I, F</i>	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	2	<i>P, I</i>	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	3	<i>P, I, F</i>	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	1	<i>R</i>	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Гексагональная	1	<i>P</i>	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

тетрагональной, кубической, тригональной и гексагональной. Каждая из систем характеризуется своим соотношением осей $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ и углов α, β, γ , определяемых так, как показано на рис. 1.15.

Элементарные ячейки, показанные на рис. 1.14, не все являются примитивными. В ряде случаев непримитивная ячейка теснее связана с элементами симметрии данной точечной группы, чем примитивная. Ниже рассматривается подразделение решеток Браве на системы.

1. В *триклинной* системе единственная пространственная решетка имеет примитивную (*P*) элементарную ячейку, в которой все три оси имеют разную длину, а все углы не равны между собой.

2. В *моноклинной* системе имеются две пространственные решетки: одна имеет примитивную элементарную ячейку, другая (*C*) имеет элементарную ячейку с центрированными основаниями (не примитивную); у нее точки решетки расположены в центрах граней ячейки, нормальных к оси \mathbf{c} .

3. В *ромбической* системе имеется четыре пространственные решетки: тип *P* имеет примитивную ячейку, тип *C* — ячейку с центрированными основаниями, тип *I* — объемноцентрированную (обозначение *I* для этого типа произошло от немецкого слова Innenzentrierte, т. е., буквально, «внутрицентрированная») и, наконец, тип *F* — гранецентрированную.

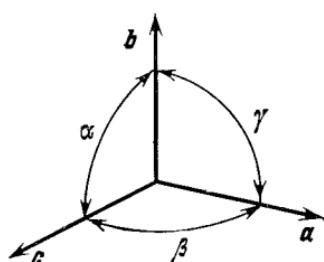


Рис. 1.15. Кристаллографические оси $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$.

Характеристики кубических решеток

	Тип решетки		
	простая куби-ческая	ОЦК	ГЦК
Объем элементарной ячейки	a^3	a^3	a^3
Число точек решетки на одну ячейку	1	2	4
Объем примитивной ячейки	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
Число точек решетки на единицу объема	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
Число ближайших соседей	6	8	12
Расстояние между ближайшими соседями	a	$\frac{\sqrt{3}}{2}a = 0,866a$	$\frac{a}{\sqrt{2}} = 0,707a$
Число соседей, следующих за ближайшими	12	6	6
Расстояние до соседей, следующих за ближайшими	$2^{1/2}a$	a	a

Таблицы, содержащие сведения о числе соседей и расстояниях между ними для структур простой кубической, ОЦК, ГЦК, гексагональной с плотной упаковкой и алмаза, даны в книге Гиршфельдера, Кертиса и Берда [18].

Ближайшими соседями называются узлы решетки, ближайшие к данному.

4. В тетрагональной системе простейшей ячейкой будет правильная призма с квадратом в основании. Эта ячейка примитивная, и поэтому решетка называется тетрагональной типа P . Вторая тетрагональная ячейка, типа I , объемноцентрированная.

5. В кубической системе возможны три решетки: простая кубическая (P) с примитивной ячейкой, объемноцентрированная (I) кубическая решетка (ОЦК) и гранецентрированная (F) кубическая решетка (ГЦК). Характеристики трех кубических решеток приведены в табл. 1.3.

Примитивная ячейка объемноцентрированной кубической решетки показана на рис. 1.16, а векторы примитивных трансляций этой решетки — на рис. 1.17. Векторы примитивных трансляций гранецентрированной кубической решетки показаны на рис. 1.18. На примитивную элементарную ячейку приходится один узел решетки, а элементарные ячейки ОЦК и ГЦК решеток содержат соответственно два и четыре узла.

6. В тригональной системе в качестве элементарной ячейки обычно выбирают ромбоэдр. Решетка является примитивной, но обозначают ее обычно буквой R , а не P , и соответственно называют ее тригональной пространственной решеткой типа R .

7. В гексагональной системе элементарную ячейку удобно выбрать в виде прямой призмы, в основании которой лежит

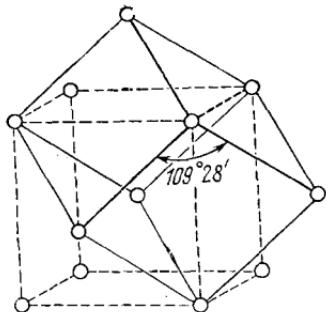


Рис. 1.16. Примитивная ромбоэдрическая ячейка, построенная на базе объемноцентрированной кубической решетки, имеющая ребро $(\sqrt{3}/2)a$ и угол между смежными ребрами $109^{\circ}28'$.

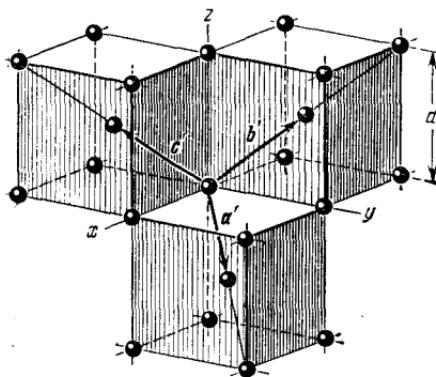


Рис. 1.17. Примитивные векторы трансляций объемноцентрированной кубической решетки; эти векторы связывают между собой точку решетки в начале координат с точками решетки, расположенными в центрах кубов. При достранивании получается ромбоэдрическая примитивная ячейка. Векторы примитивных трансляций следующим образом можно выразить через длину ребра куба a :

$$a' = 1/2a(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}),$$

$$b' = 1/2a(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}),$$

$$c' = 1/2a(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}).$$

Векторы примитивных трансляций образуют углы $109^{\circ}28'$.

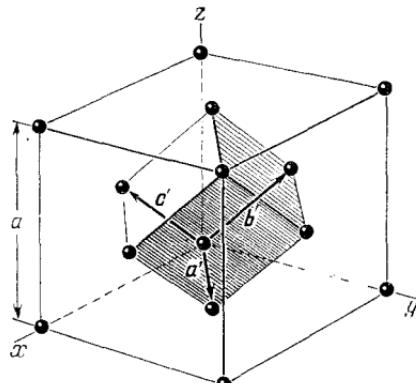


Рис. 1.18. Примитивная ромбоэдрическая ячейка, построенная на базе гранецентрированной кубической кристаллической решетки. Векторы примитивных трансляций a' , b' , c' связывают между собой точку решетки в начале координат с точками решетки, расположенными в центрах граней куба. Из чертежа видно, что

$$a' = 1/2a(\hat{x} + \hat{y})$$

$$b' = 1/2a(\hat{y} + \hat{z}),$$

$$c' = 1/2a(\hat{z} + \hat{x}).$$

Углы между a' , b' и c' равны 60° .

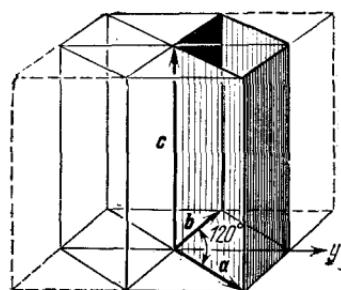


Рис. 1.19. Сопоставление примитивной ячейки гексагональной системы (утолщенные линии) и гексагональной призмы. Здесь $a = b \neq c$.

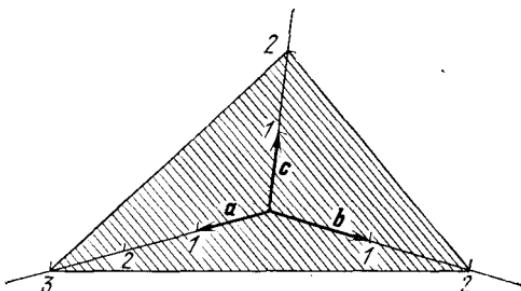
ромб с углом 60° . Решетка — примитивная. Для того чтобы подчеркнуть принадлежность данной элементарной ячейки к гексагональной системе, часто добавляют к ней еще две ячейки, повернутые относительно друг друга на 120° , получая таким образом утроенную «ячейку» в форме гексагональной призмы (рис. 1.19).

ПОЛОЖЕНИЕ И ОРИЕНТАЦИЯ ПЛОСКОСТЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Положение и ориентация плоскости кристалла определяются заданием координат трех атомов, лежащих в этой плоскости. Если каждый из трех атомов находится на одной из трех кристаллографических координатных осей, то положение данной плоскости может быть задано соответствующими координатами атомов по осям в единицах постоянных решетки. Если, например, атомы, определяющие плоскость, имеют координаты $(4, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 2)$ в какой-то системе кристаллографических координатных осей, то указанная плоскость может быть охарактеризована тремя числами: $4, 1$ и 2 .

Более обычным методом описания положения плоскости, которым широко пользуются при структурном анализе, являются индексы Миллера¹⁾, которые определяются так, как показано на рис. 1.20: 1) найдем точки, в которых данная плоскость пересекает основные координатные оси, и запишем их координаты в единицах постоянных решетки; 2) возьмем обратные значения полученных чисел и приведем их к наименьшему целому, кратному каждому из чисел. Результат заключим в круглые скобки.

Рис. 1.20. Плоскость, показанная на рисунке, отсекает на осях координат отрезки $3a$, $2b$ и $2c$. Обратные числа равны $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$. Наименьшие целые числа, отношения между которыми равны отношению указанных дробей, есть $2, 3, 3$. Таким образом, индексы Миллера данной плоскости есть (233) .



Для плоскости, которая пересекает оси в точках с координатами $4, 1$ и 2 , обратные числа будут $1/4, 1$ и $1/2$; следовательно, индексы Миллера для этой плоскости есть (142) . Если плоскость пересекает данную координатную ось в бесконечности, то соответствующий индекс Миллера равен нулю. Индексы Мил-

¹⁾ На первый взгляд использование индексов Миллера для описания положения плоскостей кажется малопригодным, однако в гл. 2 удобство и элегантность этого метода становятся очевидными.

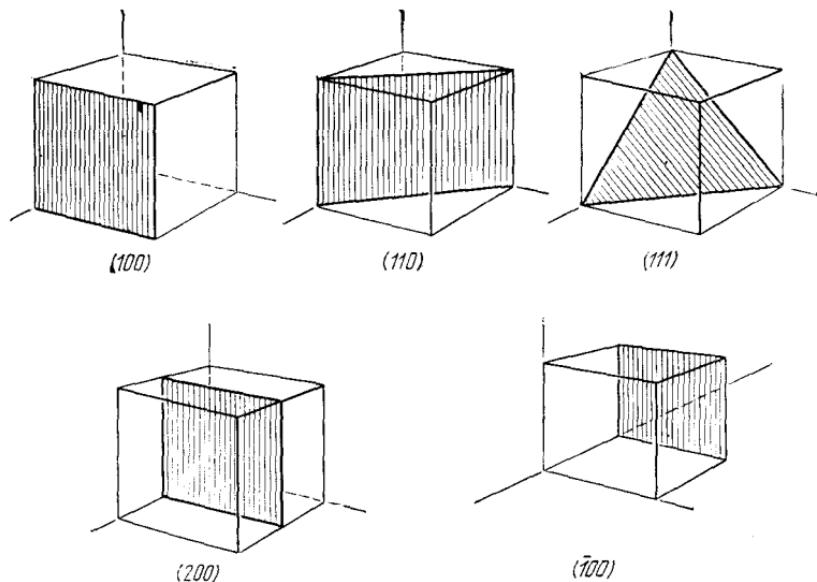


Рис. 1.21. Индексы Миллера некоторых наиболее важных плоскостей кубического кристалла. Плоскость (200) параллельна плоскости (100)

лера для наиболее важных плоскостей в кубических кристаллах иллюстрируются рисунком 1.21.

Набор индексов (hkl) может означать отдельную плоскость или семейство параллельных плоскостей¹⁾. Если плоскость пересекает ось в области отрицательных значений координат, соответствующий индекс также будет отрицательным, но знак минус в этом случае помещается не перед индексом, а над ним, — например, $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Плоскости граней кубического кристалла имеют индексы (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ и $(00\bar{1})$. Плоскости, эквивалентные по характеру симметрии, обозначаются индексами, помещаемыми в фигурные скобки; например, все грани куба можно обозначить через $\{100\}$. Часто просто говорят — плоскости (100) . Плоскость (200) — это плоскость, параллельная плоскости (100) , но отсекающая на оси a отрезок вдвое меньший, чем плоскость (100) . На рис. 1.21а—1.21в показано образование плоскостей (110) , (111) и (322) в кубической гранецентрированной структуре, если за исходные атомные плоскости взяты плоскости (100) .

Для обозначения направлений в кристалле применяются индексы, представляющие собой набор наименьших целых чисел, относящихся между собой как компоненты вектора, параллельного данному направлению в соответствующей системе координат. Эти целые числа в случае направлений пишутся в квадратных

¹⁾ Довольно часто вместо индексов h , k , l используют индексы u , v , w .

Рис. 1.21а. Плоскость (110) гранецентрированной кубической кристаллической структуры, построенная на базе плоскостей (100). (Эта фотография и две следующие взяты из [19].)

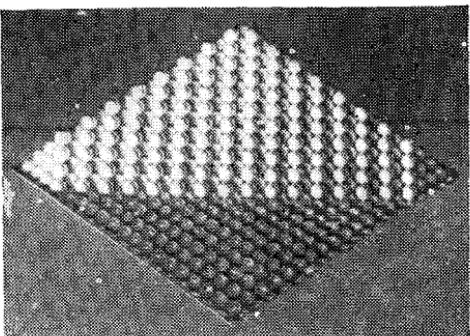


Рис. 1.21б. Плоскость (111) гранецентрированной кубической структуры, построенная на базе плоскостей (100).

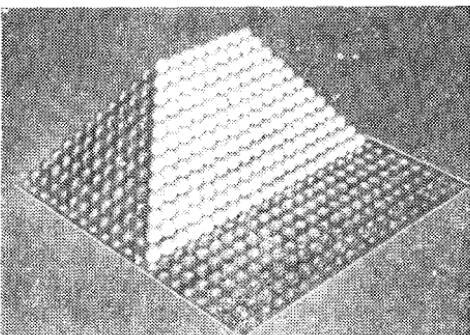
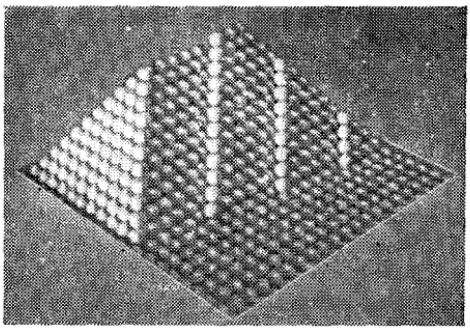


Рис. 1.21в. Плоскость (322) гранецентрированной кубической структуры, построенная на базе плоскостей (100). Концентрация атомов в плоскостях с большими значениями индексов Миллера имеет тенденцию быть ниже, чем в плоскостях с малыми значениями индексов Миллера.



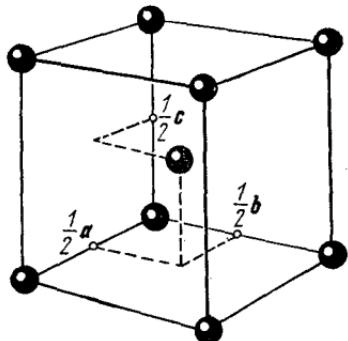


Рис. 1.22. Координаты центральной точки ячейки, выраженные в долях длин векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , равны $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

скобках: $[hkl]$. В кубических кристаллах направление оси x запишется как $[100]$, отрицательное направление оси y — как $[0\bar{1}0]$. Часто через $[hkl]$ обозначают и эквивалентные направления, которые просто называют $[hkl]$ -направлениями. В кубических кристаллах направление $[hkl]$ всегда перпендикулярно к плоскости (hkl) , имеющей те же индексы (см. задачу 1.3), однако для кристаллов других систем это, вообще говоря, не имеет места.

ПОЛОЖЕНИЕ УЗЛОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕИКИ

Положение узла элементарной ячейки задается координатами, которые выражаются в долях длин векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} ; начало координат выбирается в вершине угла элементарной ячейки. Таким образом, например, в кубической решетке центральный узел имеет координаты $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (рис. 1.22), а узлы в центрах граней — координаты $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$. Координаты атомов в ГЦК и ОЦК решетках находятся обычно по координатам узлов соответствующей элементарной кубической ячейки. В таблицах с характеристиками кристаллических структур обычно указывается тип и размер элементарной ячейки, а затем приводятся значения координат каждого атома ячейки.

ПРОСТЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Ниже мы кратко опишем некоторые простые кристаллические структуры, представляющие общий интерес; к ним относятся, в частности, структуры хлористого натрия, хлористого цезия, гексагональная структура с плотной упаковкой, структура алмаза и кубическая структура сульфида цинка.

Структура хлористого натрия. Структура хлористого натрия, NaCl , показана на рис. 1.23 и 1.24. Решетка Браве NaCl — кубическая гранецентрированная. Базис состоит из двух атомов:

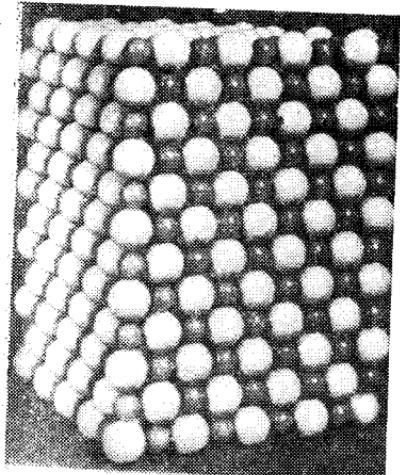


Рис. 1.23. Модель структуры хлористого натрия [20]. Ионы натрия имеют меньшие размеры, чем ионы хлора.

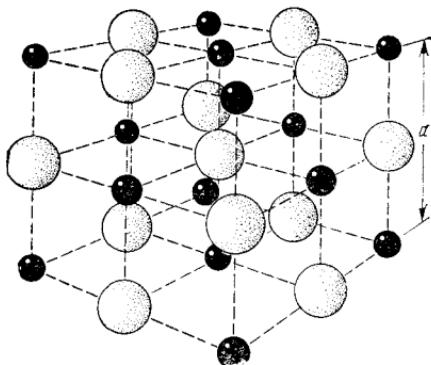


Рис. 1.24. Кристаллическая структура хлористого натрия. Пространственной решеткой является гранецентрированная кубическая решетка, а базис состоит из иона Na^+ с координатами 000 и иона Cl^- с координатами $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

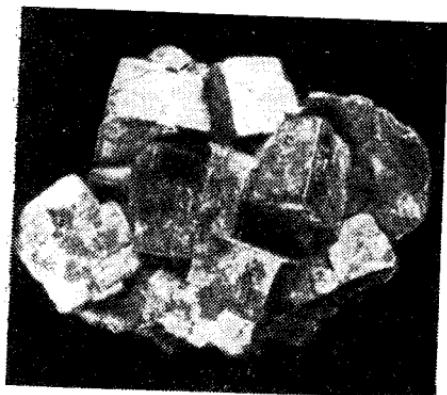


Рис. 1.25. Природные кристаллы сульфида свинца PbS , имеющие структуру типа NaCl . (B. Burleson.)

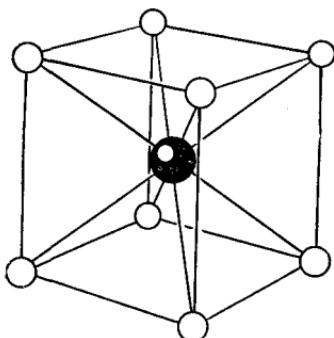


Рис. 1.26. Кристаллическая структура хлористого цезия. Пространственной решеткой является простая кубическая решетка, а базис состоит из иона Cs^+ с координатами 000 и иона Cl^- с координатами $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

одного атома Na и одного атома Cl, находящихся один от другого на расстоянии, равном половине длины пространственной диагонали элементарного куба. Элементарный куб содержит четыре молекулы NaCl. Атомы имеют следующие координаты:

$$\text{Na: } 0 \ 0 \ 0; \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0; \quad \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}; \quad 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2};$$

$$\text{Cl: } \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}; \quad 0 \ 0 \ \frac{1}{2}; \quad 0 \ \frac{1}{2} \ 0; \quad \frac{1}{2} \ 0 \ 0.$$

Каждый атом имеет шесть ближайших соседей, являющихся атомами другого сорта.

Представители кристаллов, имеющих структуру типа NaCl:

Кристалл	$a, \text{\AA}$	Кристалл	$a, \text{\AA}$
LiH	4,08	AgBr	5,77
NaCl	5,63	MgO	4,20
KCl	6,29	MnO	4,43
PbS	5,92	KBr	6,59

Значения a приведены в ангстремах; $1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{ см} = 10^{-10} \text{ м}$.

На рис. 1.25 приведена фотография образцов кристалла PbS, имеющих явно выраженную форму куба.

Структура хлористого цезия. Структура хлористого цезия CsCl показана на рис. 1.26. В структуре хлористого цезия на элементарную ячейку приходится одна молекула. Базис содержит один атом Cs с координатами 000 и один атом хлора с координатами $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$.

Пространственная решетка — простая кубическая¹⁾). Каждый атом, являющийся центром куба, имеет соседями в углах этого куба атомы другого сорта, так что координационное число равно восьми.

Представители кристаллов, имеющих структуру типа CsCl:

Кристалл	$a, \text{\AA}$	Кристалл	$a, \text{\AA}$
CsCl	4,11	CuZn (β -латунь)	2,94
TlBr	3,97	AgMg	3,28
TlI	4,20	LiHg	3,29
NH ₄ Cl	3,87	AlNi	2,88
CuPd	2,99	BeCu	2,70

¹⁾ Кристаллические структуры, имеющие простую кубическую решетку Браве, вообще говоря, не редкость, однако химические элементы «предпочитают» не кристаллизоваться в такие структуры, для которых характерны отсутствие плотнейшей упаковки и направленность связей.

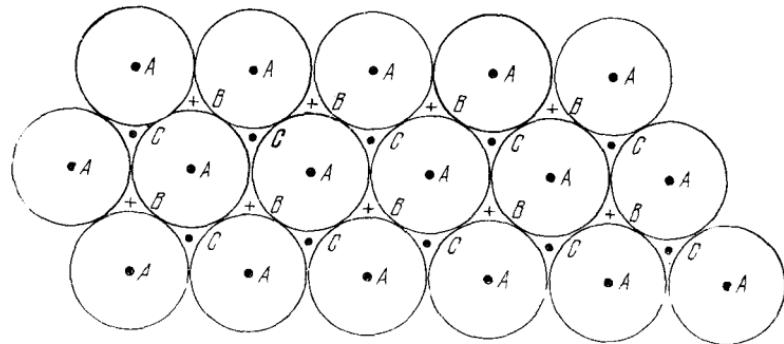


Рис. 1.27а. Плотноупакованные слои твердых шаров. Центры шаров помечены точками *A*. Шары второго слоя можно разместить над шарами первого слоя таким образом, что их центры займут положения *B* (или, что эквивалентно, положения *C*). Если шары второго слоя занимают положения *B*, то укладку шаров третьего слоя можно осуществить двумя способами: помешав их либо над *A*, либо над *C*. В первом случае получим последовательность слоев *ABABA*... и структура является гексагональной структурой с плотной упаковкой. Во втором случае получим последовательность слоев *ABCABCABC*... и структура является кубической структурой с плотной упаковкой. Плоскостью плотной упаковки является плоскость (111), как показано на рис. 1.27б.

Гексагональная структура с плотной упаковкой. Расположить одинаковые твердые шары в пространстве так, чтобы объем, остающийся между ними, был минимален, можно двумя способами (рис. 1.27а). Один способ приводит к структуре, обладающей кубической симметрией, а именно к гранецентрированной кубической структуре (кубическая структура с плотной упаковкой), другой — к структуре, обладающей гексагональной симметрией и носящей название гексагональной структуры с плотной упаковкой (рис. 1.27в). Часть общего объема, занятая твердыми шарами, составляет 0,74 как для кубической, так и для гексагональной структур с плотной упаковкой.

Шары можно уложить плотноупакованным слоем так, чтобы каждый шар соприкасался с шестью другими. Этот слой может быть либо базисной плоскостью гексагональной структуры с плотной упаковкой, либо плоскостью (111) гранецентрированной кубической структуры. Второй такой слой можно уложить на первый таким образом, чтобы каждый его шар соприкасался с тремя шарами нижнего слоя, как показано на рис. 1.27а. Следующий, третий слой может быть уложен двумя способами. В случае кубической гранецентрированной структуры шары третьего слоя расположатся над теми углублениями (лунками) первого слоя, которые не заняты шарами второго слоя; в случае гексагональной структуры шары третьего слоя расположатся непосредственно над шарами первого. Чередование слоев для кубической плотной упаковки можно поэтому записать так: *ABCABC*..., а для гексагональной — *ABABA*....

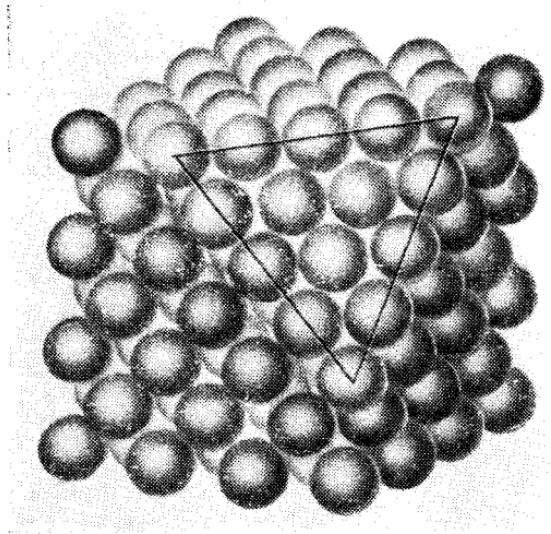


Рис. 1.27б. Гранецентрированная кубическая структура. Один угол срезан для того, чтобы показать плоскость (111). Плоскости (111) являются плотноупакованными слоями твердых шаров [21].

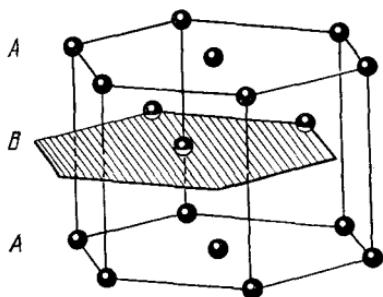


Рис. 1.27в. Гексагональная структура с плотной упаковкой. Расположение атомов в этой структуре не отвечает пространственной решетке. Пространственной решеткой является простая гексагональная решетка, базис которой состоит из двух одинаковых атомов, связанных с каждой точкой решетки.

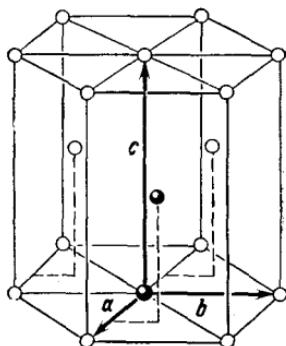


Рис. 1.27г. Для примитивной ячейки $a = b$ и угол между \mathbf{a} и \mathbf{b} равен 120° . Ось \mathbf{c} перпендикулярна к плоскости, в которой лежат \mathbf{a} и \mathbf{b} . Для идеальной гексагональной структуры с плотной упаковкой $c = 1,633a$. Два атома, образующие базис, показаны на рисунке черными кружками. Один атом, расположенный в начале координат, имеет координаты 000, второй $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ и связан с началом координат радиус-вектором $\mathbf{r} = \frac{2}{3} \mathbf{a} + \frac{1}{3} \mathbf{b} + \frac{1}{2} \mathbf{c}$.

Элементарная ячейка гексагональной структуры с плотной упаковкой представляет собой примитивную гексагональную ячейку; в базисе ее — два атома (см. рис. 1.27г). Примитивная ячейка, выбранная внутри гранецентрированной кубической ячейки так, как показано на рис. 1.18, содержит один атом.

Отношение c/a для гексагональной плотноупакованной структуры равно $(8/3)^{1/2} = 1,633$. Условились относить кристаллы к классу имеющих плотноупакованную гексагональную структуру даже в том случае, когда отношение c/a несколько отличается от теоретического значения. Так, цинк, у которого отношение $c/a = 1,86$ ($a = 2,66 \text{ \AA}$, $c = 4,94 \text{ \AA}$), должен быть отнесен к числу структур с гексагональной плотной упаковкой, хотя углы между атомными связями в его структуре значительно отличаются от тех, которые присущи идеальной гексагональной структуре с плотной упаковкой. Магний, у которого отношение $c/a = 1,623$, имеет почти идеальную структуру с гексагональной плотной упаковкой.

Многие металлы при определенных температурах довольно легко изменяют свою структуру с гранецентрированной кубической на структуру с гексагональной плотной упаковкой и наоборот. Заметим, что *координационное число*, определяемое как число атомов, являющихся ближайшими соседями данного атома, одинаково для обоих видов структур с плотной упаковкой. Если бы энергия связи зависела только от числа связей атома с соседями, то энергии гранецентрированной кубической структуры и структуры с гексагональной плотной упаковкой были бы одинаковы.

Примеры кристаллов, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру:

Кристалл	c/a	Кристалл	c/a	Кристалл	c/a
He	1,633	Zn	1,861	Zr	1,594
Be	1,581	Cd	1,886	Gd	1,592
Mg	1,623	Co	1,622	Lu	1,586
Ti	1,586	Y	1,570		

Структура алмаза. Пространственная решетка алмаза является кубической гранецентрированной. С каждым узлом решетки связан примитивный базис, состоящий из двух одинаковых атомов с координатами 000 и $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ (рис. 1.28)¹). Тетраэд-

¹⁾ Элементарная ячейка алмаза, имеющая форму куба, содержит восемь атомов; если мы будем описывать структуру алмаза посредством такой элементарной ячейки, то получим базис, содержащий восемь атомов. Однако в структуре алмаза не удается выбрать примитивную ячейку таким образом, чтобы базис состоял только из одного атома.

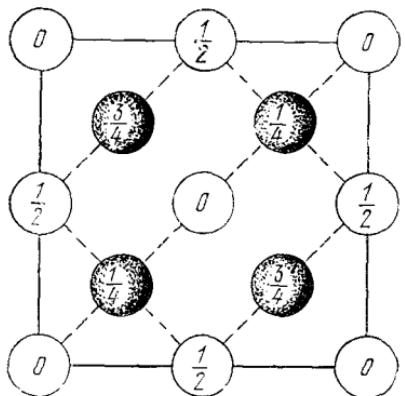


Рис. 1.28 Расположение атомов в элементарной кубической ячейке алмаза (проекция на грань куба). Значения дробей указывают высоту атомов над базисной плоскостью (за единицу длины принято ребро куба). Точки с высотой 0 и $\frac{1}{2}$ составляют гранецентрированную кубическую решетку; точки с высотой $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$, образуют такую же решетку, смещенную вдоль пространственной диагонали куба на четверть ее длины. Базис состоит из двух одинаковых атомов, имеющих координаты 000 и $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$.

рическое расположение связей в структуре алмаза иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 1.29. Каждый атом имеет четырех ближайших соседей и двенадцать соседей, следующих за ближайшими. Элементарный куб содержит восемь атомов. Решетка алмаза не относится к числу плотных: максимальный относительный объем, который может быть занят твердыми шарами, имитирующими атомы, составляет лишь 0,34, т. е. примерно 46% от величины коэффициента заполнения, характерной для плотноупакованной структуры.

В структуре алмаза кристаллизуются углерод, кремний, германий и серое олово, постоянные решетки этих кристаллов равны соответственно 3,56; 5,43; 5,65 и 6,46 Å. В структуре алмаза атомы связаны между собой ковалентными связями (см. гл. 3).

Кубическая модификация структуры сульфида цинка. Из того, что было сказано выше о структуре алмаза, видно, что ее можно представлять себе состоящей из двух идентичных гранецентрированных кубических решеток, смещенных одна относительно

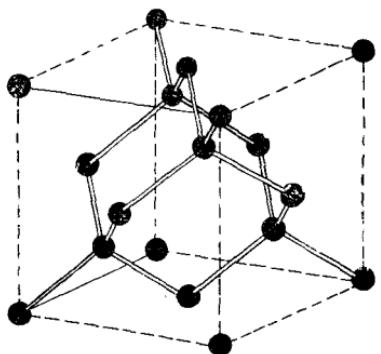


Рис. 1.29. Изображение кристаллической структуры алмаза, показывающее тетраэдрическое расположение связей.

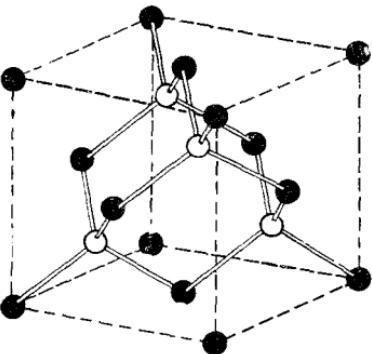


Рис. 1.30 Кубическая модификация структуры сульфида цинка.

другой в направлении пространственной диагонали куба на расстояние четверти длины этой диагонали. Кубическую модификацию структуры сульфида цинка можно получить из структуры алмаза, если атомы цинка разместить в одной из гранецентрированных кубических решеток, а атомы серы — в другой, как показано на рис. 1.30. Элементарной ячейкой является куб. Атомы цинка имеют координаты

$$000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0,$$

а атомы серы — координаты

$$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \quad \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}; \quad \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}; \quad \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}.$$

Пространственной решеткой является гранецентрированная кубическая. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы ZnS. Вокруг каждого атома на разном расстоянии от него имеется четыре атома другого сорта, размещенных в углах правильного тетраэдра.

Структура алмаза обладает центром симметрии, расположенным на середине каждой прямой, соединяющей атомы, являющиеся ближайшими соседями, однако структура ZnS центра симметрии не имеет¹⁾). Это становится очевидным из рассмотрения расположения атомов в пространственной решетке. В алмазе (рис. 1.28 и 1.29) мы имеем последовательность вида CC..CC..CC, где точки означают вакантные узлы. В ZnS (рис. 1.30) по тому же направлению имеем расположение ZnS..ZnS..ZnS, которое неинвариантно по отношению к операции инверсии.

Примеры кристаллов, обладающих кубической структурой типа ZnS:

Кристалл	$a, \text{\AA}$	Кристалл	$a, \text{\AA}$
CuF	4,26	CdS	5,82
CuCl	5,41	InAs	6,04
AgI	6,47	InSb	6,46
ZnS	5,41	SiC	4,35
ZnSe	5,65	AlP	5,42

Гексагональная модификация структуры сульфида цинка. Гексагональная модификация структуры кристаллов алмаза была впервые найдена в составе метеоритов, а затем выращена в лабораторных условиях [22]. Эта модификация, так же как и

¹⁾ Операция инверсии переводит каждую точку из положения r в положение $-r$. Заметим, что тетраэдр не имеет центра инверсии.

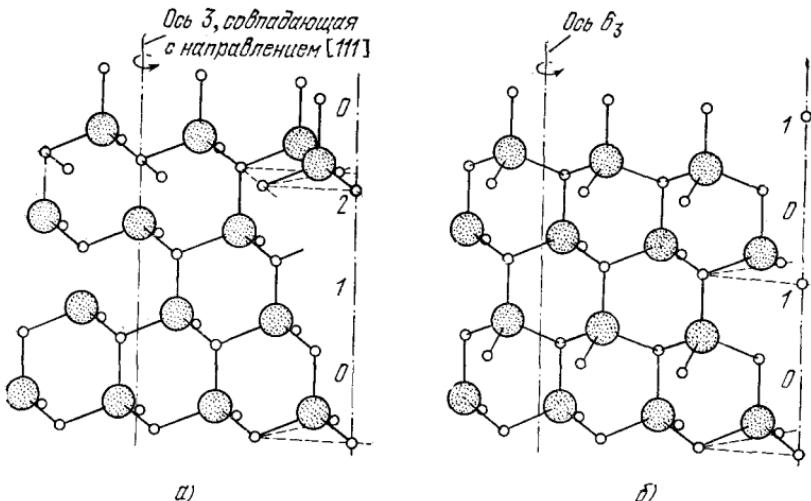


Рис. 1.31. Расположение тетраэдрических слоев в кубической (а) и гексагональной (б) модификациях структуры ZnS. Большие кружки — атомы S, маленькие — атомы Zn. Гексагональная модификация имеет вертикальную винтовую ось b_3 , действие которой состоит в повороте атомов на 60° с последующим смещением их вдоль оси c на половину трансляции. Чередование слоев 012012... и 0101... аналогично последовательности слоев в кубической и гексагональной структурах с плотной упаковкой (см. рис. 1.27а) [23].

кубическая, имеет тетраэдрические ковалентные связи. Плотности обеих модификаций одинаковы. Эти две структуры связаны между собой так же, как кубическая и гексагональная модификации кристаллов ZnS¹⁾. Две формы алмаза моделируются этими структурами, если все атомы в них заменить атомами углерода. На рис. 1.31 показаны кубическая и гексагональная модификации структуры ZnS с вертикальными тетраэдрическими связями. Кубическая модификация ZnS при нагревании до температуры выше 1300°K переходит в гексагональную.

Как кубическая, так и гексагональная структуры ZnS, расположенные так, как показано на рис. 1.31, состоят из двойных слоев; один слой в каждом двойном слое занимают атомы Zn, другой — атомы S. Двойные слои в обеих структурах укладываются в стопку один над другим, а последующие двойные слои смещаются горизонтально. Это смещение необходимо для сохранения тетраэдрических связей: если бы смещение отсутствовало, то последовательность атомов S — Zn — S должна была бы составлять прямую линию, что не соответствовало бы тетраэдрическому расположению связей, согласно которому угол между связями должен быть равен $109^\circ 28'$.

¹⁾ Удачное описание этих двух структур содержится на стр. 308—313 книги Берри и Мэзона [23]. Гексагональная модификация ZnS обычно называется *вюрцитом*. Уайкофф [24] называет структуру *цинкитом*, по аналогии с ZnO.

В кубической модификации ZnS двойные слои смещаются так, что слои, обозначенные 0, 3, 6 ..., лежат строго друг над другом, без смещения в сторону. Таким образом уложенная стопкой последовательность в кубической модификации ZnS записывается как 012012012... В гексагональной модификации ZnS двойные слои смещаются так, что слои 0, 2, 4, ... лежат друг над другом. Здесь последовательность слоев записывается как 010101... Все связи между ближайшими соседями в обеих схемах имеют тетраэдрическое расположение. Если ограничиться рассмотрением только ближайших соседей данного атома, то нельзя определить, является ли рассматриваемая модификация кубической или гексагональной, но если рассматривать атомы, следующие за ближайшими соседями данного атома, то такое разделение можно произвести. Длины связей Zn — S ближайших соседей в обеих структурах почти равны.

Примеры кристаллов, обладающих гексагональной структурой типа ZnS:

Кристалл	a , Å	c , Å	Кристалл	a , Å	c , Å
ZnO	3,25	5,12	SiC	3,25	5,21
ZnS	3,81	6,23	Алмаз (гекс.)	2,52	4,12
ZnSe	3,98	6,53	CdS	4,13	6,75
ZnTe	4,27	6,99	CdSe	4,30	7,02

РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Классический идеальный кристалл образуется путем периодического повторения в пространстве тождественных структурных единиц. Не доказано, однако, что идеальный кристалл является состоянием с минимальной энергией атомов при абсолютном нуле¹⁾). В природе существует много кристаллических структур, являющихся регулярными, но не строго периодическими. Необходимость существования идеального кристалла не является законом природы. Некоторые непериодические структуры являются метастабильными, но имеют, однако, очень большое время жизни.

Ось симметрии пятого порядка в кристаллах. Атомы могут, причем строго закономерно, образовать кристаллическую структуру, которая не является идеальной. Например, на рис. 1.32

¹⁾ Следуя Куранту, была доказана теорема о том, что плотноупакованное расположение кружков в плоскости действительно образует решетку. Однако аналогичная теорема для сфер в пространстве доказана не была.

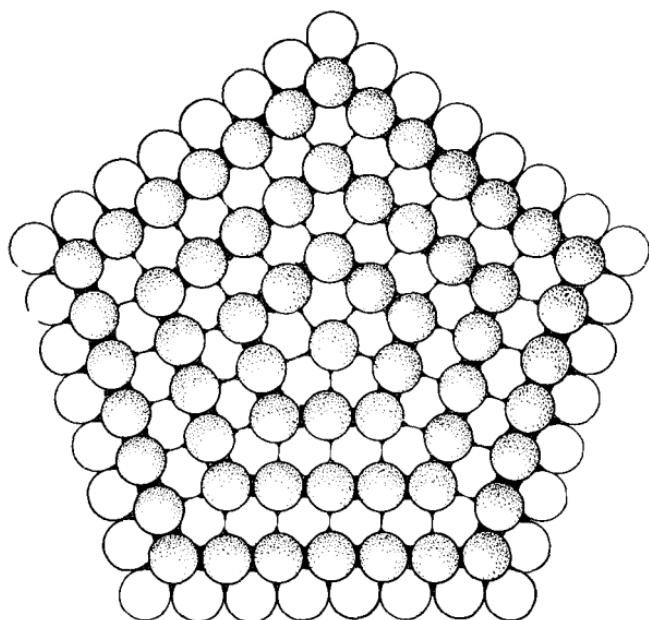


Рис 1.32. Две плоскости, состоящие из твердых шаров, образующих концентрически расположенные пентагоны. Стороны пентагонов, расположенных в нижней плоскости (вид сверху), имеют нечетное число шаров, а стороны пентагонов, расположенных в верхней плоскости, — четное число шаров. Шары, расположенные в углах пентагонов, делятся поровну между смежными сторонами [25].

показана плотная упаковка твердых шаров, имеющая одну ось симметрии пятого порядка [25]¹⁾.

Плоскость (нижняя, вид сверху, рис. 1.32) из твердых шаров строится таким образом, что шары образуют концентрически расположенные пентагоны, стороны которых имеют нечетное число шаров. Шар, расположенный в углу пентагона, делится поровну между смежными сторонами. Шары, образующие стороны пентагона, соприкасаются, а параллельные стороны пентагонов — нет. Вторая, верхняя плоскость на рис. 1.32 составлена из твердых шаров таким образом, что они также образуют концентрические пентагоны, но их стороны содержат четное число шаров. Эта плоскость соприкасается с первой. Обе плоскости образуют двойной слой; аналогичные двойные слои могут быть уложены в стопку один на другой, и так до бесконечности, причем местоположения оси пятого порядка в этих слоях будут

¹⁾ Бэгли [25] приводит ссылки на работы, в которых описываются особенности эксперимента по выращиванию некоторых кристаллов, имеющих ось симметрии пятого порядка. К таким кристаллам относятся синтетические алмазы, медные дендриты, усы Ni, Fe, Pt, кристаллы кобальта, полученные водородным восстановлением CoBr_2 .

совпадать, так что в результате получившаяся структура будет иметь одну ось пятого порядка. Коэффициент упаковки этой структуры равен 0,72357. Его величина несколько меньше коэффициента упаковки гранецентрированной кубической структуры и гексагональной структуры с плотной упаковкой, который равен 0,74048 (см. задачу 1.4).

Пентагональная структура может вырасти из подходящих зародышей. Хотя это происходит редко, однако принципиальная возможность для этого имеется. Надо, наверное, расширить перечень структур, рассматриваемых обычно в классической кристаллографии, с тем чтобы включить сюда такие структуры.

На рис. 1.33 показана экспериментально наблюдавшаяся Мильманом и др. [26] пентагональная упаковка вирусных частиц. Отдельные вирусные частицы имеют, вероятно, икосаэдрическую симметрию; как показано на рис. 1.34, ось симметрии пятого порядка в частице благоприятствует пентагональному росту. Палеонтологи используют наличие осей пятого порядка в ископаемых для доказательства их биологического (а не геологического) происхождения.

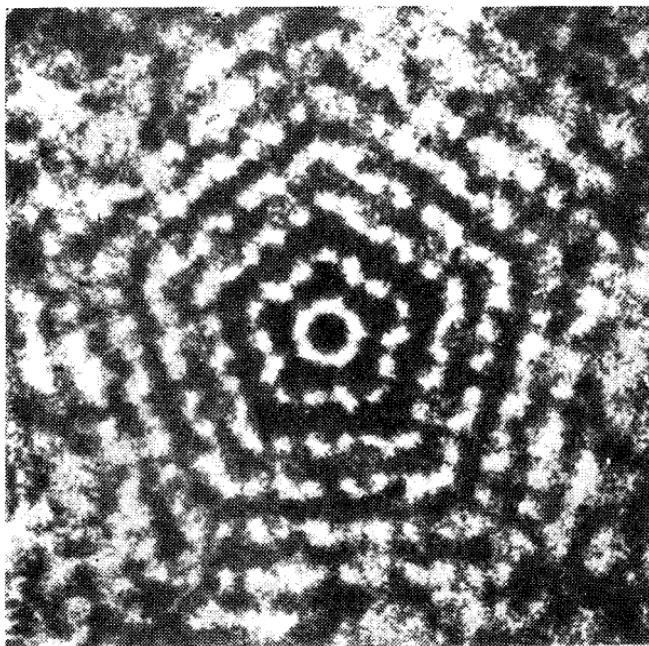


Рис. 1.33. Электронно-микроскопическая фотография пентагональной упаковки вирусных частиц (вероятно, вирус R17) [26]. Увеличение 430 000. Такая симметрия была обнаружена путем фотографической суперпозиции пяти последовательных видов, полученных вращением первоначальной фотографии на 72° вокруг центра пентагональной группы.

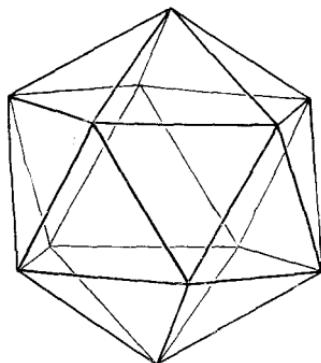


Рис. 1.34. Правильный икосаэдр, имеющий оси симметрии 5, 3 и 2 и двадцать граней. Многие вирусные частицы имеют такую форму. Каждая частица состоит из многих одинаковых субчастиц. Икосаэдрическая симметрия требует по крайней мере 60° таких субчастиц (см. работы [27, 28]).

Произвольная упаковка атомов и политипизм. Мы видели, что как гранецентрированная кубическая структура, так и гексагональная структура с плотной упаковкой состоят из плотноупакованных слоев атомов (рис. 1.27а) и отличаются только последовательностью укладки этих слоев: для ГЦК структуры эта последовательность имеет вид $ABCABC\dots$, а для гексагональной структуры с плотной упаковкой — $ABABAB\dots$ Известны также структуры, в которых последовательность плотноупакованных слоев произвольна¹⁾, например $ACBCABAC\dots$. Это явление носит название *произвольной упаковки*. Оно наблюдается, например, в небольших частицах кобальта. Кобальт может кристаллизоваться в двух кристаллических структурах: до 400°C стабильной является гексагональная структура с плотной упаковкой, а выше 400°C — гранецентрированная кубическая структура. Разница в энергиях этих двух структур при комнатной температуре невелика. До некоторой степени произвольно упакованную структуру можно представить как имеющую двухмерную периодичность в расположении частиц, т. е. как двухмерную кристаллическую структуру; в третьем измерении периодичность отсутствует. Отсутствие периодичности во всех трех измерениях характерно для стеклообразных структур.

Политипизм²⁾, являющийся одним из случаев полиморфизма, заключается в том, что одно и то же вещество может кристаллизоваться в нескольких модификациях, отличающихся типом упаковки. Классическим примером политипизма является существование кристаллов SiC не только в модификациях, имеющих последовательность слоев $012012\dots$, как в кубической модификации ZnS, и $010101\dots$, как в гексагональной мо-

¹⁾ Заметим, что последовательность типа $ACCB\dots$ практически неосуществима: один плотноупакованный слой не может быть уложен прямо на другой без значительного увеличения энергии.

²⁾ См. [29]. Краткое изложение политипизма SiC содержится в первом томе справочника Уайкоффа [24], стр. 113—120. Связь между политипизмом и дислокациями (гл. 20) обсуждается Верма в книге [30].

дификации ZnS, но и в 45 других модификациях, имеющих различные гексагональные упаковки.

Для политипизма характерна упаковка, при которой повторяющиеся слои значительно удалены друг от друга. Например, политип SiC, известный как 393R, имеет элементарную ячейку с $a = 3,079 \text{ \AA}$ и $c = 989,6 \text{ \AA}$. Самую большую элементарную ячейку имеет модификация SiC, в которой повторение слоев наблюдается через 594 слоя. Такой дальнодействующий кристаллографический порядок обусловлен не дальнодействующими силами, а присутствием в ростовых зародышах спиральных ступенек, вызванных дислокациями (см. гл. 20).

Порядок упаковки при политипизме не случаен, так как определенный порядок неоднократно повторяется в пределах монокристалла. Хотя явление политипизма и укладывается в классическую кристаллографию, но каждый раз, когда он обнаруживается, мы вновь удивляемся.

Магнитная упорядоченность. Данный магнитный кристалл может иметь различные элементарные ячейки в зависимости от того, выбирается ли ячейка, исходя из периодичности плотности заряда или из периодичности плотности магнитных моментов электронов. Распределение плотности заряда можно определить с помощью дифракции рентгеновских лучей (гл. 2), а распределение плотности магнитных моментов — с помощью дифракции нейтронов (гл. 16). Периоды повторяемости этих распределений не обязательно должны быть связаны между собой как целые кратные числа: например, если спины расположены спирально, то период повторяемости вдоль оси не может быть целым кратным периоду повторяемости в химической структуре, который обуславливает периодичность плотности заряда.

Справочники по структуре кристаллов. Читатель, желающий найти сведения о кристаллической структуре того или иного вещества, может воспользоваться фундаментальным справочником Уайкоффа [24]. Ценным пособиям могут служить также справочники *Strukturbericht* и *Structure Reports*. Основными журналами, публикующими работы по структуре кристаллов, являются *Acta Crystallographica* и *Zeitschrift für Kristallographie*.

В табл. 1.4 приведены наиболее типичные для каждого данного элемента структуры и постоянные решетки элементов. В книге Юм-Розери [31] дана серия полезных таблиц по структуре кристаллов элементов, расположенных по группам периодической системы. Величины плотности и атомной концентрации даны в табл. 1.5.

Многие элементы могут существовать в нескольких кристаллических структурах и переходить из одной в другую при изменении температуры. Иногда такие превращения происходят при повышенном давлении. Возможно существование двух структур

ТАБЛИЦА 1.4

Кристаллические структуры элементов

He⁴	Ne
hcp 3.75	fcc 5.83
bcc 6.12	
Li	Be
hcp 3.491	bcc 2.27
bcc 5.21	bcc 3.59
Na	Mg
bcc 4.225	hcp 5.21
K	Ca
bcc 5.225	hcp 5.58
Rb	Sr
bcc 5.585	hcp 6.08
Cs	Ba
bcc 6.045	hcp 5.02
Fr	Ra
—	—
Ac	
fcc 5.31	
Ce	Pr
fcc 5.16	hex. 3.67
Tb	Eu
fcc 5.08	complex 3.92
Gd	Tb
hex. 3.66	hex. 3.60
Sm	Dy
complex 4.58	hex. 3.59
Eu	Ho
complex 4.58	hex. 3.58
Am	Er
complex 3.64	hex. 3.56
Cm	Tm
hex. 3.64	hex. 3.62
Bk	Yb
ABAC 5.05	ABAC 5.05
Pu	Lu
complex 4.32	complex 5.52
Th	Pa
fcc 5.08	tet. 3.24
U	Np
complex 3.24	complex 3.24
Cf	Es
—	—
Fm	Md
—	—
No	Lw
—	—

Приведены наиболее типичные для данного элемента структуры при комнатной или при другойфиксированной температуре (°К). Дополнительные сведения см. в [24], т. 1, гл. 2, а также табл. А-6 в [32]. В этих работах содержится описание структур, помеченных как сложные. Через ABAC обозначена последовательность чередования плотноупакованных слоев.

Обозначения структур:

bcc — ОЦК; fcc — ГЦК; hex — гексагональная;

tetр — тетрагональная;

hcp — тексагональная с плотной упаковкой; diamond — структура алмаза;

rhomb — ромбическая; chains — цепочная; complex — сложная; cubic — кубическая; sc — простая кубическая.

ТАБЛИЦА 1.5

Плотность и атомная концентрация элементов

H_{4K} 0.088	Be	B	C	N_{20K}	O	F	Ne_{4K} 0.205 (13 atm)								
Li _{7K} 0.542 4.700 3.023	Be 1.82 12.1 2.22	2.47 13.0	3.516 17.6	1.03			1.51 4.36 3.16								
Na _{5K} 1.013 2.652 3.659	Mg 1.74 4.30 3.20	Al	Si	P	S	Cl _{93K} Ar _{4K}									
K _{5K} 0.910 1.402 4.525	Ca 1.53 2.30 3.95	Sc 2.99 4.27 3.25	Ti 4.51 5.66 2.89	V 6.09 7.22 2.62	Cr 7.19 8.33 2.50	Mn 7.47 8.50 2.24	Fe 8.91 8.97 2.48	Cu 8.93 9.14 2.56	Zn 7.13 8.45 2.66	Ga 5.91 6.55 2.44	Ge 5.32 5.10 2.45	As 5.77 4.42 3.16	Se 4.81 4.65 2.45	Br _{123K} Kr _{4K}	
Rb _{5K} 1.629 1.148 4.837	Sr 2.58 1.78 3.55	Y 4.48 3.02 2.86	Zr 6.51 5.56 3.17	Nb 8.58 6.42 2.72	Mo 10.22 7.04 2.71	Tc 11.50 7.36 2.65	Ru 12.42 7.26 2.69	Rh 12.90 7.26 2.75	Af 8.65 5.85 2.98	Cd 7.29 4.45 3.25	In 7.29 3.83 2.91	Sn 5.76 3.62 2.81	Te 6.69 3.31 2.91	I 4.95 2.94 2.86	Xe _{4K}
Cs _{5K} 1.997 0.905 5.235	Ba 3.59 1.60 4.35	La 6.17 2.70 3.73	Hf 13.20 4.52 3.13	Ta 16.66 5.55 2.86	W 19.25 6.30 2.74	Re 21.03 6.80 2.74	Os 22.58 7.14 2.68	Ir 21.47 7.05 2.71	Au 19.68 6.62 2.77	Hg ₂₂₁ Tl 14.26 5.90 2.88	Pb 11.87 4.26 3.01	Bi 11.34 3.50 3.46	Po 9.80 3.30 3.50	At 9.31 2.82 3.07	Rn — — —
Fr —	Ra —	Ac 10.07 2.66 3.76	Ce 6.77 2.91 3.65	Pr 7.00 2.93 3.63	Nd 7.54 3.03 3.59	Sm 5.25 3.04 3.96	Gd 7.89 3.02 3.58	Tb 6.27 3.22 3.52	Dy 8.53 3.17 3.51	Ho 8.80 3.22 3.49	Er 9.04 3.26 3.47	Tm 9.32 3.26 3.47	Yb 6.97 3.32 3.54	Lu 9.64 3.02 3.88	
Th 11.72 3.04 3.60	Pa 15.37 4.01 3.21	U 19.05 4.80 2.75	Np 20.45 5.20 3.62	Pu 19.81 4.26 3.1	Am 11.87 2.96 3.61	Cm — — —	Cf — — —	Es — — —	Fm — — —	Md — — —	No — — —	Lw — — —			

Приведены значения для кристаллических модификаций элементов, указанных в табл. 1.4. Эти значения относятся либо к комнатной температуре ($^{\circ}K$).

при одной и той же температуре, хотя одна из них может быть чуть более стабильна, чем другая. Можно заключить, что разница в энергиях или свободных энергиях определенных структур может быть настолько мала, что ее невозможно рассчитать теоретически. Приведем несколько примеров превращений.

а) Натрий при комнатной температуре имеет объемноцентрированную кубическую структуру. При охлаждении до температуры ниже 36 °К, а под действием деформации — ниже 51 °К он частично переходит в структуру с гексагональной плотной упаковкой [33].

б) Литий при комнатной температуре имеет объемноцентрированную кубическую структуру. При температуре 78 °К существуют объемноцентрированная кубическая структура и гексагональная структура с плотной упаковкой; последняя превращается в гранецентрированную кубическую структуру посредством холодной обработки (наклепа) при низких температурах.

в) Для кобальта при комнатной температуре стабильной является гексагональная структура с плотной упаковкой, хотя в мелкозернистом порошкообразном состоянии он может иметь гранецентрированную кубическую структуру. Последняя становится стабильной при температурах выше 400 °К.

г) Углерод существует в виде алмаза, графита, гексагонального алмаза и в аморфном состоянии, причем все эти формы в основном стабильны при комнатной температуре.

д) Железо при температурах вплоть до 910 °С имеет объемноцентрированную кубическую структуру, в интервале температур от 910 °С до 1400 °С — гранецентрированную кубическую и при температурах выше 1400 °С — опять объемноцентрированную кубическую структуру.

РЕЗЮМЕ

1. Кристаллической решеткой называется совокупность точек (узлов решетки), связанных между собой векторами трансляций

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c},$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа, $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ — векторы примитивных трансляций, выбранные в качестве ортов кристаллографических осей координат.

2. Для образования кристаллической структуры с каждой точкой решетки связывается одинаковый базис, состоящий из атомов, имеющих координаты

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}, \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Значения x, y, z можно подобрать таким образом, чтобы они лежали в интервале от 0 до 1.

3. Векторы примитивных трансляций \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} образуют ячейку минимального объема $V_c = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|$. При помощи этой ячейки, векторов трансляций \mathbf{T} и базиса, связанного с каждой точкой решетки, можно образовать кристаллическую структуру.

4. Иногда бывает удобнее (особенно для кубических кристаллов) описывать кристаллическую структуру посредством ячейки, которая обычно выбирается таким образом, что ее объем кратен объему примитивной ячейки.

5. Положения плоскостей и направлений в кристалле обозначаются с помощью индексов Миллера hkl , которые заключаются в круглые скобки для плоскостей и в квадратные — для направлений.

6. Практически важными и довольно простыми структурами являются объемноцентрированная кубическая, гранецентрированная кубическая, гексагональная структура с плотной упаковкой, структура алмаза, структуры типа NaCl и CsCl , кубическая и гексагональная модификации кристалла ZnS .

ЗАДАЧИ

1.1. Структура алмаза. а) Сколько атомов содержится в примитивной ячейке алмаза?

б) Какова длина (в Å) вектора примитивной трансляции?

в) Доказать, что угол между тетраэдрическими связями в алмазе равен $109^\circ 28'$. Указание: На рис. 1.16 это угол между объемными диагоналями куба.

г) Сколько атомов содержится в гранецентрированной кубической элементарной ячейке?

1.2. Ось симметрии пятого порядка. Кристаллическая решетка не может иметь поворотную ось симметрии пятого порядка. Доказать это утверждение, рассматривая некоторый вектор \mathbf{a} , соответствующий наименьшей не равной нулю трансляции решетки; показать, что вектор $\mathbf{a}'' + \mathbf{a}'$ будет по величине меньше, чем \mathbf{a} , если \mathbf{a}'' и \mathbf{a}' — векторы, полученные из \mathbf{a} поворотами на угол $\pm 2\pi/5$.

1.3. Перпендикуляр к плоскости. Доказать, что в кубическом кристалле направление $[hkl]$ перпендикулярно к плоскости (hkl) , имеющей те же индексы Миллера.

1.4. Коэффициент упаковки. Показать, что относительная доля объема, занимаемого твердыми шарами, моделирующими атомы, при образовании перечисленных ниже структур имеет следующие значения: для простой кубической 0,52, для объемноцентрированной кубической 0,68, для гранецентрированной кубической 0,74.

1.5. Гексагональная структура с плотной упаковкой. а) Показать, что отношение c/a для идеальной гексагональной структуры с плотной упаковкой равно $(8/3)^{1/2} = 1,633$. Если c/a значительно больше этого значения, то кристаллическую структуру можно рассматривать как состоящую из плотноупакованных атомных плоскостей, уложенных одна на другую довольно рыхло, неплотно.

б) Показать, что не может существовать пространственная решетка с гексагональной плотной упаковкой с базисом, состоящим из *одного* атома на одну точку решетки. *Указание:* Показать, что нельзя найти такие векторы решетки a , b , c , чтобы набор векторов трансляций T [см. (1.2)] образовал бы решетку с гексагональной плотной упаковкой. Хотя можно выбрать векторы a и b , которые образуют гексагональную сетку в базисной плоскости, однако построить пространственную решетку с гексагональной плотной упаковкой при помощи вектора c нельзя.

1.6. Кристаллические структуры. Описать кристаллические структуры гексагонального ZnO и NiAs. Определить используемую кристаллическую решетку и базис.

1.7. Подрешетки. Показать, что объемноцентрированная кубическая решетка может быть разделена на две простые кубические решетки A и B так, что ни одна пара ближайших соседей исходной решетки не окажется в решетке A (и соответственно в решетке B). Показать также, что для соблюдения этого условия простая кубическая решетка должна разделиться на две гранецентрированные решетки, а гранецентрированная, в свою очередь, — на четыре простые кубические решетки. Рассмотрение этого вопроса представляет интерес для теории антиферромагнетизма (гл. 16).

1.8. Плотнейшая упаковка волокон. Найти плотноупакованное расположение идентичных бесконечных прямых волокон в круглом поперечном сечении. Определить коэффициент упаковки для этой системы.

1.9. Оси симметрии третьего порядка и кубические кристаллы. Показать, что кристалл, имеющий четыре оси третьего порядка, образующие попарно четырехгранные углы (см. задачу 1.1), есть кристалл с кубической решеткой. (Наличие четырех осей третьего порядка является минимальным требованием к симметрии кубического кристалла.)

1.10. Структура хлористого цезия. Выбрать за исходный ион Cs^+ в позиции 000 в простой кубической примитивной ячейке.

а) Определить число ближайших к исходному иону соседних ионов (ионы Cl^-), затем число ионов, следующих за ближайшими (ионы Cs^+), и, наконец, число ионов следующего, третьего «слоя» (ионы Cs^+). *Указание:* Порядок в расположении соседних атомов нагляднее всего выявляется в плоскости (110). В этой плоскости находятся три главные направления, которые имеет куб: ребро куба, диагональ грани и объемная диагональ.

б) Определить координаты x , y , z всех этих ионов относительно исходного иона Cs^+ с координатами 000.

Г л а в а 2. ДИФРАКЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ И ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

Использование излучений трех типов (61). Закон Брэгга (63).	
Экспериментальные дифракционные методы	65
Метод Лауэ (65). Метод вращения кристалла (67). Метод порошка (70).	
Вывод уравнения Лауэ для амплитуды рассеянной волны	72
Рассеяние решеткой точечных атомов (75). Условия дифракции (76).	
Обратная решетка	77
Построение Эвальда (82).	
Зоны Бриллюэна	84
Структурный фактор базиса	90
Атомный фактор рассеяния, или форм-фактор	96
Температурная зависимость линий отражения	99
Резюме	103
Задачи	105
Литература	771
<i>Приложение, относящееся к данной главе:</i>	
A. Распространение электромагнитных волн в периодической структуре	717

«Дорогой Николай Александрович, Вы заканчиваете свое письмо словами, что человек никогда не увидит атома. Но Вы написали это как раз приблизительно в то же самое время, когда человек уже увидел атомы собственными глазами; если и не сами атомы, то фотографическое изображение, вызванное ими... Для нас, кристаллографов, это открытие имеет чрезвычайное значение ...»

E. Федоров, 2 октября 1912 г.
(Выдержка из письма Н. А. Морозову [1].)

Непосредственное микроскопическое изображение структуры кристалла удается получить лишь в редких случаях. Электронный микроскоп с разрешающей способностью 2 Å может разрешить выступающие плоскости слоистых кристаллов, таких, например, как кристалл графита, но разрешение электронного микроскопа не позволяет в настоящее время осуществлять прямое определение неизвестных кристаллических структур. Непосредственное изображение¹⁾ расположения атомов на

¹⁾ Обзор методов эмиссионной (автоэлектронной) микроскопии дан в работе Гуда и Мюллера [2]; см. также [2a]. Единичные атомы элемента с большим атомным весом, нанесенного на углеродную подложку, наблюдались Крю и др. на сканирующем электронном микроскопе с высоким разрешением [3]; используемая в работе [3] электронно-оптическая система фокусирует электроны в пятно диаметром приблизительно 5 Å.

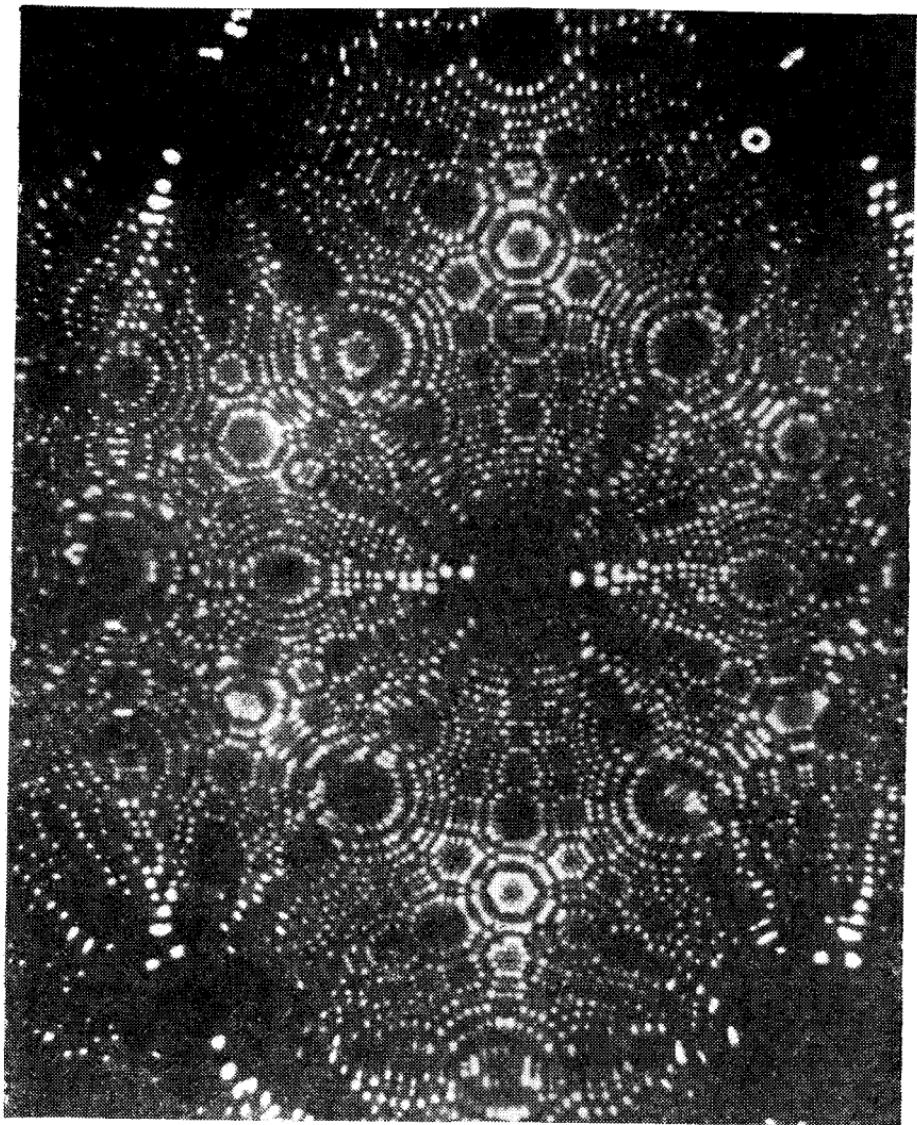


Рис. А. Фотография вольфрамового острия радиусом $\approx 450 \text{ \AA}$, полученная на ионном проекторе. (Э. Мюллер.)

поверхности вольфрамового острия показано на рис. А, а непосредственное изображение расположения атомных плоскостей в кристалле, полученное с помощью электронного микроскопа, — на рис. В.

Однако обычно для исследования структуры кристаллов используют дифракцию волн, которые взаимодействуют с атомами; длины этих волн сравнимы с межатомными расстояния-

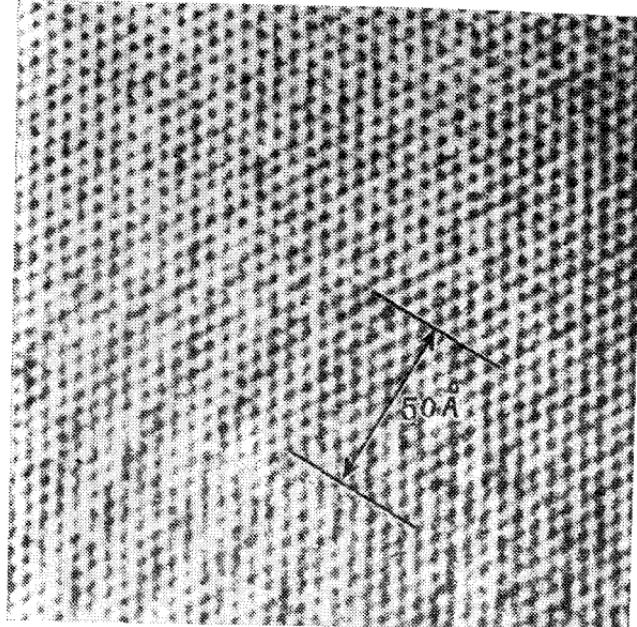


Рис. В Электронно-микроскопическая фотография атомных плоскостей кристалла $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Увеличение 3 250 000.

ми в кристаллах (10^{-8} см). Излучения с большей длиной волны не могут выявить деталей структуры на атомном уровне, а более коротковолновое излучение дифрагирует, отклоняясь лишь на очень малые углы, что весьма неудобно. Приведенная выше выдержка из письма Е. Федорова относится как раз ко времени первых опытов по наблюдению дифракции рентгеновских лучей в кристаллах.

Цель настоящей главы состоит в том, чтобы показать, как с помощью дифракции волн в кристалле можно определить размер элементарной ячейки, положения ядер и распределение электронов внутри ячейки.

Использование излучений трех типов. Мы исследуем структуру кристалла, используя дифракцию фотонов, нейтронов и, реже, электронов. Угол, на который отклоняется дифрагированная волна, зависит главным образом от кристаллической структуры и от длины волны падающего излучения.

Рентгеновские лучи. Энергию кванта рентгеновского излучения можно определить по его длине волны λ , пользуясь формулой $\epsilon = h\nu = hc/\lambda$, где $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек = $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·сек — постоянная Планка.

В более удобных единицах измерения

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{12,4}{\epsilon (\text{кэВ})}, \quad (2.1)$$

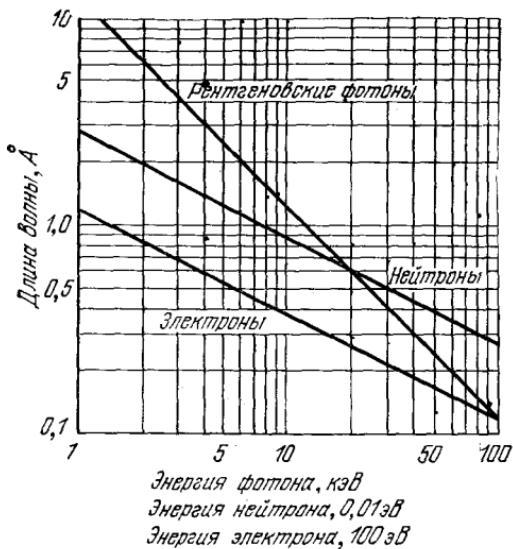


Рис. 2.1. Зависимость длины волны от энергии частицы для фотонов, нейтронов и электронов

где λ — длина волны в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$), а ϵ — энергия в килоэлектрон-вольтах ($1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ Дж}$). Для исследования кристаллов требуется рентгеновское излучение с энергией квантов от 10 до 50 кэВ (см. рис. 2.1). Такое излучение можно получить как за счет торможения быстрых электронов в металлических мишениях (тормозное излучение), так и при неупругом их столкновении с внутренними электронами атомов мишени (характеристическое излучение). Тормозное излучение имеет широкий непрерывный спектр, характеристическое — линейчатый спектр с узкими линиями. Например, при бомбардировке медной мишени быстрыми электронами получается интенсивная линия излучения (линия $K_{\alpha 1}$) с длиной волны 1,541 Å; длина волны линии $K_{\alpha 1}$ молибденовой мишени равна 0,709 Å.

Когда на атом падает электромагнитная волна, она может быть частично или целиком рассеяна электронами этого атома; частота излучения при этом не меняется. Для длин волн, соответствующих оптическому диапазону, порядка 5000 Å, суперпозиция упругого рассеянных отдельными атомами кристалла волны приводит к обычному оптическому преломлению. Однако если длина волны падающего излучения сравнима с постоянной решетки или меньше ее, то можно обнаружить один или более дифрагированных пучков в направлениях, сильно отличающихся от направления падающего пучка.

Нейтроны. Длина волны де-Бройля λ нейтрона и его энергия ϵ связаны формулой $\epsilon = h^2/2M_n \lambda^2$, где $M_n = 1,675 \cdot 10^{-24} \text{ г}$ — масса нейтрона. (Напомним, что $\epsilon = p^2/2M_n$, а длина волны λ

связана с импульсом p соотношением $\lambda = h/p$.) В более употребительных единицах

$$\lambda (\text{\AA}) \approx \frac{0.28}{[\varepsilon (\text{эВ})]^{1/2}}, \quad (2.2)$$

где ε — энергия нейтрона в эВ. Из рис. 2.1 видно, что $\lambda = 1 \text{ \AA}$ при $\varepsilon \approx 0,68 \text{ эВ}$.

Благодаря наличию у нейтронов магнитного момента они взаимодействуют с «магнитными» электронами твердого тела; поэтому использование нейтронов представляет большую ценность для структурного анализа магнитных кристаллов. В немагнитных материалах нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов, образующих решетку.

Электроны. Длина волны де-Бройля для электрона λ связана с его энергией уравнением $\varepsilon = h^2/2m\lambda^2$, где $m = 0,911 \times 10^{-27} \text{ г}$ — масса электрона. В более употребительных единицах

$$\lambda (\text{\AA}) \approx \frac{12}{[\varepsilon (\text{эВ})]^{1/2}}. \quad (2.3)$$

Поскольку электроны представляют собой заряженные частицы, они сильно взаимодействуют с веществом; глубина их проникновения в кристалл сравнительно невелика. Поэтому структурное исследование методом дифракции электронов наиболее существенно при изучении поверхностей, пленок, очень тонких кристаллов и газов.

Закон Брэгга¹⁾. Брэгг [4] дал простое объяснение наблюдаемому в кристалле изменению направления лучей, испытавших дифракцию²⁾. Предположим, что падающие волны зеркально³⁾ отражаются от параллельных атомных плоскостей, причем от каждой плоскости отражается лишь очень малая доля падающего излучения, как при отражении от слегка посеребренного зеркала. Наблюдение дифрагированных пучков возможно лишь тогда, когда отраженные от параллельных атомных плоскостей пучки интерферируют с взаимным усилением, как это показано на рис. 2.2. Мы рассматриваем только упругое рассеяние, при котором длины волн фотонов или нейтронов не изменяются при отражении. Неупругое рассеяние (рассеяние, сопровождающееся возбуждением упругих волн в кристалле) рассмотрено в гл. 5.

¹⁾ В русской научной литературе закон Брэгга обычно называют законом (или условием) Брэгга — Вульфа, поскольку этот закон был получен одновременно и независимо от У. Брэгга русским ученым Г. А. Вульфом в том же 1913 г. — *Прим. ред.*

²⁾ Вывод Брэгга очень прост, но убедителен только потому, что воспроизводит результаты Лауэ [см. выражения (2.22)]. Дифракция от одной атомной плоскости рассматривается в задаче 2.6.

³⁾ При зеркальном отражении угол отражения равен углу падения.

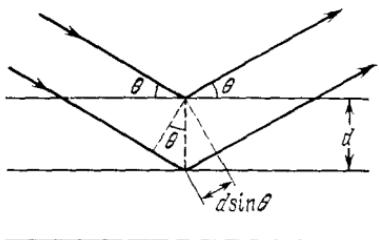


Рис. 2.2. К выводу закона Брэгга $2d \sin \theta = n\lambda$; здесь d — межплоскостное расстояние для семейства параллельных плоскостей; $2n\lambda$ есть разность фаз для лучей, отраженных от двух последовательных атомных плоскостей кристалла. Под системой параллельных отражающих плоскостей подразумевается произвольная система плоскостей, в которой каждая плоскость проходит по крайней мере через три неколлинеарные точки решетки. Примеры таких систем показаны на рис. 2.3. Отражающие плоскости не имеют ничего общего с плоскими поверхностями, ограничивающими данный образец, так как рентгеновские лучи и нейтроны проникают насквозь!

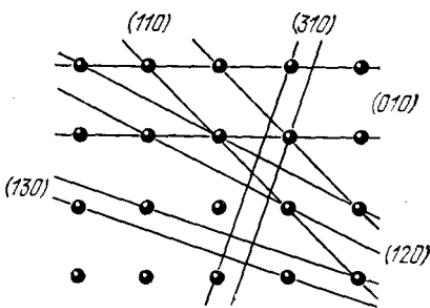


Рис. 2.3. Некоторые системы отражающих плоскостей в простой кубической кристаллической решетке. Показанные плоскости отмечены соответствующими индексами Миллера. Для каждой системы параллельных плоскостей на рисунке показаны только две плоскости. Наикратчайшее расстояние между параллельными плоскостями уменьшается по мере увеличения индексов Миллера; таким образом, для того, чтобы закон Брэгга выполнялся для плоскостей с большими значениями индексов Миллера, необходимо использовать более коротковолновое излучение. В принципе число различных типов отражающих плоскостей неограничено, если кристалл бесконечен.

Рассмотрим семейство параллельных, равноотстоящих друг от друга атомных плоскостей в кристалле; межплоскостное расстояние равно d . Пусть падающий пучок лежит в плоскости чертежа. Для лучей, отраженных от соседних плоскостей, разность хода равна $2d \sin \theta$, где θ — угол, отсчитываемый от атомной плоскости. Излучение, отраженное от соседних атомных плоскостей, будет при интерференции усиливаться в том случае, когда разность хода равна целому числу n длин волн λ . Таким образом, условие интерференционного максимума при отражении есть

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2.4)$$

Это и есть закон Брэгга. Отметим, что хотя по предположению отражение от каждой плоскости и происходит зеркально, только при определенных углах θ отраженные от всех параллельных плоскостей лучи складываются синфазно, что приводит к появлению сильного отраженного (дифрагированного) пучка. Наоборот, если бы каждая плоскость полностью отражала падающий пучок, то только первая плоскость из семейства параллельных

плоскостей «чувствовала» бы излучение и зеркальное отражение происходило бы при всех длинах волн.

Закон Брэгга является следствием периодичности пространственной решетки. Он не связан с расположением атомов в ячейке или с базисом в каждом узле решетки. Расположение атомов в базисе определяет лишь относительную интенсивность дифрагированных пучков в различных порядках n для данного семейства параллельных плоскостей.

Брэгговское отражение имеет место только при длинах волн $\lambda \leq 2d$. Вот почему не может быть использован видимый свет! Рассмотрим излучение с длиной волны 1,54 Å, падающее на кубический кристалл с постоянной решетки 4,00 Å. При отражении от семейства параллельных плоскостей (100) в первом порядке ($n = 1$) имеем:

$$\theta = \arcsin(\lambda/2d) = \arcsin(1,54/8,00) = 11^\circ.$$

С уменьшением длины волны уменьшается и угол, так что для гамма-лучей необходимо пользоваться скользящими пучками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

По закону Брэгга (2.4) для отражения необходима определенная связь между θ и λ : *рентгеновские лучи с длиной волны λ , падающие на трехмерный кристалл под произвольным углом, вообще говоря, отражаться не будут*. Чтобы выполнить условие закона Брэгга, потребуется подбирать или длины волн, или углы падения (производя сканирование). Обычно такое сканирование производят экспериментально, выбрав область непрерывного изменения значений λ или θ (чаще θ). Стандартные методы структурного анализа кристаллов, основанные на дифракции, разработаны именно для этой цели. В современных исследованиях применяются три метода (иногда несколько модернизированных по отношению к описанным ниже).

Метод Лауэ. В методе Лауэ узкий (немонохроматический) пучок рентгеновских лучей (или нейtronов) направляется на неподвижно закрепленный монокристаллический образец. Этот пучок содержит рентгеновские лучи с набором длин волн в широком интервале значений. В кристалле происходит «отбор», и дифрагирует только излучение с дискретным набором длин волн λ , таких, что для этих длин волн межплоскостные расстояния d и углы падения θ удовлетворяют закону Брэгга. Метод Лауэ чрезвычайно удобен для быстрого определения симметрии кристалла и его ориентации. Он используется также для определения размеров искажений и дефектов, возникающих в кристалле при механической и термической обработке.

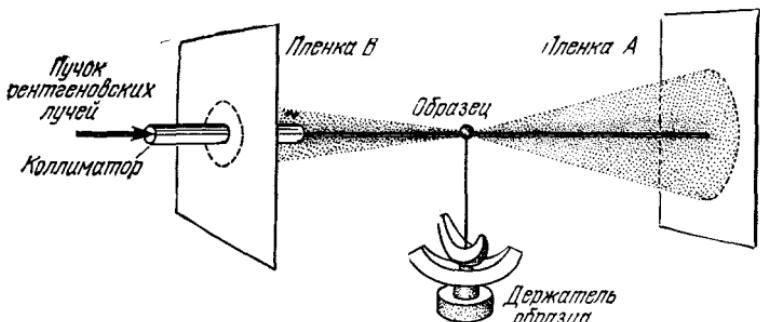


Рис. 2.4. Схема камеры Лауэ. Для получения лауэграммы монокристаллического образца используется рентгеновское излучение, имеющее сплошной спектр. Кристаллодержатель (регулируемый гoniометр) позволяет менять ориентацию монокристалла, что часто бывает необходимо и в других экспериментах по физике твердого тела. Рентгеновская пленка *В* используется для получения обратных лауэграмм (обратных дифракционных картин).

На рис. 2.4 показана схема камеры Лауэ. Источник рентгеновских лучей испускает излучение, имеющее сплошной спектр, с длинами волн, например, от 0,2 Å до 2 Å. Система диафрагм позволяет получить хорошо коллимированный пучок. Размеры монокристаллического образца могут не превышать 1 мм. Плоская рентгеновская пленка располагается так, что на нее попадают либо проходящие (прямая съемка, положение *A* на рис. 2.4), либо отраженные (обратная съемка, положение *B* на рис. 2.4) дифрагированные пучки. Дифракционная картина состоит из серии пятен (рефлексов); на рис. 2.5 показана такая дифракционная картина для кремния.

Каждая отражающая плоскость кристалла выбирает из падающего пучка излучение с той длиной волны, которая удов-

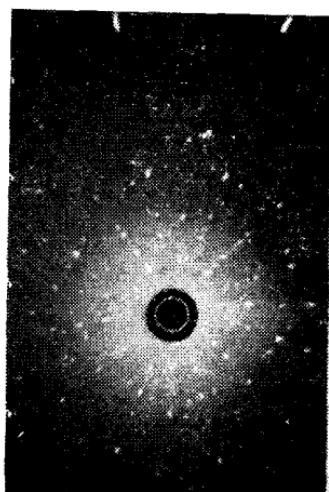


Рис. 2.5. Лауэграмма кристалла кремния, снятая в направлении, близком к [100]. Видно, что лауэграмма почти инвариантна относительно вращения на угол $2\pi/4$. Эта инвариантность обусловлена тем, что в кремнии с направлением [100] совпадает ось симметрии четвертого порядка. Чёрное пятно в центре пленки — нерабочая часть пленки. (J. Washburn.)

петворяет закону Брэгга $2d \sin \theta = n\lambda$. Получаемая дифракционная картина характеризует симметрию кристалла: если кристалл, обладающий осью симметрии четвертого порядка, ориентирован так, что эта ось параллельна падающему пучку, то лауэграмма также будет обладать осью симметрии четвертого порядка, что отчетливо наблюдается на рис. 2.5. Лауэграммы широко используются для ориентации кристаллов при экспериментальном изучении различных твердых тел.

Метод Лауэ практически никогда не применяется для определения кристаллической структуры. Дело в том, что одна и та же атомная плоскость может давать несколько отражений различных порядков, так как для получения лауэграмм используется широкий интервал значений длин волн; поэтому отдельные пятна на лауэграмме могут оказаться результатом наложения отражений различных порядков. Это затрудняет определение интенсивности данного отражения, что, в свою очередь, затрудняет определение базиса.

Метод вращения кристалла. В методе вращения монокристалл вращается вокруг какой-либо фиксированной оси в монохроматическом пучке рентгеновских лучей (или нейтронов). При изменении угла θ различные атомные плоскости занимают такие положения, при которых может происходить отражение (отражающие положения). На рис. 2.6 показана простая камера, используемая в методе вращения кристалла. Пленка закреплена на внутренней поверхности цилиндрического держателя, который коаксиален оси вращения монокристаллического образца. Обычно размеры образца, необходимые в этом методе, не превышают 1 мм. Монохроматизация падающего рентгеновского пучка обеспечивается фильтрами или с помощью монокристаллического монохроматора, расположенного перед камерой. Падающий пучок дифрагирует на определенной атомной плоскости кристалла всякий раз, когда, при вращении, значение угла θ

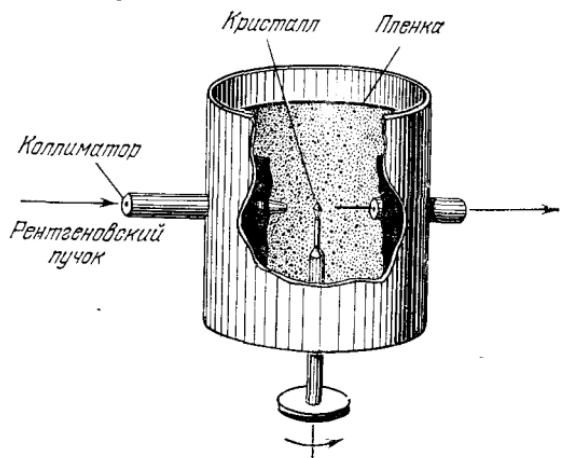


Рис. 2.6. Камера, используемая в методе вращения кристалла. Монокристаллический образец укреплен на вращающейся оси. (Из книги К. Барретта «Структура металлов».)

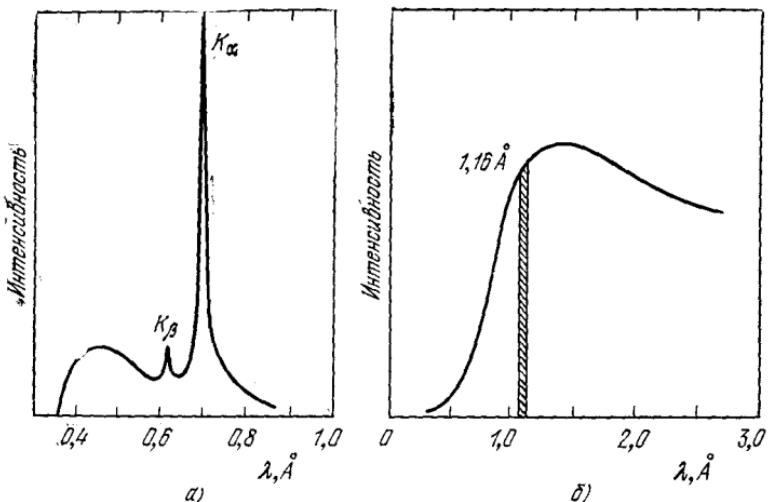


Рис. 2.7. а) Спектральное распределение интенсивности излучения рентгеновской трубы с молибденовым анодом при напряжении 30 кВ. б) Распределение по энергиям нейтронов, испускаемых реактором; заштрихован интервал длин волн, пропускаемых кристаллом-монохроматором [6].

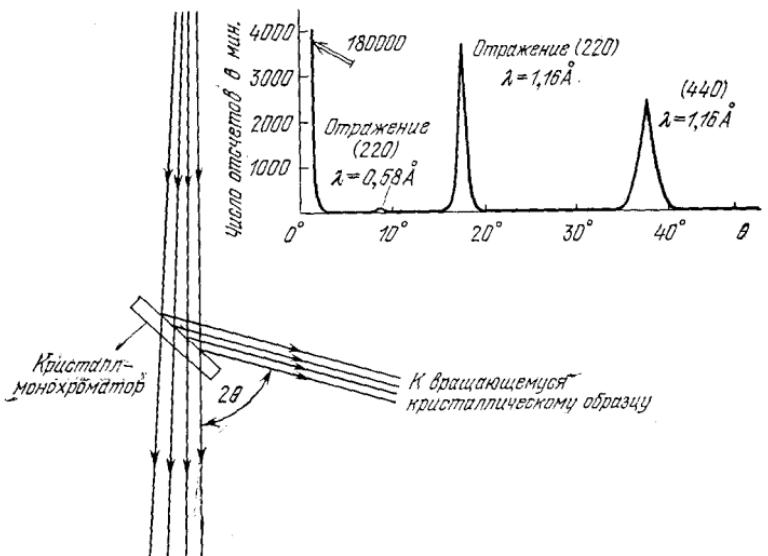
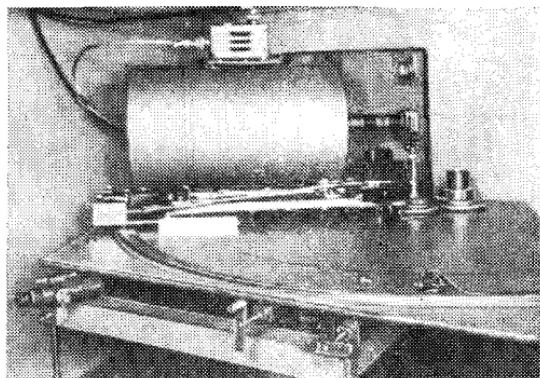


Рис. 2.8. На кристалл-монохроматор падает пучок рентгеновских лучей из трубки или нейтронов из реактора. Монохроматор в результате брэгговского отражения выделяет узкую полосу из широкого диапазона длин волн падающего излучения. Вверху показано разложение (полученное отражением от второго кристалла) пучка нейтронов с $\lambda = 1.16\text{ \AA}$, полученного с помощью монохроматора (кристалл флюорита кальция). Максимум интенсивности при $\lambda = 0.58\text{ \AA}$ составляет менее 1% максимума интенсивности при $\lambda = 1.16\text{ \AA}$. Стрелкой показан максимум интенсивности, отвечающий основному пучку (180 000 отсчетов в минуту). Основным является пучок, проходящий через второй кристалл без отражения [6].

Рис. 2.9. Небольшой спектрометр, используемый для исследований методом вращения кристалла (Харуэлл). Большой спектрометр может иметь счетчик нейтронов, окруженный экранирующим материалом. Большинство счетчиков, используемых в экспериментах по дифракции нейтронов, наполнены газообразным трехфотистым бором с обогащением изотопом B^{10} [6]



удовлетворяет условию Брэгга. Все пучки, отраженные от плоскостей, параллельных вертикальной оси вращения, будут лежать в горизонтальной плоскости. Плоскости с другими ориентациями будут давать отражения, расположенные выше и ниже горизонтальной плоскости.

На рис. 2.7, а показано спектральное распределение интенсивности излучения рентгеновской трубки с молибденовым анодом при напряжении в 30 кВ. На рис. 2.7, б показано распределение по энергиям нейтронов, испускаемых ядерным реактором. Отразив пучок рентгеновских лучей или нейтронов от кристалла-монохроматора, как показано на рис. 2.8, получают пучок с распределением интенсивности, которое, например, на рис. 2.7, б показано заштрихованной полосой. Простой нейtronный спектрометр, используемый для исследований методом вращения кристалла, изображен на рис. 2.9.

На практике используется несколько разновидностей метода вращения кристалла. Так, в *методе колебаний* вместо того, чтобы вращать кристалл на 360° , его заставляют качаться в ограниченном интервале углов. Ограниченнность этого интервала понижает вероятность наложения отражений различных порядков. В *гониометре Вайсенберга*, а также в *прецессионных камерах* синхронно с качающимся кристаллом происходит перемещение пленки. В современных методах применяются также дифрактометры; в них для регистрации дифрагированных пучков используются сцинтилляционные или пропорциональные счетчики. С помощью этих методов возможно автоматическое получение данных, что весьма существенно, так как сложные структуры могут давать большое число отражений (порядка 10 000).

Структура большинства простых кристаллов определена с помощью рентгеноструктурного анализа довольно давно. В настоящее время одной из главных задач рентгеноструктурного анализа является определение конфигурации ферментов с молекулярным весом от 10 до 100 тысяч. Кристаллизация фермента и последующий рентгеноструктурный анализ структуры

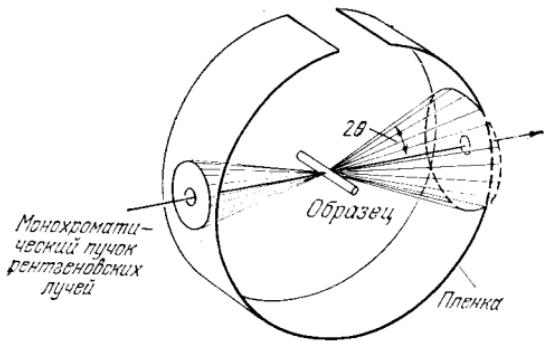
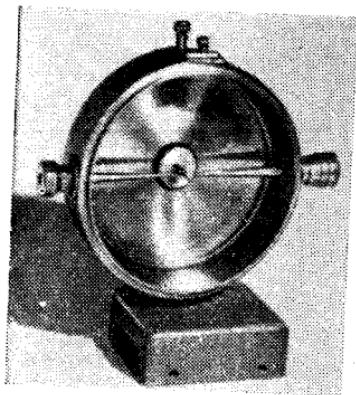


Рис. 2.10. Камера, используемая для рентгеновской дифракции в методе порошка. Используется образец в виде поликристаллического порошка.

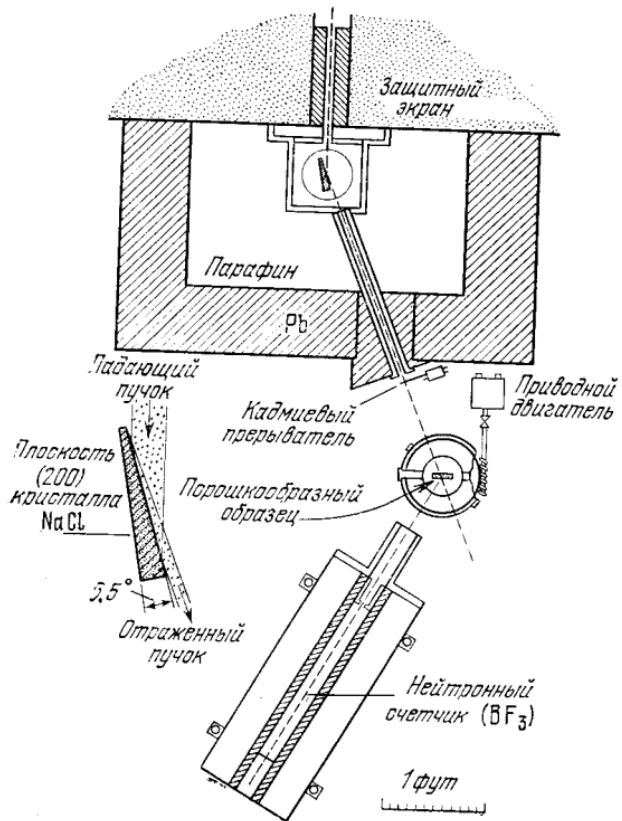


Рис. 2.11. Схема одного из первых нейтронных спектрометров, применяемого в методе порошка [5]. На чертеже показан кристалл-монохроматор (достаточно показанный в центре слева), щель коллиматора, ограждение, второй спектрометр с расположением порошкообразного образца и счетчика.

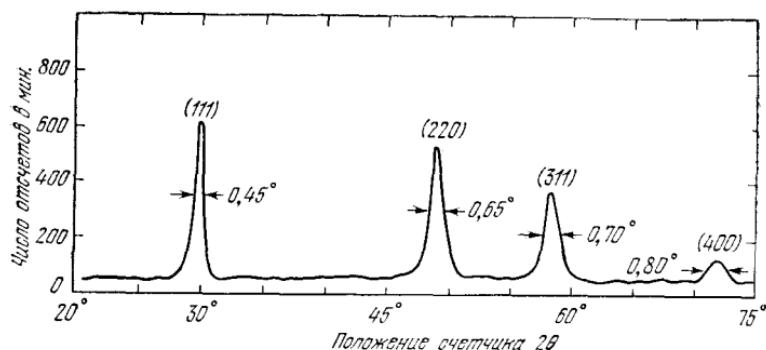


Рис. 2.12. Порошковая нейтронограмма алмаза [6].

кристалла является наиболее эффективным методом определения формы молекулы фермента. В ходе такого анализа необходимо определить координаты 500—5000 атомов в элементарной ячейке, для чего требуется по крайней мере такое же число линий отражения. Вычислительные машины существенно упрощают проблему определения структуры.

Метод порошка. В методе порошка (см. рис. 2.10) пучок монохроматического излучения падает на заключенный в тонкостенную капиллярную трубку образец в виде мелкого порошка или мелкозернистого поликристаллического материала. В таком образце присутствуют почти все ориентации кристаллитов. Удобство этого метода состоит в том, что нет необходимости использовать монокристаллические образцы. Падающие лучи отражаются от тех кристаллитов, которые по отношению к направлению падающего пучка оказываются ориентированными так, что соответствующий угол удовлетворяет условию Брэгга.

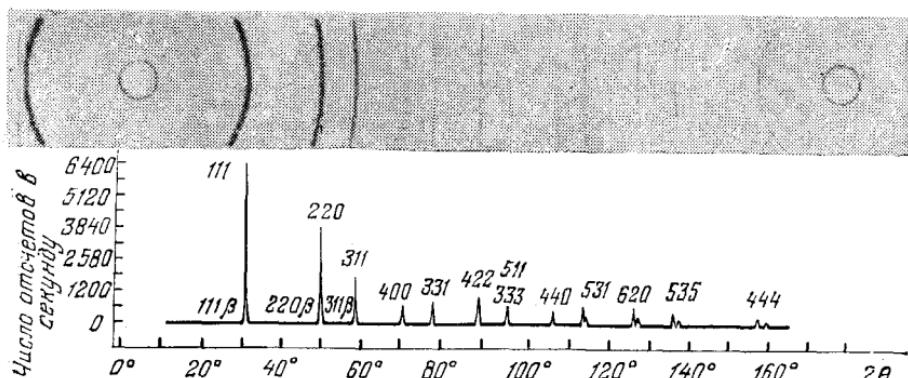


Рис. 2.13. Рентгенограммы кремния, полученные методом порошка (верхняя) и с помощью рентгеновского дифрактометра (нижняя). Верхняя рентгенограмма получена путем регистрации отраженных лучей на пленку, нижняя — с помощью счетчика отраженных лучей. (W. Parrish.)

На рис. 2.11 показана схема одного из первых нейтронных спектрометров, применяемого в Окридже. Пример полученной таким способом порошковой нейтронограммы приведен на рис. 2.12, рентгенограммы — на рис. 2.13. Отраженные лучи выходят из образца по направлению образующих семейства конусов, общая ось которых совпадает с направлением падающего луча. Угол между образующими и направлением первичного луча равен 2θ , где θ — брэгговский угол. Фотографическая пленка, лежащая в плоскости, перпендикулярной к падающему лучу, регистрирует дифракционную картину, состоящую из серии концентрических окружностей.

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ЛАУЭ ДЛЯ АМПЛИТУДЫ РАССЕЯННОЙ ВОЛНЫ

Вывод брэгговского условия дифракции содержит краткое и ясное изложение условия интерференции с взаимным усилением для воли, рассеянных точечными зарядами, расположенными в узлах пространственной решетки. Однако если нас интересует интенсивность излучения, рассеянного пространственным распределением электронов внутри каждой элементарной ячейки, то следует произвести более подробный анализ. Наиболее

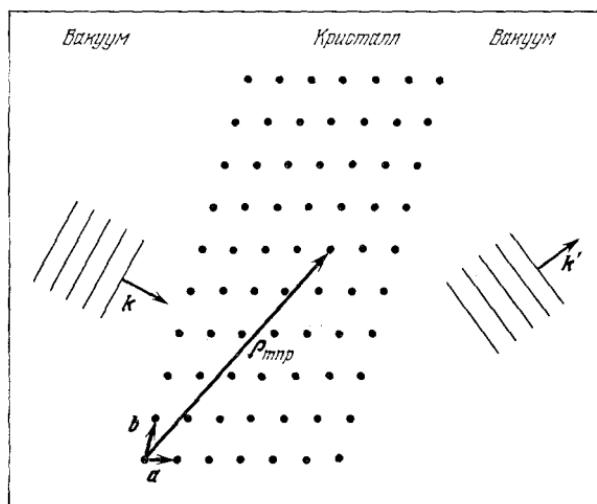


Рис. 2.14. На кристалл падает электромагнитная волна с волновым вектором \mathbf{k} . Мы хотим найти волновые векторы \mathbf{k}' выходящих из кристалла волн, которые образовались в результате дифракции на атомах кристалла. Вектор ρ_{mnp} проводится из точки, принятой за исходную, и принимает все возможные значения в соответствии с выражением $\rho_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, где m, n, p — целые числа. Если фазовый множитель падающей волны в точке, выбранной за начало координат внутри кристалла, равен единице, то фазовый множитель этой волны в точке ρ_{mnp} равен $\exp[i(\mathbf{k} \cdot \rho_{mnp})]$.

простой метод, предложенный Лауз, состоит в суммировании вкладов от элементарных волн, рассеянных от каждого элемента кристалла. В другом методе, изложенном в Приложении А, ищутся решения уравнения для электромагнитной волны в среде с диэлектрической проницаемостью, являющейся периодической функцией местоположения внутри кристалла (функцией координат).

В задаче, предложенной Лауз, нужно найти направления распространения волн, выходящих из кристалла, относительно заданного направления распространения падающей волны (рис. 2.14). Окончательный результат представлен соотношениями (2.20) и (2.22), которые приводятся ниже. Предположим, что ответная реакция (отклик) кристалла является линейной, так что частота ω' отраженной волны, порожденной ответной реакцией кристалла, равна частоте ω падающей волны. Величина волнового вектора¹⁾ волны, распространяющейся в вакууме, связана с частотой соотношением $\omega = ck$, а так как $\omega' = \omega$, то $k' = k$, где k' — величина волнового вектора отраженной волны в вакууме. Таким образом, в итоге имеем:

$$\omega' = \omega, \quad k' = k. \quad (2.5)$$

Мы хотим выразить направление отраженной волны (направление вектора k') через волновой вектор k падающей волны и векторы примитивных трансляций a, b, c кристаллической решетки. Для x -компоненты электрического поля падающей волны в свободном пространстве имеем:

$$E(x) = E_0 e^{i(k \cdot x - \omega t)}. \quad (2.6)$$

Эта волна взаимодействует с рассеивающим центром, находящимся в точке ρ , в результате чего образуется рассеянная волна, выражение для которой можно записать в виде:

$$E_{sc} = CE(\rho) \frac{e^{ikr}}{r} = CE_0 e^{i(k \cdot \rho)} \frac{e^{i(kr - \omega t)}}{r}. \quad (2.7)$$

Здесь пропущен угловой множитель, не имеющий существенного значения. Амплитуда рассеянной волны в точке ρ пропорциональна амплитуде падающей волны²⁾ (2.6): это обуславливает появление множителя $E(\rho)$ в (2.7); C — коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от особенностей рассеивающего центра. Множитель $1/r$ необходим для сохранения энергии в потоке рассеянной волны, а все выражение

¹⁾ Волновой вектор k нормален к плоскостям равной фазы; его величина равна $2\pi/\lambda$, где λ — длина волны.

²⁾ Мы предполагаем, что кристалл имеет малые размеры, так что в первом приближении затуханием падающей волны внутри кристалла можно пренебречь.

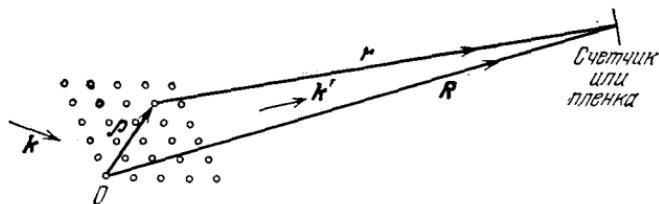


Рис. 2.15. Для вектора \mathbf{r} можно записать: $\rho + \mathbf{r} = \mathbf{R}$, или $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \rho$. Возведя обе части последнего выражения в квадрат, получим:

$$r^2 = (\mathbf{R} - \rho)^2 = \mathbf{R}^2 - 2\rho\mathbf{R} \cos(\rho, \mathbf{R}) + \rho^2.$$

Извлечем квадратный корень и, пренебрегая членами порядка $(\rho/\mathbf{R})^2$ и выше, получим:

$$r = \mathbf{R} \left[1 - \frac{2\rho}{\mathbf{R}} \cos(\rho, \mathbf{R}) + \left(\frac{\rho}{\mathbf{R}} \right)^2 \right]^{1/2} \approx \mathbf{R} \left(1 - \frac{\rho}{\mathbf{R}} \cos(\rho, \mathbf{R}) + \dots \right).$$

Фазовый множитель в точке O : 1 (падающая волна).

Фазовый множитель в точке ρ : $e^{i\mathbf{k}\cdot\rho}$ (падающая волна).

Фазовый множитель на пленке в точке \mathbf{R} : $e^{i\mathbf{k}\cdot\rho} e^{ikr}$ (рассеянная волна).

является решением радиального волнового уравнения

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) E_{sc}(r) = 0, \quad (2.8)$$

имеющего форму классического электромагнитного волнового уравнения в вакууме:

$$\nabla^2 E = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}. \quad (2.9)$$

Наша задача заключается в суммировании элементарных волн, рассеянных всеми центрами рассеяния в кристалле, в результате чего мы получим амплитуду суммарной рассеянной волны в точке с радиус-вектором \mathbf{R} , проведенным из начала координат O внутри кристалла. В этой точке расположен счетчик фотонов. Из рис. 2.15 мы видим, что расстояние между рассеивающим центром и точкой наблюдения равно

$$r \approx R - \rho \cos(\rho, \mathbf{R}), \quad (2.10)$$

при условии, что пленка находится от кристалла на расстоянии, значительно превышающем его размеры.

Полный пространственный фазовый множитель рассеянной волны с учетом выражений (2.7) и (2.10) можно записать так:

$$e^{i(\mathbf{k}\cdot\rho+kr)} = e^{ikR} \exp \{ i[\mathbf{k}\cdot\rho - k\rho \cos(\rho, \mathbf{R})] \}. \quad (2.11)$$

Так как величина волнового вектора рассеянной волны k' равна величине волнового вектора падающей волны k , а направление вектора k' совпадает с направлением \mathbf{R} , то

$$k\rho \cos(\rho, \mathbf{R}) = k'\rho \cos(\rho, k') = \mathbf{k}' \cdot \rho. \quad (2.12)$$

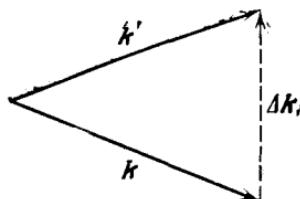


Рис. 2.16 К определению вектора рассеяния $\Delta\mathbf{k}$, равного $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$. При упругом рассеянии величины векторов \mathbf{k}' и \mathbf{k} равны, $k' = k$.

Это есть скалярное произведение. Отсюда следует, что фазовый множитель (2.11) можно записать так:

$$e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + kr)} = e^{ikR} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{p})] = e^{ikR} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \Delta\mathbf{k}), \quad (2.13)$$

где через $\Delta\mathbf{k}$ обозначено изменение волнового вектора в результате рассеяния (рис. 2.16):

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \Delta\mathbf{k}. \quad (2.14)$$

Вектор рассеяния $\Delta\mathbf{k}$ играет важную роль в теории рассеяния.

С учетом вышесказанного для волны, рассеянной центром рассеяния в точке \mathbf{p}_{mnp} , выражение (2.7) можно записать так:

$$E_{sc}(r) = \left(\frac{CE_0 e^{ikR} e^{-i\omega t}}{R} \right) \exp(-i\mathbf{p}_{mnp} \cdot \Delta\mathbf{k}), \quad (2.15)$$

где с достаточной степенью точности в знаменателе r заменено на R . Выражение для суммарного рассеяния в данном направлении от решетки точечных атомов можно получить с помощью суммирования выражения (2.15) для E_{sc} по всем точкам решетки. Интересующая нас величина является суммой фазовых множителей:

$$\mathcal{A} \equiv \sum_{mnp} \exp(-i\mathbf{p}_{mnp} \cdot \Delta\mathbf{k}). \quad (2.16)$$

Для этой суммы определяются разрешенные направления рассеяния, как показано ниже. Наиболее типичным случаем рассеяния является рассеяние на распределении электронной плотности по всему кристаллу. Если рассеяние на элементе объема кристалла dV пропорционально локальной концентрации электронов $n(\mathbf{p})$, то амплитуда рассеяния пропорциональна интегралу

$$\int dV n(\mathbf{p}) \exp(-i\mathbf{p} \cdot \Delta\mathbf{k}). \quad (2.17)$$

Рассеяние решеткой точечных атомов. Пусть в кристалле конечных размеров, имеющем форму параллелепипеда, одинаковые точечные центры рассеяния расположены в каждом узле

решетки

$$\rho_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}, \quad (2.18)$$

где m, n, p — целые числа, значения которых лежат в пределах от 0 до M . В этом случае кристалл содержит M^3 примитивных ячеек. Из (2.16) видно, что величина суммарного рассеянного излучения пропорциональна

$$\mathcal{A} = \sum_{mnp} \exp [-i(m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) \cdot \Delta\mathbf{k}]. \quad (2.19)$$

Величину \mathcal{A} называют *амплитудой рассеяния*.

Сумма, взятая по узлам решетки, максимальна, когда

$$\rho_{mnp} \cdot \Delta\mathbf{k} = (m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}) \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi \cdot (\text{целое число}) \quad (2.20)$$

для всех узлов решетки, так как каждый член, имеющий форму $\exp(-i\rho_{mnp} \cdot \Delta\mathbf{k})$, равен единице. Когда $\Delta\mathbf{k}$ удовлетворяет выражению (2.20), сумма для амплитуды рассеяния в пределах кристалла, имеющего M^3 узлов решетки, дает:

$$\mathcal{A}_{\max} = M^3. \quad (2.21)$$

Отклонение значения $\Delta\mathbf{k}$ от величины, удовлетворяющей соотношению (2.20), будет значительно уменьшать величину суммы в (2.19). Отложим до решения задачи 2.5 рассмотрение того факта, что амплитуда рассеяния стремится к нулю по мере увеличения числа узлов решетки, если только $\Delta\mathbf{k}$ не удовлетворяет точно условию дифракции (2.20).

Условия дифракции. Величина $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ удовлетворяет условию дифракции (2.20), если следующие три уравнения одновременно удовлетворяются для целых чисел h, k, l :

$$a \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi h, \quad b \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi k, \quad c \cdot \Delta\mathbf{k} = 2\pi l. \quad (2.22)$$

Эти уравнения называются *уравнениями дифракции Лауз*. Они могут быть решены относительно вектора $\Delta\mathbf{k}$. Если $\Delta\mathbf{k}$ удовлетворяет уравнениям (2.22), то амплитуда рассеянной волны, выражаемая соотношением (2.19), может быть записана следующим образом:

$$\mathcal{A} = \sum_{mnp} \exp [-2\pi i(mh + nk + pl)], \quad (2.23)$$

где сумма $mh + nk + pl$ принимает только целые значения, поскольку h, k, l, m, n, p — целые числа. Для кристаллического

образца в форме параллелепипеда с ребрами Ma , Mb , Mc получаем:

$$\mathcal{A} = \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{M-1} \sum_{p=0}^{M-1} (1) = M^3, \quad (2.24)$$

где Δk удовлетворяет уравнениям дифракции Лауэ¹⁾.

Решение уравнений Лауэ особенно просто, если кристаллографические оси a , b , c взаимно перпендикулярны. В этом случае вектор Δk , удовлетворяющий этим уравнениям, есть

$$\Delta k = 2\pi \left(\frac{h}{a} \hat{a} + \frac{k}{b} \hat{b} + \frac{l}{c} \hat{c} \right), \quad (2.25)$$

где \hat{a} , \hat{b} , \hat{c} — единичные векторы в направлении кристаллографических осей, а h , k , l — целые числа.

Если кристаллографические оси не взаимно перпендикулярны, вектор Δk , определяемый выражением (2.25), не является уже решением уравнений (2.22), так как в этом случае не все величины типа $\hat{a} \cdot \hat{b}$ равны нулю. Для решения этой задачи в общем виде нам необходимо ввести понятие векторов обратной решетки. Это понятие оказывается настолько полезным и красивым и имеет столь общее применение, что мы будем систематически пользоваться им в нашем изложении при решении всех задач, связанных с волновыми процессами в кристаллах, включая теорию энергетических зон. Понятие обратной решетки было введено Дж. Гиббсом.

ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

Рассмотрим вектор

$$\Delta k = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}, \quad (2.26)$$

где h , k , l — целые числа, входящие в уравнения Лауэ (2.22), а \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} — подлежащие определению векторы. Подставляя (2.26) в (2.22), мы видим, что (2.26) есть решение уравнений (2.22), если выполнены следующие условия:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{a} &= 2\pi, & \mathbf{B} \cdot \mathbf{a} &= 0, & \mathbf{C} \cdot \mathbf{a} &= 0, \\ \mathbf{A} \cdot \mathbf{b} &= 0, & \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} &= 2\pi, & \mathbf{C} \cdot \mathbf{b} &= 0, \\ \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} &= 0, & \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} &= 0, & \mathbf{C} \cdot \mathbf{c} &= 2\pi. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Из первого столбца (2.27) следует, что вектор \mathbf{A} должен быть перпендикулярен к \mathbf{b} и \mathbf{c} . Так как векторное произведение

¹⁾ Так же как и формула Брэгга, уравнения Лауэ представляют собой необходимые условия дифракции. Если элементарная ячейка кристалла содержит более одного атома, то эти уравнения не являются достаточными условиями, так как необходимо также, чтобы структурный фактор (определение его дано ниже) не был равен нулю. Если он равен нулю, то амплитуда рассеянной волны будет равна нулю

$\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ есть вектор, перпендикулярный и к \mathbf{b} , и к \mathbf{c} , то для определения \mathbf{A} остается только пронормировать вектор $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$, чтобы удовлетворить уравнению $\mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = 2\pi$. Выбрав

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad (2.28)$$

мы можем удовлетворить всем условиям (2.27). Это и будут *основные векторы обратной решетки*¹⁾. Они ортогональны только в том случае, если \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} также ортогональны. Все знаменатели в выражениях (2.28) записаны в виде $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$, так как из векторной алгебры известно, что

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}.$$

Эта величина есть объем элементарной ячейки. Любой произвольный набор векторов примитивных трансляций \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} приводит к той же самой обратной решетке.

Необходимость отчетливого представления столь же существенна для обратной решетки, как и для реальной кристаллической решетки. Каждой кристаллической структуре соответствуют две решетки: кристаллическая решетка и обратная решетка. Они связаны между собой соотношениями (2.28). Можно сказать, что дифракционная картина представляет собой карту обратной решетки кристалла, так же как микроскопическое изображение представляет собой карту реальной структуры кристалла. При повороте кристалла поворачиваются как кристаллическая (прямая), так и обратная решетки. Векторы кристаллической решетки имеют размерность длины, а размерность векторов обратной решетки [длина]⁻¹. Кристаллическая решетка — это решетка в обычном, реальном пространстве; обратная решетка — это решетка в пространстве Фурье. Введение понятия «пространство Фурье» обосновывается ниже.

Положение узлов кристаллической решетки \mathbf{r}_{mnp} определяется выражением:

$$\mathbf{r}_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (m, n, p — \text{целые числа}). \quad (2.29)$$

Аналогично определяются положения *узлов обратной решетки*, или *векторы обратной решетки* \mathbf{G} , в пространстве Фурье:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (h, k, l — \text{целые числа}). \quad (2.30)$$

¹⁾ Кристаллографы обычно опускают в этих соотношениях множитель 2π и обозначают векторы обратной решетки как \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 , \mathbf{b}_3 ; но большинство физиков, занимающихся теорией твердого тела, сохраняют множитель 2π . Между кристаллографами и физиками-твёрдотельщиками разгораются по этому вопросу ожесточенные споры, а один из выдающихся кристаллографов даже сказал, что Гиббс будет крутиться в могиле со все возрастающей скоростью, пока физики-твёрдотельщики так глумятся над замечательным изобретением, каковым является обратная решетка. (Рассказано Эвальдом.)

В пространстве Фурье каждая точка имеет смысл, однако узлы обратной решетки, определяемые выражением (2.30), особенно существенны. Выражение для \mathbf{G} (2.30) совпадает с выражением для $\Delta\mathbf{k}$ (2.26), так что если $\Delta\mathbf{k}$ равен какому-либо вектору обратной решетки \mathbf{G} , то при этом удовлетворяются уравнения дифракции Лауэ.

Для того чтобы понять, какое значение имеют векторы \mathbf{G} , составим скалярное произведение:

$$\begin{aligned}\mathbf{G} \cdot \rho_{mnp} &= (h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}) \cdot (ma + nb + pc) = \\ &= 2\pi(hm + kn + lp) = 2\pi \cdot (\text{целое число}).\end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$\exp(i\mathbf{G} \cdot \rho_{mnp}) = 1.$$

Пример. Фурье-анализ периодических распределений. Концентрацию электронов в кристалле $n(\rho)$ можно выразить в виде ряда Фурье¹⁾

$$n(\rho) = \sum_K n_K e^{iK \cdot \rho}, \quad (2.31)$$

где ρ — радиус-вектор произвольной точки кристалла. Докажем важную теорему: для произвольной функции, обладающей в решетке трансляционной периодичностью, только те величины K , появляющиеся в соответствующем ряду Фурье, являются векторами обратной решетки \mathbf{G} , которые определены соотношением (2.30). Запишем $n(\rho + \rho_{mnp})$, где $\rho_{mnp} = ma + nb + pc$ — трансляция кристаллической решетки:

$$n(\rho + \rho_{mnp}) = \sum_K n_K \exp(iK \cdot \rho) \exp(iK \cdot \rho_{mnp}). \quad (2.32)$$

Эта функция будет иметь желаемую трансляционную периодичность и будет равна $n(\rho)$, только если выполняется следующее условие:

$$K \cdot (ma + nb + pc) = 2\pi \cdot (\text{целое число}). \quad (2.33)$$

Последнее выражение в точности совпадает с условием $\mathbf{G} \cdot \rho_{mnp} = 2\pi \cdot (\text{целое число})$, которое встречалось нам выше. Таким образом, (2.31) можно

¹⁾ Разложение в ряд Фурье вещественной периодической функции $n(x)$ в одномерном случае обычно записывается следующим образом:

$$n(x) = C_0 + \sum_{p>0} (C_p \cos px + S_p \sin px), \quad (2.31a)$$

где все коэффициенты C и S — действительные числа. Ряд

$$\begin{aligned}n(x) &= n_0 + \sum_{p \neq 0} n_p e^{ipx} = \\ &= n_0 + \sum_{p>0} [n_p (\cos px + i \sin px) + n_{-p} (\cos px - i \sin px)] \quad (2.31b)\end{aligned}$$

можно привести к виду (2.31a), выбрав соответствующим образом вещественную и мнимую части коэффициентов n_p и n_{-p} , которые являются комплексными числами:

$$C_p = \Re \{n_p + n_{-p}\}; \quad S_p = i n_p - i n_{-p} = -\Im \{n_p - n_{-p}\}; \quad n_p^* = n_{-p}. \quad (2.31b)$$

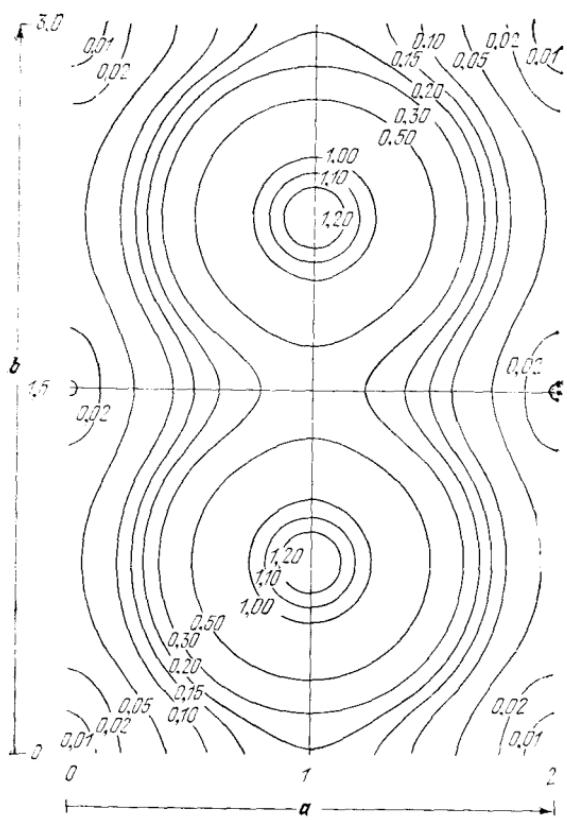


Рис. 2.17.

переписать так:

$$n(\rho) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \rho), \quad (2.34)$$

где $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$ есть произвольный вектор обратной решетки. Величины h, k, l являются целыми числами, как следует из определения вектора \mathbf{G} .

Набор величин $n_{\mathbf{G}}$ полностью описывает распределение электронной плотности в кристалле, а также дифракцию рентгеновских лучей. Для того чтобы продемонстрировать эту связь, подставим в (2.17) выражение (2.34):

$$\int dV n(\rho) \exp(-i\rho \cdot \Delta\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \int dV \exp(i\mathbf{G} \cdot \rho) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \rho). \quad (2.35)$$

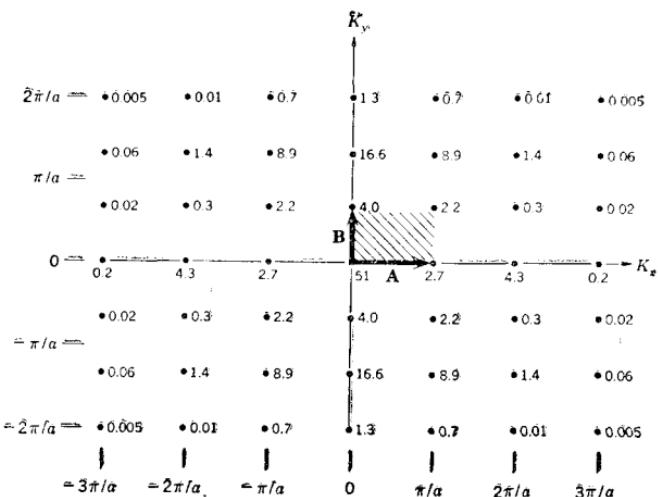
Интеграл равен объему V , если $\Delta\mathbf{k}$ равен вектору обратной решетки \mathbf{G} , и можно показать, что интеграл будет равняться нулю, если $\Delta\mathbf{k}$ не равен вектору обратной решетки. Соотношение (2.35) убеждает нас в том, что величина $n_{\mathbf{G}}$ является мерой величины амплитуды дифрагированного луча.

На рис. 2.17 и 2.18 приведен пример фурье-анализа периодического распределения в кристалле. На рис. 2.17 показана отдельная прямоугольная примитивная ячейка с осями a и b и базисом, состоящим из двух одинаковых атомов. Контурыми линиями соединены места с одинаковой электронной концентрацией. На рис. 2.18 заштрихована ячейка обратной решетки. Около каждого узла обратной решетки приводится значение $n_{\mathbf{G}}$ для коэффициентов Фурье распределения заряда, показанного на рис. 2.17.

Рис. 2.18 Плотность вероятности можно выразить через ряд Фурье

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}),$$

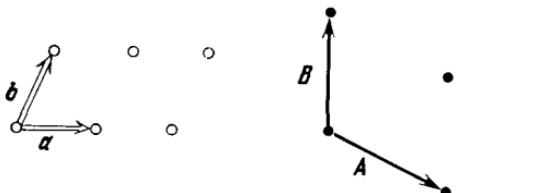
где \mathbf{G} — векторы обратной решетки. На рисунке приводятся значения $|n_{\mathbf{G}}| \cdot 10^3$ в узлах обратной решетки, расположенных вблизи начала фурье-пространства, для распределения заряда, показанного на рис. 2.17. В действительности существует бесконечное число узлов обратной решетки. Обратите внимание на то, как быстро уменьшаются коэффициенты Фурье по мере удаления от $\mathbf{G} = 0$. Это характерное уменьшение коэффициентов затрудняет обнаружение дифрагированных рентгеновских лучей при больших значениях G . Распределение заряда было взято в виде гауссова распределения для упрощения вычислений. Распределение вокруг атома водорода не является гауссовым, а отличается от последнего множителем $e^{-\lambda r}$, где λ — константа (Y Tsang.)



Пример. Двухмерная обратная решетка. Рассмотрим некоторую двухмерную решетку (рис. 2.19), имеющую основные векторы $a = 2\hat{x}$, $b = \hat{x} + 2\hat{y}$. Найдем основные векторы обратной решетки.

Для того чтобы при решении этой двухмерной задачи мы смогли воспользоваться нашими определениями для трехмерных решеток, предположим, что вектор c параллелен оси z ; в этом случае плоскость, в которой будут лежать векторы обратной решетки A и B , совпадает с плоскостью, в которой расположены векторы a и b . Положим $c = \hat{z}$. Тогда

$$c \times a = \hat{z} \times (2\hat{x}) = 2\hat{y}; \quad b \times c = \hat{x} \times \hat{z} + 2\hat{y} \times \hat{z} = -\hat{y} + 2\hat{x}; \quad a \cdot b \times c = 4.$$



Кристаллическая решетка

Обратная решетка

Рис. 2.19. Двухмерная обратная решетка. Векторы A и B перпендикулярны к системам плоскостей (в проекции на плоскость чертежа — к линиям) в кристаллической решетке, а именно: A и B перпендикулярны к системам плоскостей, которые проектируются на плоскость чертежа в виде линий, параллельных векторам b и a соответственно. Произвольный вектор, соединяющий узлы обратной решетки, перпендикулярен к некоторой плоскости в кристаллической решетке.

Подставив эти результаты в (2.28), получим:

$$\mathbf{A} = \pi \hat{x} - \frac{1}{2} \pi \hat{y}, \quad \mathbf{B} = \pi \hat{y}.$$

что схематически изображено на рис. 2.19.

Построение Эвальда. Имеются два условия дифракции: первое — условие для частоты, второе — условие для волнового вектора. Объединение этих двух условий приводит к наиболее удачному геометрическому выражению условия дифракции. Обозначим через \mathbf{k} и ω , соответственно, волновой вектор и частоту падающего луча, а через \mathbf{k}' и ω' — аналогичные величины для рассеянного луча. Тогда:

а) Рассеяние происходит упругим образом, так что энергия кванта рентгеновского излучения не меняется:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega. \quad (2.36)$$

А поскольку дисперсионные соотношения для электромагнитных волн в вакууме имеют вид $\omega' = ck'$ и $\omega = ck$, то

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k}. \quad (2.37)$$

б) Условие дифракции есть $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$, или, используя (2.14), это условие можно записать так:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}. \quad (2.38)$$

В действительности (2.38) представляет собой правило отбора для волнового вектора рассеянной волны¹⁾.

¹⁾ Правило отбора $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ можно рассматривать как одну из форм закона сохранения импульса в кристалле. В свободном пространстве импульс фотона, имеющего энергию $\hbar\omega$, равен $\hbar\omega/c$, или $\hbar\mathbf{k}$. Пусть плоская волна $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ в свободном пространстве модулируется после входа в кристалл периодическим распределением электронного заряда или локальным показателем преломления, так что в кристалле

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rightarrow e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}},$$

где $C_{\mathbf{G}}$ — константы, зависящие от распределения электронной плотности. Мы видим, что плоская волна в кристалле по сравнению со свободным пространством будет содержать добавочные компоненты волнового вектора $\mathbf{k} + \mathbf{G}$. Эти компоненты образуют дифрагированные волны. Отдельная дифрагированная волна ведет себя так, как если бы она была фотоном с импульсом $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{G})$.

Условие сохранения общего импульса системы выполняется, если кристалл затем испытывает отдачу с импульсом $-\hbar\mathbf{G}$, как показано на рис. 2.20а. Отдача кристалла слишком мала, чтобы ее можно было обнаружить, хотя аналогичные процессы отдачи были зарегистрированы для атомов и для ядер. Скорость отдачи кристалла, имеющего массу 1 г, для отражения с вектором обратной решетки длиной $1 \cdot 10^{-8}$ см равна

$$v = \hbar G/M \approx 10^{-19} \text{ см/сек.}$$

Эта величина является слишком малой для того, чтобы быть зарегистрированной.

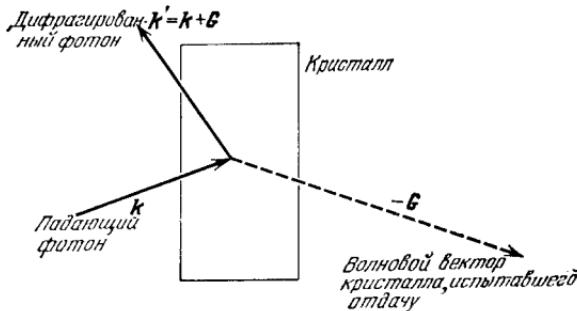


Рис. 2.20а. При отражении, которое подчиняется условию $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$, кристаллический образец испытывает отдачу с импульсом $-\hbar\mathbf{G}$; импульс $\hbar\mathbf{k}' - \hbar\mathbf{G}$ системы «образец + фотон» после отражения равняется общему импульсу системы в начальном состоянии, при котором кристалл находится в покое. Импульс падающего фотона равен $\hbar\mathbf{k}$, где $k = \omega/c$

Возведем обе части соотношения (2.38) в квадрат и получим:

$$k'^2 = (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + \mathbf{G}^2, \quad (2.39)$$

или, поскольку с учетом (2.37) $k'^2 = k^2$,

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + \mathbf{G}^2 = 0. \quad (2.40)$$

Мы постоянно будем встречаться с соотношением (2.40) при рассмотрении процессов распространения волн в периодических решетках. Можно видеть, что соотношение (2.40) эквивалентно

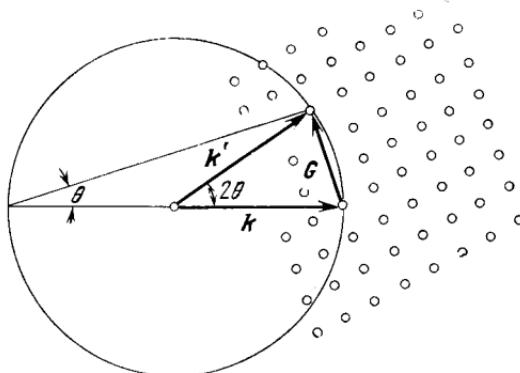


Рис. 2.20б. Точки в правой части рисунка — это узлы обратной решетки кристалла. Направление вектора \mathbf{k} совпадает с направлением падающего на кристалл рентгеновского луча. Вектор \mathbf{k} заканчивается на произвольном узле обратной решетки. На рисунке показана сфера радиуса $k = 2\pi/\lambda$ с центром в начале вектора \mathbf{k} . Дифрагированный луч образуется, если эта сфера пересечет какой-нибудь другой узел обратной решетки. Сфера, показанная на рисунке, пересекает узел, связанный с концом вектора \mathbf{k} вектором обратной решетки \mathbf{G} . Дифрагированный луч распространяется в направлении вектора $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. Это построение называется построением Эвальда.

закону Брэгга $2d \sin \theta = n\lambda$, и по этой причине принято ссыльаться на него как на закон Брэгга. Здесь мы не доказываем эквивалентность этих двух соотношений, и в дальнейшем мы всегда будем пользоваться условием дифракции в форме соотношения (2.40). Это соотношение используется в дальнейшем изложении при построении зон Бриллюэна.

В фурье-пространстве правила отбора, выражаемые соотношениями (2.37) и (2.38), имеют геометрическую интерпретацию, иллюстрируемую рисунком 2.20б. Заметим, что длина вектора \mathbf{k}' будет равна длине вектора \mathbf{k} , если \mathbf{k}' ограничен где-нибудь на сферической поверхности радиусом k . Кроме того, если оба вектора, \mathbf{k} и \mathbf{k}' , заканчиваются на узлах обратной решетки, то они должны быть связаны с вектором обратной решетки, откуда следует, что $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. Построение, выполненное на рис. 2.20б, известно как *построение Эвальда* и широко используется в рентгеноструктурном анализе и нейтрон-дифракционных исследованиях. В следующем разделе описано построение Бриллюэна, которое часто используется для описания электронных состояний в твердых телах и, хотя довольно редко используется в рентгеноструктурном анализе, тем не менее дает ясную картину условий дифракции.

ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Зона Бриллюэна представляет собой ячейку Вигнера — Зейтца в обратной решетке. (Ячейка Вигнера — Зейтца прямой решетки показана на рис. 1.8.) Определенная таким образом зона Бриллюэна является наглядной геометрической интерпретацией условия дифракции $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0$. Сначала удобно в это условие подставить $-\mathbf{G}$ вместо \mathbf{G} , чтобы записать условие дифракции в форме

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2. \quad (2.41)$$

Эта подстановка не меняет существо условия дифракции, поскольку, если \mathbf{G} — вектор обратной решетки, то и $-\mathbf{G}$ также является вектором обратной решетки. Перепишем (2.41) следующим образом:

$$\mathbf{k} \cdot (1/2\mathbf{G}) = (1/2G)^2. \quad (2.42)$$

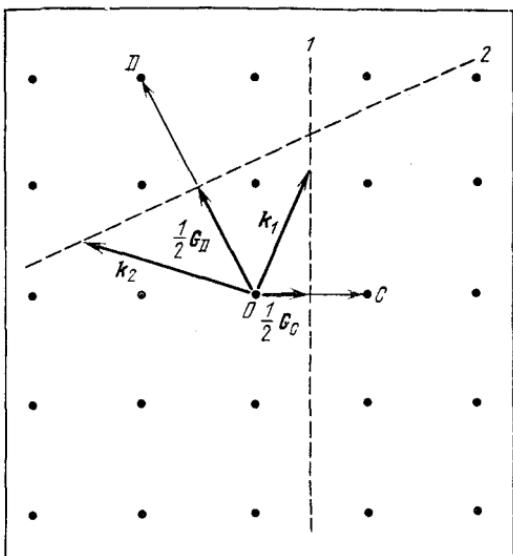
Построим плоскость, перпендикулярную к вектору \mathbf{G} и проходящую через его середину; тогда (рис. 2.21) произвольный вектор \mathbf{k} , проведенный до этой плоскости из точки, выбранной за начало координат, будет удовлетворять условию дифракции. Построенная таким образом плоскость образует часть границы зоны Бриллюэна.

Вектор обратной решетки имеет определенную длину и определенное направление относительно кристаллографических осей \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} рассматриваемого кристаллического образца. Рентгенов-

Рис. 2.21 Узлы обратной решетки в окрестности точки O , выбранной за начало координат. Вектор обратной решетки \mathbf{G}_C связывает между собой два узла обратной решетки — O и C , а вектор \mathbf{G}_D — узлы O и D . Плоскости I и 2 проведены таким образом, что они перпендикулярны соответственно к векторам \mathbf{G}_C и \mathbf{G}_D и делят их пополам. Произвольные векторы, проведенные из начала координат и оканчивающиеся на плоскостях I и 2 , например векторы \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , будут удовлетворять условиям дифракции

$$\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{G}_C/2) = (\mathbf{G}_C/2)^2,$$

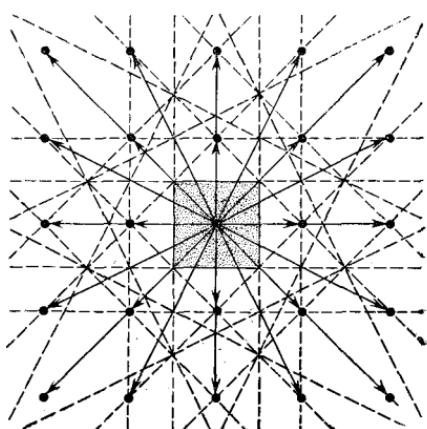
$$\mathbf{k}_2 \cdot (\mathbf{G}_D/2) = (\mathbf{G}_D/2)^2.$$



ский луч, падающий на кристалл, будет дифрагировать, если его волновой вектор имеет величину и направление, удовлетворяющие соотношению (2.42), и дифрагированный луч будет распространяться в направлении вектора $\mathbf{k} + \mathbf{G}$.

Набор плоскостей, которые, будучи перпендикулярны к различным векторам обратной решетки, делят их пополам, играет особо важную роль в теории распространения волн в кристаллах, поскольку волна с волновым вектором, проведенным из начала координат и оканчивающимся на какой-либо из этих плоскостей, будет удовлетворять условиям дифракции. Эти плоскости делят фурье-пространство кристалла на неравные части,

Рис. 2.22. Квадратная обратная решетка. Тонкими сплошными линиями показаны векторы обратной решетки. Пунктирные линии перпендикулярны к этим векторам и делят их пополам. Квадрат, расположенный в центре рисунка, имеет наименьшую площадь из всех квадратов, расположенных в окрестности начала координат, и полностью замкнут пунктирными линиями. Этот квадрат является примитивной ячейкой Вигнера — Зейтца в обратной решетке.



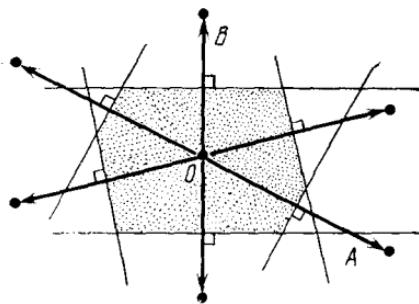


Рис. 2.23. Построение первой зоны Бриллюэна для двухмерной косоугольной решетки Кристаллическая решетка имеет вид, показанный на рис. 2.19 Вначале проводим векторы, соединяющие точку O с ближайшими узлами обратной решетки. Затем проводим линии, перпендикулярные к этим векторам и делящие их пополам. Получаемый при этом многоугольник с наименьшей площадью является первой зоной Бриллюэна

как показано для двухмерного случая на рис. 2.22 есть примитивная ячейка обратной решетки; видно, что этот квадрат был построен по правилам построения примитивной ячейки Вигнера — Зейтца, изложенным в гл. 1, за исключением того, что там эта ячейка была построена в реальном пространстве, а здесь — в фурье-пространстве.

Центральная ячейка обратной решетки играет особо важную роль в теории твердого тела, и мы называем ее первой зоной Бриллюэна. *Первая зона Бриллюэна является зоной с наименьшим объемом; она полностью ограничена плоскостями, которые делят пополам перпендикулярные к ним векторы обратной*

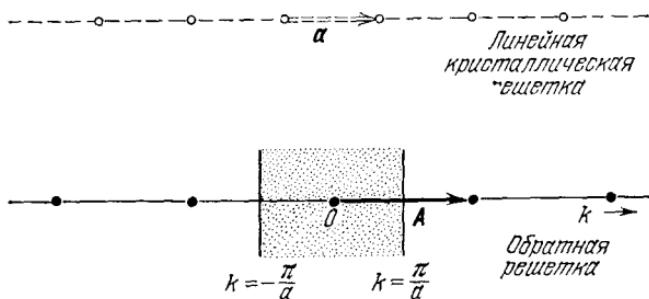


Рис. 2.24. Одномерные кристаллическая и обратная решетки. Базисным вектором обратной решетки является вектор \mathbf{A} длиной $2\pi/a$. Кратчайшими векторами обратной решетки, проведенными из начала координат, являются векторы \mathbf{A} и $-\mathbf{A}$. Линии, перпендикулярные к этим векторам и делящие их пополам, — границы первой зоны Бриллюэна. На этих границах $k = \pm\pi/a$.

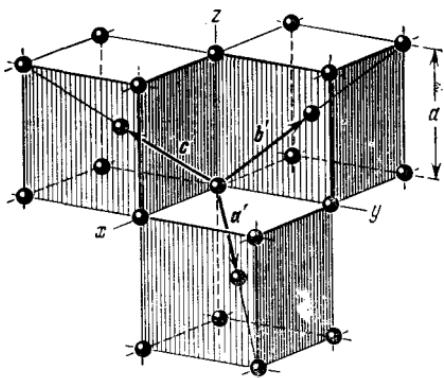


Рис. 2.25. Примитивные базисные векторы ОЦК решетки.

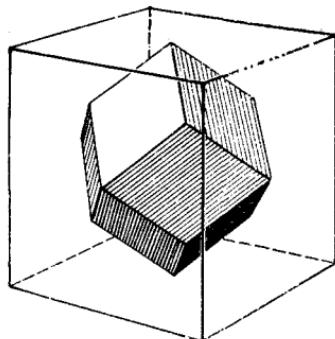


Рис. 2.26. Первая зона Бриллюэна ОЦК решетки, имеющая форму правильного ромбододекаэдра.

решетки, проведенные из начала координат. Первая зона Бриллюэна для двухмерной косоугольной решетки показана на рис. 2.23, а для линейной одномерной решетки — на рис. 2.24. Границами зоны линейной решетки являются значения $k = \pm\pi/a$, где a — модуль вектора примитивной трансляции кристаллической решетки.

Исторически сложилось так, что зоны Бриллюэна практически не используются в дифракционном рентгеноструктурном анализе, однако в теории электронных энергетических зон в кристаллах (гл. 9 и 10) их применение совершенно необходимо. Особая важность первой зоны становится очевидной в гл. 10. Построение Бриллюэна показывает волновые векторы \mathbf{k} всех падающих лучей, которые могут быть отражены кристаллом посредством брэгговской дифракции.

Обратная решетка простой кубической решетки. Векторы примитивных трансляций простой кубической решетки можно записать следующим образом:

$$\mathbf{a} = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b} = a\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{c} = a\hat{\mathbf{z}}. \quad (2.43)$$

Объем элементарной ячейки равен $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c} = a^3$. Векторы примитивных трансляций обратной решетки находятся с помощью соотношений (2.28):

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{B} = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{C} = \frac{2\pi}{a} \hat{\mathbf{z}}. \quad (2.44)$$

Таким образом, обратная решетка сама является простой кубической решеткой, но с постоянной решетки, равной $2\pi/a$.

Первая зона Бриллюэна будет ограничена плоскостями, перпендикулярными к следующим шести векторам:

$$\pm \frac{1}{2} \mathbf{A} = \pm \frac{\pi}{a} \hat{\mathbf{x}}, \quad \pm \frac{1}{2} \mathbf{B} = \pm \frac{\pi}{a} \hat{\mathbf{y}}, \quad \pm \frac{1}{2} \mathbf{C} = \pm \frac{\pi}{a} \hat{\mathbf{z}}. \quad (2.45)$$

Эти шесть плоскостей являются гранями куба с ребром $2\pi/a$ и объемом $(2\pi/a)^3$; этот куб и будет первой зоной Бриллюэна простой кубической кристаллической решетки.

Обратная решетка ОЦК решетки. Векторами примитивных трансляций ОЦК решетки (они показаны на рис. 2.25) являются

$$\begin{aligned}\mathbf{a}' &= \frac{1}{2} a (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}), \\ \mathbf{b}' &= \frac{1}{2} a (-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \\ \mathbf{c}' &= \frac{1}{2} a (\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}),\end{aligned}\quad (2.46)$$

где a — сторона обычного элементарного куба, $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$ — ортогональные единичные векторы, параллельные ребрам куба. Объем примитивной элементарной ячейки равен

$$V = |\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b}' \times \mathbf{c}'| = \frac{1}{2} a^3. \quad (2.47)$$

Используя определение векторов примитивных трансляций $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ обратной решетки (2.28) и соотношения (2.46) и (2.47), получаем:

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{a} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}), \quad \mathbf{B} = \frac{2\pi}{a} (\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{C} = \frac{2\pi}{a} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}). \quad (2.48)$$

Сравнивая с рис. 1.18, можно видеть, что эти векторы являются векторами примитивных трансляций ГЦК решетки. Таким образом, *ГЦК решетка является обратной для ОЦК решетки*.

Если h, k, l — целые числа, то произвольный вектор обратной решетки можно записать так:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} = \frac{2\pi}{a} [(h+l)\hat{\mathbf{x}} + (h+k)\hat{\mathbf{y}} + (k+l)\hat{\mathbf{z}}]. \quad (2.49)$$

Кратчайшими отличными от нуля \mathbf{G} -векторами обратной решетки являются следующие двенадцать векторов:

$$\frac{2\pi}{a} (\pm \hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}}), \quad \frac{2\pi}{a} (\pm \hat{\mathbf{y}} \pm \hat{\mathbf{z}}), \quad \frac{2\pi}{a} (\pm \hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{z}}). \quad (2.50)$$

Знаки следует выбирать независимо для каждого вектора.

В качестве примитивной ячейки обратной решетки можно выбрать параллелепипед с ребрами $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$, определяемыми соотношениями (2.48). Объем такой примитивной ячейки равен $|\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C}| = 2(2\pi/a)^3$. Примитивный параллелепипед содержит один узел обратной решетки, так как каждый из восьми узлов в его вершинах является общим для восьми соседних параллелепипедов, и, таким образом, на каждый параллелепипед приходится одна восьмая часть от каждого из восьми узлов. Однако в физике твердого тела принято выбирать примитивную ячейку

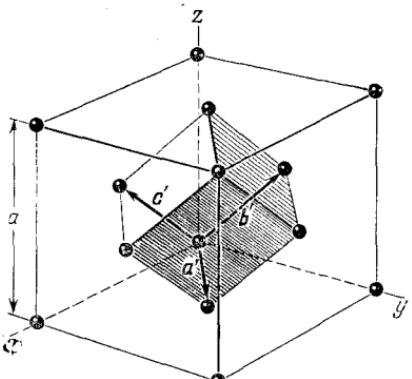


Рис. 2.27. Примитивные базисные векторы ГЦК решетки

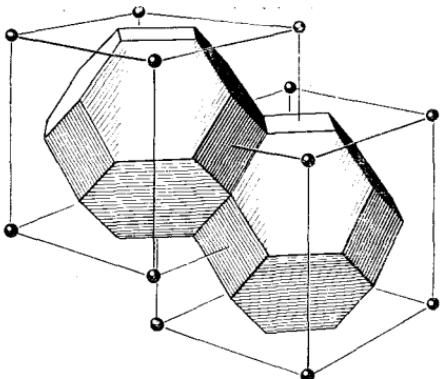


Рис. 2.28. Зоны Бриллюэна ГЦК решетки. Изображены ячейки в обратном пространстве. Видно, что обратная решетка является объемноцентрированной кубической решеткой.

обратной решетки в виде ячейки наименьшего объема, каждая грань которой проходит через середину соответствующего вектора \mathbf{G} , имеющего минимальную длину, перпендикулярно к нему. Каждая из этих (новых) ячеек содержит один узел решетки, который расположен в центре ячейки. Указанная ячейка представляет собой ячейку Вигнера — Зейтца для обратной решетки, и она является первой зоной Бриллюэна ОЦК решетки.

Границы этой зоны перпендикулярны к двенадцати векторам, определяемым выражениями (2.50), и проходят через их середины. Зона имеет вид правильного двенадцатигранника — ромбододекаэдра (рис. 2.26). Векторы, проведенные из начала координат к центру каждой из граней, — это половины векторов, определяемых выражениями (2.50), или

$$\frac{\pi}{a} (\pm \hat{x} \pm \hat{y}), \quad \frac{\pi}{a} (\pm \hat{y} \pm \hat{z}), \quad \frac{\pi}{a} (\pm \hat{x} \pm \hat{z}). \quad (2.51)$$

Поскольку выбор знаков независим, общее число векторов — двенадцать.

Обратная решетка ГЦК решетки. Векторы примитивных трансляций ГЦК решетки, показанные на рис. 2.27, равны

$$\mathbf{a}' = \frac{1}{2} a (\hat{x} + \hat{y}), \quad \mathbf{b}' = \frac{1}{2} a (\hat{y} + \hat{z}), \quad \mathbf{c}' = \frac{1}{2} a (\hat{x} + \hat{z}). \quad (2.52)$$

Эти векторы параллельны векторам $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ (2.48). Объем примитивной элементарной ячейки

$$V = |\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b}' \times \mathbf{c}'| = \frac{1}{4} a^3.$$

По определению (2.28) векторы примитивных трансляций \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} обратной решетки для ГЦК решетки таковы:

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &= \frac{2\pi}{a} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}), \\ \mathbf{B} &= \frac{2\pi}{a} (-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \\ \mathbf{C} &= \frac{2\pi}{a} (\hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}).\end{aligned}\quad (2.53)$$

Это векторы примитивных трансляций ОЦК решетки. Следовательно, ОЦК решетка является обратной для ГЦК решетки. Объем примитивной элементарной ячейки обратной решетки равен $|\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C}| = 4(2\pi/a)^3$.

Для векторов обратной решетки получаем следующее общее выражение:

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a} [(h - k + l) \hat{\mathbf{x}} + (h + k - l) \hat{\mathbf{y}} + (-h + k + l) \hat{\mathbf{z}}], \quad (2.54)$$

где h, k, l — произвольные целые числа. Кратчайших отличных от нуля векторов \mathbf{G} — восемь:

$$\frac{2\pi}{a} (\pm \hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}} \pm \hat{\mathbf{z}}). \quad (2.55)$$

Примитивная ячейка обратной решетки почти полностью ограничивается восемью плоскостями, перпендикулярными к указанным векторам и проходящими через их середины. Однако вершины такого октаэдра оказываются срезанными плоскостями, которые перпендикулярны к другим шести векторам обратной решетки¹⁾

$$\frac{2\pi}{a} (\pm 2\hat{\mathbf{x}}), \quad \frac{2\pi}{a} (\pm 2\hat{\mathbf{y}}), \quad \frac{2\pi}{a} (\pm 2\hat{\mathbf{z}}) \quad (2.56)$$

и делят эти векторы пополам. Таким образом, примитивная ячейка является ближайшей к началу координат ячейкой с наименьшим объемом и представляет собой усеченный октаэдр, показанный на рис. 2.28. Это и есть первая зона Бриллюэна ГЦК решетки.

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР БАЗИСА

Уравнения (2.22) определяют все возможные отражения для данной кристаллической решетки. Эти отражения можно описать с помощью узлов обратной решетки, задаваемых векторами обратной решетки $\mathbf{G}(hkl) = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$, и обозначить отражения как (hkl) . Интенсивности различных отражений зависят от

¹⁾ Заметим, что вектор $\frac{2\pi}{a} \cdot 2\hat{\mathbf{x}}$ является вектором обратной решетки, так как он равен $\mathbf{A} + \mathbf{C}$.

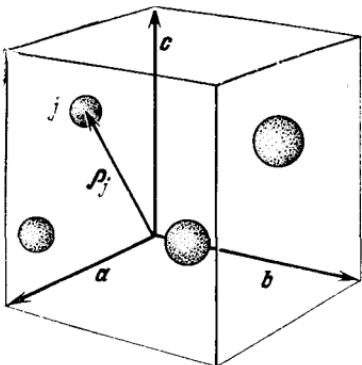


Рис. 2.29. Положение j -го атома в элементарной ячейке задано вектором $\rho_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}$, где x_j, y_j, z_j — константы.

состава элементарной ячейки, т. е. от числа и расположения атомов в ячейке и от распределения их электронной плотности. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Допустим, что каждая ячейка состоит из s атомов и положение ядра j -го атома ячейки (рис. 2.29) определяется вектором

$$\rho_j = x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}, \quad (2.57a)$$

который проведен из узла решетки

$$\rho_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}.$$

Этот узел жестко связан с рассматриваемой ячейкой, так что последнюю можно обозначить mnp . Выберем начало координат в узле

$$\rho_{000} = 0.$$

Относительно этого начала координат положение j -го атома в ячейке mnp определяется вектором

$$\rho_j + \rho_{mnp}.$$

Как известно, электроны в атоме не концентрируются вблизи ядра, а располагаются в его окрестности. Распределение электронов в кристалле можно описать с помощью суперпозиции функций электронной плотности c_j , каждая из которых связана с отдельным атомом. Так, функция

$$c_j(\rho - \rho_j - \rho_{mnp}) \quad (2.57b)$$

определяет концентрацию электронов в точке ρ вблизи j -го атома ячейки mnp . Таким образом, полная электронная плотность $n(\rho)$ в кристалле может быть записана в виде суммы

$$n(\rho) = \sum_{mnp} \sum_{j=1}^s c_j(\rho - \rho_j - \rho_{mnp}), \quad (2.57b)$$

где первое суммирование ($j = 1, \dots, s$) производится по всем атомам базиса, а второе — по всем узлам решетки, число которых, определенное выше, равно M^3 . Выражение (2.57b) для

$n(\rho)$ не является однозначным, если распределения зарядов различных ионов перекрываются: в этом случае мы не всегда можем определить долю заряда, связанную с каждым атомом, но это не является существенным затруднением.

В соответствии с (2.17) общую амплитуду рассеяния в кристалле для вектора рассеяния Δk можно записать так:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\Delta k} &= \int dV n(\rho) \exp(-i\rho \cdot \Delta k) = \\ &= \sum_{mnp} \sum_j \int dV c_j(\rho - \rho_i - \rho_{mnp}) \exp(-i\rho \cdot \Delta k). \end{aligned} \quad (2.58a)$$

Вклад в \mathcal{A} единичного члена $c_j(\rho - \rho_i - \rho_{mnp})$ в выражении (2.58a) равен

$$\begin{aligned} \int dV c_j(\rho - \rho_i - \rho_{mnp}) \exp(-i\rho \cdot \Delta k) &= \\ &= \int dV c_j(\rho') \exp(-i\rho' \cdot \Delta k) \exp[-i(\rho_i + \rho_{mnp}) \cdot \Delta k] = \\ &= f_j \exp[-i(\rho_i + \rho_{mnp}) \cdot \Delta k]. \end{aligned} \quad (2.58b)$$

При записи выражения (2.58b) мы сделали подстановку

$$\rho' \equiv \rho - \rho_i - \rho_{mnp}$$

и ввели величину

$$f_j = \int dV c_j(\rho') \exp(-i\rho' \cdot \Delta k),$$

(2.59a)

которая называется *атомным фактором рассеяния* или *формфактором* (рассмотрению этой величины посвящен следующий раздел).

Выражение для амплитуды рассеяния можно теперь записать так:

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\Delta k} &= \sum_{mnp} \sum_j f_j \exp[-i(\rho_i + \rho_{mnp}) \cdot \Delta k] = \\ &= \left(\sum_{mnp} \exp(-i\rho_{mnp} \cdot \Delta k) \right) \left(\sum_j f_j \exp(-i\rho_j \cdot \Delta k) \right) \end{aligned}$$

или

$$\mathcal{A}_a = M^3 \mathcal{S}_a. \quad (2.59b)$$

При записи последнего выражения мы использовали полученный выше результат [см. формулу (2.21)], что

$$\sum_{mnp} \exp(-i\rho_{mnp} \cdot \Delta k)$$

не равно нулю только тогда, когда Δk равен вектору обратной

решетки. Сумма

$$\mathcal{S}_G = \sum_j f_j \exp(-i\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{G}) \quad (2.59b)$$

называется *структурным фактором базиса*.

Мы называем некоторое произвольное отражение отражением (hkl) , когда вектор обратной решетки равен $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$. Для этого отражения, используя выражение (2.57a) для \mathbf{p}_j , имеем:

$$\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{G} = (x_j \mathbf{a} + y_j \mathbf{b} + z_j \mathbf{c}) \cdot (h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}) = 2\pi(x_j h + y_j k + z_j l), \quad (2.60)$$

так что структурный фактор для указанного отражения можно записать так:

$$\mathcal{S}(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)]. \quad (2.61)$$

Структурный фактор не обязательно должен быть вещественной величиной; в значение интенсивности рассеянной волны входит $\mathcal{S}^* \mathcal{S}$, где \mathcal{S}^* — величина, комплексно сопряженная \mathcal{S} . Нас прежде всего интересуют нулевые значения величины \mathcal{S} : при нуле \mathcal{S} интенсивность отражения, определяемого вектором \mathbf{G} и разрешенного пространственной решеткой, равна нулю. Структурный фактор может уничтожать некоторые отражения, которые разрешены пространственной решеткой, и эти недостающие отражения помогают нам в определении структуры.

Структурный фактор ОЦК решетки. Базис ОЦК решетки состоит из двух одинаковых атомов. Их координаты в обычной элементарной кубической ячейке равны 000 и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, т. е. для одного из атомов $x_1 = y_1 = z_1 = 0$, а для другого $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$. Тогда (2.61) принимает вид

$$\mathcal{S}(hkl) = f \{1 + \exp[-i\pi(h + k + l)]\}, \quad (2.62)$$

где f — рассеивающая способность отдельного атома. Величина \mathcal{S} равна нулю в тех случаях, когда значение экспоненты равно -1 , т. е. во всех тех случаях, когда ее показатель есть нечетное число, помноженное на $-i\pi$. Тогда имеем:

$\mathcal{S} = 0$, если сумма $h + k + l$ равна нечетному целому числу;
 $\mathcal{S} = 2f$, если эта сумма равна четному целому числу.

В дифракционной картине металлического натрия, имеющего ОЦК решетку, отсутствуют отражения, обусловленные плоскостями (100) , (300) , (111) , (221) , однако отражения, определяемые плоскостями (200) , (110) и (222) , будут присутствовать; указанные индексы плоскостей (hkl) соответствуют кубической ячейке.

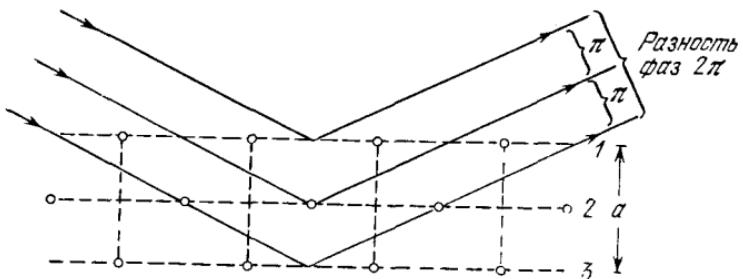


Рис. 2.30. Схема, поясняющая отсутствие отражения (100) на дифракционной картине для ОЦК решетки. 1, 2, 3 — рассеивающие атомные плоскости. Разность фаз для лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, равна π , так что амплитуда отражения от двух соседних плоскостей равна $1 + e^{-i\pi} = 1 - 1 = 0$.

Каков же физический смысл того, что в дифракционной картине для ОЦК решетки отсутствует отражение (100)? Отражение (100) обычно имеется тогда, когда лучи, отраженные от первой и третьей плоскостей на рис. 2.30, имеют разность фаз 2π . Эти плоскости ограничивают элементарный куб. В объемно-центрированной кубической решетке имеется дополнительная промежуточная атомная плоскость, обозначенная на рисунке цифрой 2, рассеивающая способность которой такая же, как и у плоскостей 1 и 3. Но так как эта плоскость расположена посередине между ними, отраженный от нее луч сдвинут по фазе относительно луча, отраженного первой плоскостью, на π радианов, вследствие чего отражение от нее гасит отражение от первой плоскости. Гашение отражения (100) в ОЦК решетке происходит потому, что плоскости (100) состоят из одинаковых атомов. В структуре CsCl (рис. 1.26) такого гашения не будет: плоскости ионов Cs и Cl чередуются, но рассеивающая способность ионов Cs значительно больше рассеивающей способности ионов Cl, так как Cs^+ имеет 54 электрона, а Cl^- — только 18.

Структурный фактор ГЦК решетки. Базис ГЦК решетки состоит из четырех одинаковых атомов. Их координаты в обычной элементарной кубической ячейке: $000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Тогда (2.61) принимает вид

$$\mathcal{S}(hkl) = f \{ 1 + \exp[-i\pi(k+l)] + \exp[-i\pi(h+l)] + \exp[-i\pi(h+k)] \}. \quad (2.63)$$

Если все индексы — четные целые числа, то $\mathcal{S} = 4f$; то же самое получается, если все индексы нечетные. Однако если только один из индексов четный, то в показателе двух экспонент будет произведение нечетного числа на $-i\pi$ и \mathcal{S} будет равно нулю. Точно так же, если только одно из целых чисел будет нечетным, то по той же причине \mathcal{S} будет равно нулю. Таким

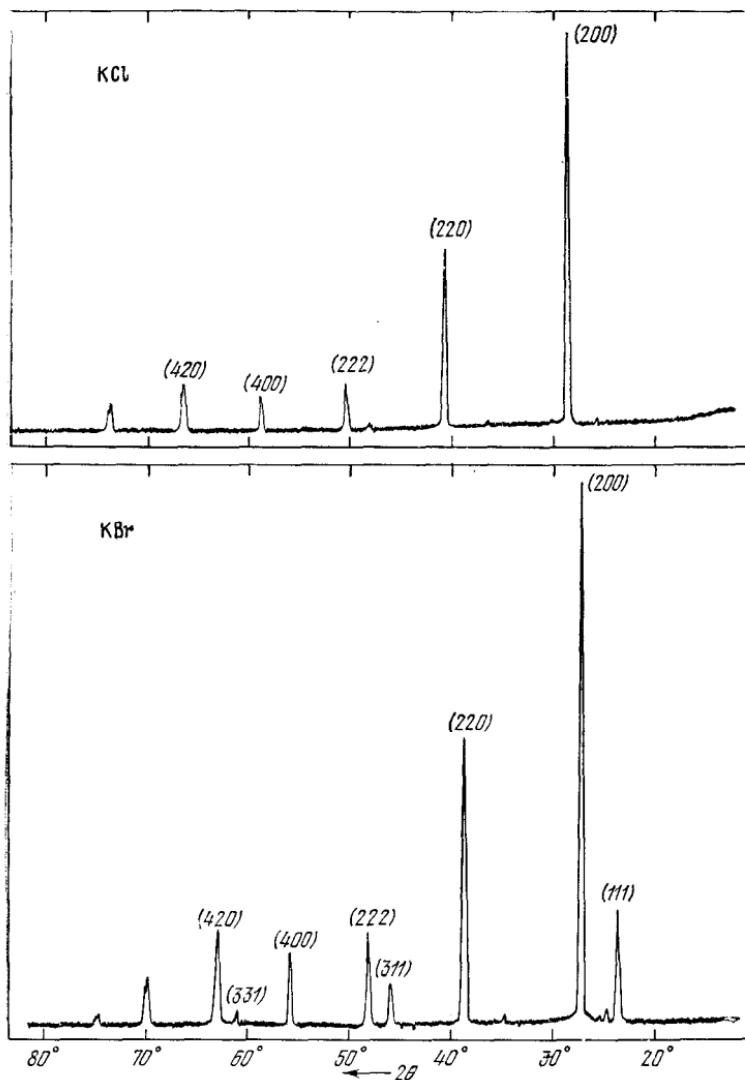


Рис. 2.31. Сравнение интенсивностей отражений при дифракции рентгеновских лучей на порошках KCl и KBr. В KCl ионы K^+ и Cl^- имеют одинаковое число электронов. Амплитуды рассеяния для этих ионов $f(K^+)$ и $f(Cl^-)$ почти равны, так что дифракционная картина для KCl имеет тот же вид, что и дифракционная картина для одноатомной простой кубической решетки с постоянной решетки $a/2$. Индексы отражений при дифракции на кубической решетке с постоянной решетки a являются только четными целыми числами. В KBr форм-факторы K^+ и Br^- отличны, и в дифракционной картине присутствуют все отражения, присущие ГЦК решетке. (Robert van Nordstrand.)

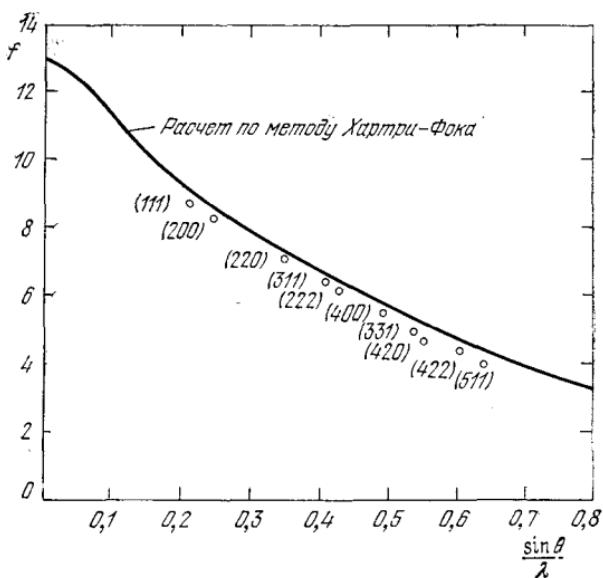


Рис. 2.32. Абсолютные экспериментальные атомные факторы рассеяния для металлического алюминия. Помечено каждое наблюдавшееся отражение. Падающим излучением являлось излучение $Mo K\alpha$ с $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$. Видно, что индексы в обозначениях отражений либо только четные, либо только нечетные, а это как раз то, что мы ожидаем для ГЦК кристалла в соответствии с (2.63).

образом, в ГЦК решетке не могут иметь место отражения от плоскостей, для которых часть индексов — четные числа, а часть — нечетные.

На рис. 2.31 приведена прекрасная иллюстрация этого: и KCl , и KBr обладают гранецентрированной кубической решеткой, однако решетка KCl аналогична простой кубической решетке, потому что ионы K^+ и Cl^- имеют одинаковое число электронов. На рис. 2.32 приведены разрешенные отражения для алюминия, имеющего ГЦК решетку.

АТОМНЫЙ ФАКТОР РАССЕЯНИЯ, ИЛИ ФОРМ-ФАКТОР

В выражение (2.61) для геометрического структурного фактора входит величина f_j , которая, как мы определили, является мерой рассеивающей способности j -го атома элементарной ячейки. Чем же определяется f_j ? При рассеянии рентгеновских лучей основную роль играют электроны атомов, так как масса ядра слишком велика, чтобы «почувствовать» рентгеновский квант.

Величина f зависит от числа и распределения электронов атома, а также от длины волны и угла рассеяния излучения. Эти множители появляются вследствие интерференционных эф-

фектов, обусловленных конечным размером атомов. Произведем расчет фактора рассеяния в рамках классических представлений.

Излучение, рассеянное единичным атомом, должно учесть интерференционные эффекты внутри атома. Выше [см. формулу (2.59а)] мы определили функцию

$$f_G = \int dV c(r) e^{-ir \cdot G}, \quad (2.64)$$

где интегрирование осуществляется в пределах электронной плотности $c(r)$, связанной с единичным атомом. Назовем величину f *атомным фактором рассеяния* или *форм-фактором*. Пусть r образует угол α с G ; тогда $r \cdot G = rG \cos \alpha$. Если распределение электронной плотности обладает сферической симметрией относительно начала координат, то

$$f_G \equiv 2\pi \int r^2 dr d(\cos \alpha) c(r) e^{-iGr \cos \alpha} = 2\pi \int dr r^2 c(r) \frac{e^{iGr} - e^{-iGr}}{iGr},$$

где мы проинтегрировали по $d(\cos \alpha)$ в пределах от -1 до 1 . Таким образом, величина атомного фактора рассеяния определяется выражением:

$$f_G = 4\pi \int dr c(r) r^2 \frac{\sin Gr}{Gr}. \quad (2.65)$$

Если тот же самый электронный заряд был бы сконцентрирован в начале координат, где $r = 0$, то в интеграле выражения (2.65) только произведение $Gr = 0$ должно было бы вносить вклад в подинтегральное выражение. В этом предельном случае $(\sin Gr)/Gr = 1$, и для всех G

$$f_G = 4\pi \int dr c(r) r^2 = Z, \quad (2.66)$$

где Z — число электронов в атоме. Поэтому f_G — это *отношение амплитуды излучения, рассеянного реальным распределением электронов в атоме, к амплитуде излучения, рассеянного одним электроном, расположенным в точке*.

При $\theta = 0$ из аналогичного рассуждения следует, что $G = 0$ и f_G принимает значение, равное Z . Из решения задачи 2.3 также следует, что при очень малых длинах волн интерференционные эффекты сильно уменьшают амплитуду рассеянной волны¹⁾.

¹⁾ Более точными расчетами можно показать, что амплитуда и фаза рассеянного излучения несколько иные для тех внутренних электронов, энергия связи которых близка к энергии квантов рентгеновского излучения. Этот хорошо известный эффект, носящий название «аномальная дисперсия», усложняет исследование, но, тем не менее, при определении структуры твердого тела может оказаться очень полезным.

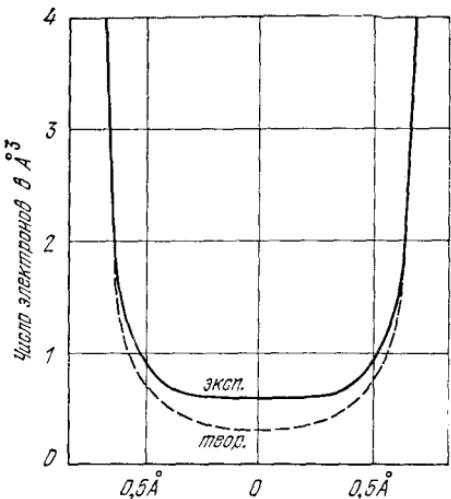


Рис. 2.33. Электронная плотность в окрестности средней точки между двумя ближайшими соседними атомами Si в направлении [111] в кристаллической решетке. Сплошная кривая построена на основе наблюдаемых величин Φ ; пунктирная кривая представляет собой суперпозицию рассчитанных для свободного атома плотностей заряда. Различие этих двух кривых обусловлено, с одной стороны, протяженностью распределений заряда в кристалле, а с другой стороны, избыточной концентрацией заряда в химической связи [10]

Полное распределение электронов в твердом теле очень близко к распределению электронов в соответствующих свободных атомах. Это утверждение не означает, что электроны, наиболее удаленные от ядра, или валентные электроны не перераспределяются при образовании твердого тела; это означает лишь то, что интенсивности отражений рентгеновских лучей хорошо описываются величинами форм-факторов свободных атомов.

Например, Баттерман с сотрудниками [7] (см. также [8]) обнаружил, что интенсивности отраженных при брэгговском рассеянии рентгеновских лучей в металлическом железе, меди и алюминии с точностью до одного процента совпадают с теоретическими значениями интенсивностей, рассчитанных для соответствующих свободных атомов с помощью волновых функций. Результаты, полученные для алюминия, показаны на рис. 2.32.

Было сделано много попыток получить с помощью рентгеновских лучей непосредственное реальное распределение электронов, участвующих в образовании ковалентной химической связи, особенно в кристаллах со структурой алмаза (см. работу Карпентера [9] для алмаза и Гетлихера и др. [10] для кремния). Однако эта задача находится на грани возможностей рентгеновских дифракционных методов. Исследования, проведенные для кремния, дают некоторые указания на то, что посередине между двумя ближайшими соседними атомами электронная плотность заметно выше, чем та, которая рассчитана теоретически по перекрытию волновых функций электронов двух свободных атомов (см. рис. 2.33).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЛИНИЙ ОТРАЖЕНИЯ

«...Я пришел к заключению, что четкость интерференционных линий не должна изменяться, а их интенсивность должна уменьшаться с увеличением угла рассеяния; причем чем выше температура, тем этот процесс должен быть заметнее».

П. Дебай

По мере повышения температуры кристалла интенсивность лучей, испытавших брэгговское отражение, уменьшается, однако угловая ширина линии отражения (дифракционной линии) не изменяется. На рис. 2.34 приведен экспериментальный график температурной зависимости интенсивности линии отражения кристалла меди. Удивительно, что можно получить четкое отражение при дифракции рентгеновских лучей на кристалле, атомы которого совершают неупорядоченные тепловые колебания относительно своих положений равновесия; амплитуда этих колебаний достаточно велика, в результате чего при комнатной температуре мгновенные значения расстояний между ближайшими соседними атомами могут отличаться на 10%. Эвальд рассказывает, что в период, когда еще только готовился знаменитый эксперимент Лауз, Фридриха и Книппинга, было высказано выражение, что мгновенное расположение атомов в кристалле при комнатной температуре сильно отличается от правильного периодического расположения вследствие больших тепловых флуктуаций. Поэтому, рассуждали далее, нельзя ожидать появления явно выраженного дифракционного максимума.

Но четко выраженный дифракционный максимум существует! Важное доказательство необходимости его существования было сделано Дебаем в 1912 г. Рассмотрим выражение (2.19) для амплитуды излучения, рассеянного кристаллом; пусть положение атома в момент времени t задано выражением

$$\rho(t) = \rho_0 + u(t), \quad (2.67)$$

где ρ_0 отвечает равновесному положению атома, а $u(t)$ —

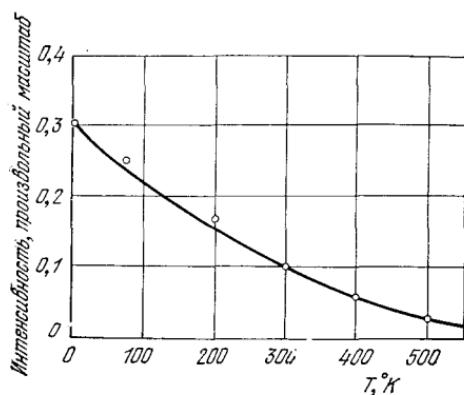


Рис. 2.34. Температурная зависимость интегральной интенсивности рентгеновского излучения $MoK\alpha$, отраженного от плоскостей (800) меди [11].

величина, изменяющаяся во времени. Мы предполагаем, что колебания каждого атома около своего положения равновесия происходят независимо¹⁾). Тогда среднее значение амплитуды рассеянной волны [формула (2.59в)] в направлении дифракционного максимума можно записать так:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \mathcal{A}_0 \langle \exp(-iu \cdot G) \rangle, \quad (2.68)$$

где G — вектор, равный изменению волнового вектора при отражении, и $\langle \dots \rangle$ означает среднее значение при тепловом равновесии. Наличие множителя \mathcal{A}_0 обуславливает то, что все дифракционные линии будут четкими.

Экспоненциальный множитель в (2.68) уменьшает интенсивность. Разложим экспоненциальный множитель в ряд:

$$\langle \exp(-iu \cdot G) \rangle = 1 - i \langle u \cdot G \rangle - \frac{1}{2} \langle (u \cdot G)^2 \rangle + \dots \quad (2.69)$$

Но $\langle u \cdot G \rangle = 0$, так как u соответствует хаотическому тепловому движению, не скоррелированному с направлением G .

Далее,

$$\langle (u \cdot G)^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2. \quad (2.70)$$

Множитель $1/3$ появляется в результате геометрического усреднения по трем направлениям, так как нас интересует только компонента u вдоль направления G . Мы можем ограничиться выражением (2.69) для того, чтобы выяснить физический смысл рассматриваемого явления, но полезно заметить, что функция

$$\exp\left[-\frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2\right] = 1 - \frac{1}{6} \langle u^2 \rangle G^2 + \dots \quad (2.71)$$

для первых двух членов имеет то же самое разложение в ряд, как и (2.69). Для гармонического осциллятора фактически все члены в рядах (2.69) и (2.71), как можно показать, одинаковы. Таким образом, интенсивность рассеянной волны, равная квадрату амплитуды, есть

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{1}{3} \langle u^2 \rangle G^2\right], \quad (2.72)$$

где I_0 — ранее полученная нами интенсивность излучения, рассеянного неподвижной решеткой. Экспоненциальный множитель называется *множителем Дебая — Уоллера*.

¹⁾ Это эйнштейновская модель твердого тела; такая модель не очень хороша при низких температурах, однако хорошо описывает поведение твердого тела при высоких температурах. Для того, что нам требуется сейчас, она приводит к достаточно простым результатам. Расчеты для реальных случаев, учитывающих рассеяние на термических флуктуациях, см. в гл. 20 книги [12].

Здесь $\langle u^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение атома. Среднее значение потенциальной энергии $\langle U \rangle$ классического гармонического осциллятора в трех измерениях при тепловом равновесии равно $\frac{3}{2}k_B T$, откуда

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle = \frac{1}{2} M\omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad (2.73)$$

где C — силовая постоянная, M — масса атома и ω — частота осциллятора. Мы использовали здесь равенство $\omega^2 = C/M$. Таким образом, интенсивность рассеянного излучения равна

$$I(hkl) = I_0 \exp\left[-\frac{k_B T G^2}{M\omega^2}\right], \quad (2.74)$$

где h, k, l — индексы в выражении $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$. Этот классический результат является хорошим приближением при высоких температурах.

Для квантовых осцилляторов $\langle u^2 \rangle$ не равно нулю даже при $T = 0$, вследствие нулевых колебаний. Мы продолжаем использовать модель независимого гармонического осциллятора для характеристики движения (колебания) атома: при температуре абсолютного нуля это движение можно описать через нулевую энергию $\frac{3}{2}\hbar\omega$. Это энергия трехмерного квантового гармонического осциллятора в его основном состоянии, отнесенная к величине классической энергии того же осциллятора, находящегося в покое. Половина энергии осциллятора есть потенциальная энергия, так что выражение (2.73) дает для средней потенциальной энергии в основном состоянии:

$$\langle U \rangle = \frac{1}{2} M\omega^2 \langle u^2 \rangle = \frac{3}{4} \hbar\omega, \quad (2.75)$$

или

$$\langle u^2 \rangle = 3\hbar/2M\omega, \quad (2.76)$$

откуда, используя (2.72), получаем при $T = 0$:

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{\hbar G^2}{2M\omega}\right]. \quad (2.77)$$

Если $G = 10^9$ см⁻¹, $\omega = 10^{14}$ сек⁻¹ и $M = 10^{-22}$ г, то показатель экспоненты равен приблизительно 0,1, так что $I/I_0 \approx 0,9$. В этом случае при абсолютном нуле 90% пучка испытывает упругое рассеяние, а 10% — неупругое рассеяние. Энергия, потеряянная при неупругом рассеянии рентгеновского пучка, переходит к атому, который переходит при этом в возбужденное излучательное состояние.

Из выражения (2.74) и из рис. 2.34 видно, что интенсивность дифракционной линии уменьшается (хотя и не очень резко) с ростом температуры. На отражениях, соответствующих малым

значениям G , это уменьшение менее заметно, чем на отражениях, которым соответствуют большие значения G . Мы рассчитали интенсивность рассеянных пучков при когерентной дифракции или при упругом рассеянии по строго определенным, полученным из условий Брэгга направлениям. Потеря части интенсивности лучей, дифрагированных по этим направлениям, по мере увеличения температуры обусловливается до некоторой степени появлением диффузного фона и вызвана неупругим рассеянием фотонов, которое обсуждается в гл. 5. При неупругом рассеянии кванта рентгеновского излучения создается или уничтожается квант колебаний решетки; при этом изменяется как направление, так и энергия падающего фотона.

При данной температуре множитель Дебая — Уоллера дифракционной линии уменьшается с увеличением величины вектора обратной решетки \mathbf{G} , связанного с отражением. Чем больше $|\mathbf{G}|$, тем слабее будет отражение при высоких температурах. Температурная зависимость интенсивности отраженного излучения для отражений $(h00)$ в алюминии показана на рис. 2.35. Теория, разработанная нами здесь для описания отражения рентгеновских лучей, столь же применима для описания эффекта Мессбауэра (см. гл. 20 книги [12]), который заключается в упругом испускании γ -квантов (γ -лучей) ядрами.

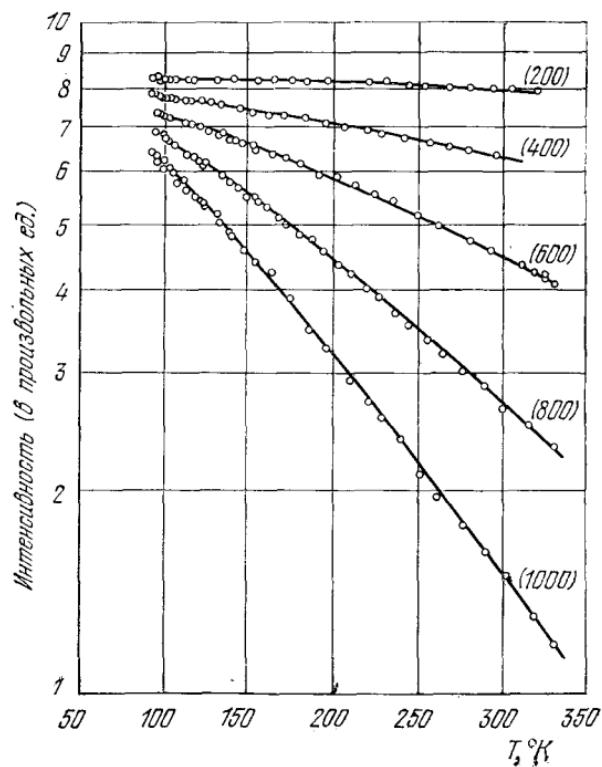


Рис. 2.35. Температурная зависимость интенсивности дифракционных максимумов $(h00)$ для алюминия. Отражения $(h00)$ с нечетными значениями h запрещены в ГЦК структуре [13].

атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки. Теория также применима для случая рассеяния нейтронов.

Рентгеновский луч также может быть поглощен в кристалле посредством неупругих процессов, связанных с фотоионизацией электронов атомов и с комptonовским рассеянием. При фотоэффекте квант рентгеновского излучения поглощается и электрон покидает атом. Эффект Комптона заключается в рассеянии электроном кванта рентгеновского излучения (рентгеновского фотона): фотон теряет энергию и электрон покидает атом. Глубина проникновения рентгеновского пучка (см. [14]) зависит от природы твердого тела и от энергии рентгеновского фотона, но, как правило, составляет примерно 1 см. Дифрагированный пучок при отражении Брэгга обычно будет образовываться на значительно меньшем расстоянии, возможно, на расстоянии от 10^{-5} до 10^{-4} см в идеальном кристалле.

РЕЗЮМЕ

Эта весьма длинная глава имеет большое значение. Будет полезно перечислить основные положения, на которые мы опирались, устанавливая соотношения между кристаллической структурой и относительной интенсивностью максимумов дифракционной картины, обусловленной этой структурой. Предположим, что мы «угадали» структуру. Теперь мы хотим предсказать дифракционную картину, создаваемую предполагаемой структурой, и проверить ее соответствие реально наблюдаемой. Для этого в нашем распоряжении есть наблюдаемая картина, имеющая вид карты в пространстве обратной решетки, что дает нам возможность найти те величины $\Delta\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, для которых обнаруживаются дифрагированные пучки.

Первый шаг. Выберем тройку векторов трансляций \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} предполагаемой структуры, причем не обязательно, чтобы эти векторы были векторами примитивных трансляций. Исходя из векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , образуем векторы \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} — основные векторы обратной решетки. Строим ее узлы: $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$, где h , k , l — целые числа. Часть из них или все узлы должны совпасть с полученными на экспериментальной карте точками $\Delta\mathbf{k}$. Если совпадающих точек нет, то, по всей вероятности, мы неверно выбрали векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} . Можно подбирать \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} и, соответственно, \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} до тех пор, пока часть узлов \mathbf{G} не совпадет с экспериментально наблюдаемыми точками $\Delta\mathbf{k}$. Полученные векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} будут определять кристаллическую решетку.

Второй шаг. Теперь каждая точка $\Delta\mathbf{k}$ совпадает с каким-либо узлом \mathbf{G} ; однако если структурный фактор \mathcal{F} для этих значений \mathbf{G} равен нулю, то эти узлы \mathbf{G} не будут совпадать с наблюдаемыми точками $\Delta\mathbf{k}$. Находим \mathcal{F} для предполагаемого базиса нашей структуры с векторами \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} и смотрим, всегда

ли нулевое значение \mathcal{S} соответствует узлу \mathbf{G} , для которого нет дифрагированного луча. Подбираем координаты атомов x_i , y_j , z_i в предполагаемом базисе до тех пор, пока нулевые значения \mathcal{S} не совпадут с положением «отсутствующих» отражений. Соответствующие атомные координаты x_i , y_j , z_i определяют базис, связанный с кристаллической решеткой.

Третий шаг. Значения форм-фактора f для атомов и интересующие нас величины G можно найти в International tables for x-ray crystallography, т. III, стр. 201—227. Точные индексы, соответствующие нулевым значениям \mathcal{S} , обычно можно найти, не уточняя выражений для f . Следует сравнить, хотя бы качественно, теоретически предсказанные и наблюдаемые значения относительных интенсивностей в дифрагированных пучках. Для того, чтобы произвести это сравнение, используем значение величины f при расчете $|\mathcal{S}(hkl)|^2$. Затем умножаем эту величину на температурный множитель Дебая — Уоллера [см. формулу (2.72)] и получаем в весьма приближенном виде ожидаемую относительную интенсивность. Уменьшение интенсивности дифракционной линии означает перераспределение исходного значения интенсивности между этой линией и появляющимися в ее окрестности протяженными «крыльями» малой интенсивности.

Еще раз повторим основные положения этой главы:

1. Закон Брэгга можно сформулировать различными способами. Эти формулировки могут быть записаны так:

$$2d \sin \theta = n\lambda; \quad \Delta \mathbf{k} = \mathbf{G}; \quad 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \mathbf{G}^2.$$

2. Уравнения дифракции Лауэ имеют следующий вид:

$$\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi h, \quad \mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi k, \quad \mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi l.$$

3. Векторы примитивных трансляций обратной решетки равны

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}.$$

Здесь \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} — векторы примитивных трансляций кристаллической решетки.

4. Вектор обратной решетки имеет вид

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C},$$

где h , k , l — целые числа или нули.

5. Амплитуда рассеяния в направлении $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$:

$$\mathcal{A} = \mathcal{S}_0 \times \left(\sum_{mnp} \exp(-i\mathbf{p}_{mnp} \cdot \mathbf{G}) \right).$$

6. Геометрический структурный фактор:

$$\mathcal{F}_G \equiv \sum_{j=1}^N f_j \exp(-i\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{G}) = \sum f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)],$$

где индекс j изменяется от 1 до N , N — число атомов базиса и f_j — атомный форм-фактор (2.65) j -го атома базиса. Выражение в правой части написано для отражения (hkl) , для которого $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$.

7. Произвольная функция, которая инвариантна относительно операции решеточной трансляции, может быть разложена в ряд Фурье следующего вида:

$$n(\mathbf{p}) = \sum_G n_G \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{p}).$$

8. Первая зона Бриллюэна является примитивной ячейкой Вигнера — Зейтца обратной решетки. Любая волна с волновым вектором \mathbf{k} , проведенным из начала координат и заканчивающимся на поверхности зоны Бриллюэна, будет дифрагирована кристаллом.

9.

Кристаллическая решетка	Первая зона Бриллюэна
Простая кубическая	Куб
Объемноцентрированная кубическая	Ромбододекаэдр (рис. 2.26)
Гранецентрированная кубическая	Усеченный октаэдр (рис. 2.28)

10. Тепловое движение атомов не уширяет дифракционную линию (не делает ее менее резкой), а только уменьшает ее интенсивность. Уменьшение интенсивности дифракционной линии означает перераспределение исходного значения интенсивности между этой линией и появляющимися в ее окрестности «крыльями» малой интенсивности.

ЗАДАЧИ

2.1. **Зона Бриллюэна ромбической решетки.** Пусть ромбическая решетка имеет три примитивных осевых вектора

$$\mathbf{a} = 5\hat{x}, \quad \mathbf{b} = 2\hat{y}, \quad \mathbf{c} = \hat{z},$$

длины которых выражаются в Å. Определить размеры и форму первой зоны Бриллюэна.

2.2. Гексагональная пространственная решетка. Векторы примитивных трансляций гексагональной пространственной решетки можно выбрать следующим образом:

$$\mathbf{a} = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y}, \quad \mathbf{b} = -\frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y}, \quad \mathbf{c} = c\hat{z}.$$

а) Показать, используя формулу $V = |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}|$, что объем примитивной ячейки равен $(\sqrt{3}/2)a^2c$.

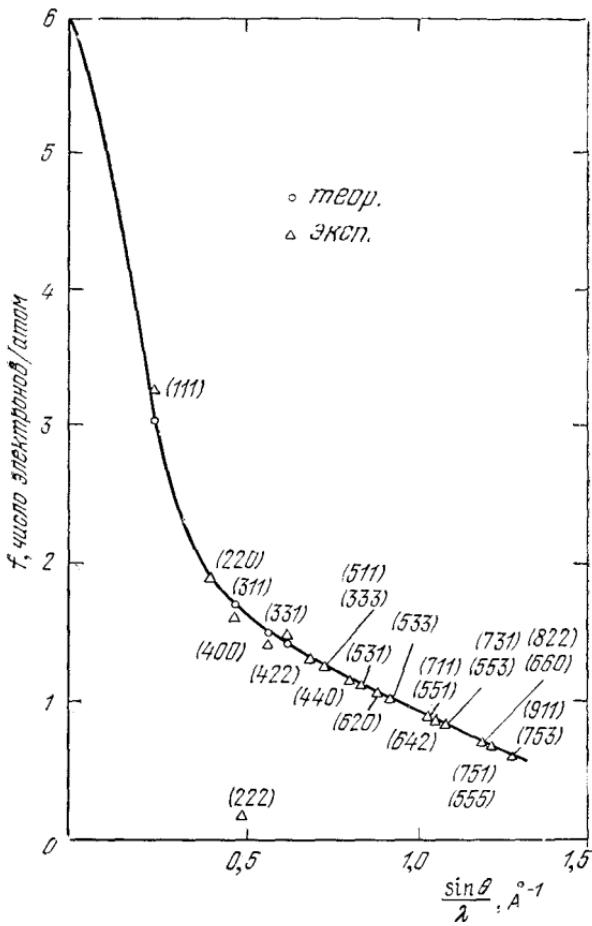


Рис. 2.36. Экспериментальные и теоретические атомные форм-факторы для рентгеновских отражений в кристалле алмаза [15]. Теоретические форм-факторы определены для решетки атомов, имеющих сферическую симметрию в распределении заряда. Расчет проводился методом Хартри. Наличие запрещенного отражения (222) указывает на избыточную концентрацию электронов (порядка 0,4 электрона), участвующих в связи между соседними атомами; величина этой концентрации выше той, которая может быть найдена с учетом простого перекрытия двух сферических распределений заряда.

б) Показать, что векторы примитивных трансляций обратной решетки равны

$$\mathbf{A} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{x} + \frac{2\pi}{a} \hat{y},$$

$$\mathbf{B} = -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \hat{x} + \frac{2\pi}{a} \hat{y},$$

$$\mathbf{C} = \frac{2\pi}{c} \hat{z}.$$

так что решетка есть ее собственная обратная, но с поворотом осей.

в) Описать и начертить первую зону Бриллюэна гексагональной пространственной решетки.

2.3. Форм-фактор однородной сферы. Найти атомный форм-фактор f для однородного распределения Z электронов внутри сферы радиуса R . Указание: В формулу (2.65) подставить $c(r) = c$; тогда

$$f = (4\pi c/G^3) \int_0^{GR} x \sin x dx;$$

теперь вычислить интеграл. Для $GR \gg 1$

$$f \sim G^{-2} \cos GR.$$

так что амплитуда рассеянной волны уменьшается с возрастанием G .

2.4. Структурный фактор алмаза. Кристаллическая структура алмаза описана в гл. 1. Если элементарной ячейкой является обычный куб, то базис содержит восемь атомов.

а) Найти структурный фактор этого базиса.

б) Найти нулевые значения \mathcal{S} и показать, что индексы разрешенных для структуры алмаза отражений удовлетворяют равенству $h+k+l=4n$, где все индексы являются четными целыми числами, а n — произвольное целое число. Однако дифракционная картина будет содержать запрещенное отражение с индексами (222), если посередине между двумя ближайшими соседними атомами углерода имеется избыточная концентрация электронов (см. рис. 2.36).

2.5. Ширина дифракционного максимума. Предположим, что линейный кристалл имеет одинаковые точечные центры рассеяния в каждом узле решетки $\mathbf{r}_m = m\mathbf{a}$, где m — целое число. По аналогии с (2.19) полная амплитуда рассеянного излучения в точке \mathbf{R} будет

$$\mathcal{A} = \sum \exp(-im\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k}).$$

Сумма по M узлам решетки имеет величину

$$\mathcal{A} = \frac{1 - \exp[-iM(\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k})]}{1 - \exp[-i(\mathbf{a} \cdot \Delta\mathbf{k})]}.$$

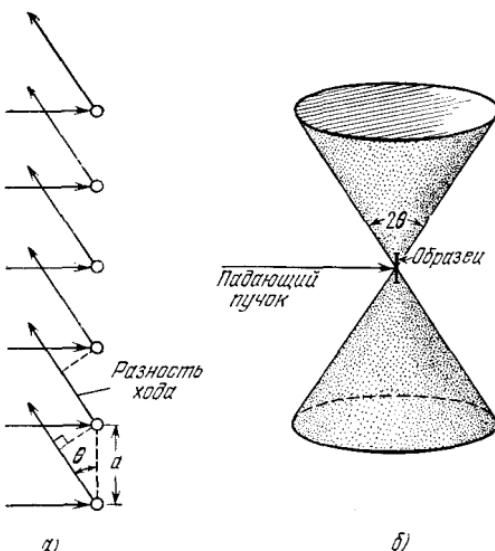


Рис. 2.37. Дифракционная картина, получаемая от одномерной решетки с межатомным расстоянием a с помощью монохроматического рентгеновского пучка, перпендикулярного к решетке. а) Интерференция с усилением имеет место, если $a \cos \theta = n\lambda$, где n — целое число. б) Для данного n дифрагированные лучи лежат на поверхности конуса.

Она получена с использованием ряда

$$\sum_{m=0}^{M-1} x^m = \frac{1 - x^M}{1 - x}.$$

а) Интенсивность рассеянного излучения пропорциональна $|\mathcal{A}|^2$. Показать, что

$$|\mathcal{A}|^2 = \mathcal{A}^* \mathcal{A} = \frac{\sin^2 1/2 M (a \cdot \Delta k)}{\sin^2 1/2 (a \cdot \Delta k)}.$$

б) Мы знаем, что дифракционный максимум возникает, когда $a \cdot \Delta k = 2\pi h$, где h — целое число. Мы немного изменяем Δk и определяем ε в $a \cdot \Delta k = 2\pi h + \varepsilon$ так, что ε дает положение первого нуля в $\sin \frac{1}{2} M (a \cdot \Delta k)$. Показать, что $\varepsilon = 2\pi/M$, так что ширина дифракционного максимума пропорциональна $1/M$ и он может быть крайне узким для макроскопических величин M . Такой же результат справедлив для трехмерного кристалла.

2.6. Дифракция от одномерной (линейной) и квадратной (плоской) решеток. Получение дифракционной картины от одномерной решетки с постоянной решеткой a показано на рис. 2.37¹⁾. Структуры, до некоторой степени похожие

¹⁾ Полезно также взглянуть на это и по-другому: для линейной решетки дифракционная картина описывается одним уравнением Лауэ $a \cdot \Delta k = 2\pi q$, где q — целое число. Для этой решетки не существует решеточных сумм, которые приводят к другим уравнениям Лауэ. Уравнение $a \cdot \Delta k = \text{const}$ является

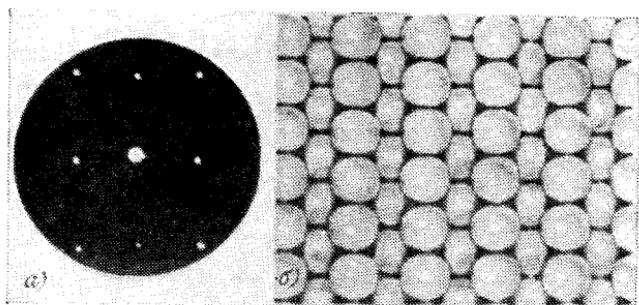


Рис. 2.38. а) Картина обратно рассеянных электронов с энергией 76 эВ, падающих перпендикулярно к грани (110) кристалла никеля. б) Модель поверхности. (A. U. MacRae.)

на одномерные, играют важную роль в молекулярной биологии: ДНК и многие белки являются линейными спиральми¹⁾.

а) Для получения дифракционной картины, показанной на рис. 2.37, б, используется цилиндрическая пленка; ось цилиндра совпадает с осью образца (линейной структуры или волокна). Описать вид дифракционной картины на пленке.

б) Плоская фотопластинка размещается за нитью перпендикулярно к падающему пучку. Начертить схематично вид дифракционной картины на пленке.

в) Единичная плоскость атомов образует квадратную решетку с постоянной решетки a . Плоскость перпендикулярна к падающему рентгеновскому пучку. Начертить схематично вид дифракционной картины на фотопластинке (см. [19]).

Указание: О дифракции от плоскости атомов можно сделать заключение по картинам от двух взаимно перпендикулярных линий атомов.

г) На рис. 2.38 показана картина дифракции электронов в обратном направлении от плоскости (110) атомов никеля в кристалле никеля. Объяснить ориентировку дифракционной картины и связать ее с позициями атомов на поверхности, показанной на модели. Предполагаем, что только атомы, расположенные на поверхности, являются эффективными в отношении отражения электронов с низкими значениями энергии.

уравнением плоскости; таким образом, обратная решетка представляет собой систему параллельных плоскостей, перпендикулярных к линии атомов. Какова обратная решетка для отдельной атомной плоскости? (В данном случае имеются два уравнения Ляэ.) При рассмотрении одномерных и двумерных структур понятием узлов обратной решетки нужно пользоваться осторожно, поскольку узел обратной решетки превращается в линию узлов обратной решетки для плоских структур и становится плоскостью обратной решетки для линейных структур.

¹⁾ Дифракционная картина, полученная от спирали, обсуждается в работах [16, 17]. Простое описание дано в [18].

2.7. Двухатомная одномерная цепочка. Рассмотреть цепочку атомов $ABAB\dots AB$, у которой длина связи $A - B$ равна $a/2$. Форм-факторы равны f_A и f_B для атомов A и B соответственно. Падающий пучок рентгеновских лучей перпендикулярен к линии атомов.

а) Показать, что условием интерференции является соотношение

$$n\lambda = a \cos \theta,$$

где θ — угол между дифрагированным пучком и цепочкой атомов.

б) Показать, что интенсивность дифрагированного пучка пропорциональна $|f_A - f_B|^2$ для n нечетных и $|f_A + f_B|^2$ для n четных.

в) Объяснить, что произойдет, если $f_A = f_B$.

2.8. Обратная решетка и разрешенные отражения. а) Объяснить, почему, если элементарная ячейка кристаллической решетки является примитивной, то в данном объеме фурье-пространства содержится меньше узлов обратной решетки \mathbf{G} , чем в случае непримитивной ячейки

б) С учетом (а) ответить на вопрос, каким образом разрешенные отражения для данной структуры могут быть независимы от выбора элементарной ячейки кристаллической решетки.

Г л а в а 3. ТИПЫ СВЯЗЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Кристаллы инертных газов	115
Силы Ван-дер-Ваальса—Лондона (117). Взаимное отталкивание атомов (120).	
Равновесные постоянные решетки (123). Энергия связи (124). Сжимаемость и объем-	
ный модуль упругости (125).	
Ионные кристаллы	126
Электростатическая энергия, или энергия Маделунга (128). Вычисление постоян-	
ной Маделунга (131). Объемный модуль упругости (135).	
Ковалентные кристаллы	137
Металлические кристаллы	141
Кристаллы с водородными связями	142
Атомные радиусы	143
Тетраэдрические ковалентные радиусы (145). Радиусы ионов в кристаллах (145).	
Резюме	147
Задачи	147
Литература	772

Приложение, относящееся к данной главе:

В Вывод взаимодействия Ван-дер-Ваальса	721
--	-----

Замечание: Все формулы записаны в системе СГС. Переход к системе СИ не оговаривается, — за исключением формул (3.1) и (3.24), — поскольку он достаточно прост.

Окружающий нас мир содержит множество различных типов твердых тел. Сюда относятся и биологические вещества (дезоксирибонуклеиновая кислота и ферменты), и геологические материалы (гранит и слюда), тысячи металлических сплавов и миллионы органических соединений. Все эти материалы построены из атомов менее ста химических элементов. Однако физика твердого тела к настоящему времени достаточно основательно и глубоко изучила главным образом только монокристаллы элементов и простых соединений. Исследования, проведенные на монокристаллах, всегда намного более цепны и несут в себе намного большую информацию, чем исследования, проведенные на поликристаллических образцах. Огромное и все возрастающее практическое значение имеют, однако, и аморфные материалы.

Наблюдаемые различия между типами твердых тел обусловливаются различиями в характере распределения электронов и

ядер в атомах и молекулах и, в особенности, в характере распределения наиболее удаленных от ядра (валентных) электронов и ионных оставов атомов. При изучении того или иного кристалла необходимо выяснить, прежде всего, пространственное расположение ядер и электронов. Определение структуры твердого тела часто может быть осуществлено с помощью дифракционных методов, описанных в гл. 2.

В этой главе мы рассмотрим вопрос о том, что удерживает вместе атомы в кристалле. Связь между ними почти полностью обеспечивается силами электростатического притяжения между отрицательно заряженными электронами и положительно заряженными ядрами. Роль сил магнитного происхождения весьма незначительна, а гравитационными силами вообще можно пренебречь. Задав пространственное распределение электронов и ядер в кристаллах и распределение их скоростей (оба эти распределения в принципе могут быть определены методами квантовой механики), мы можем рассчитать энергию связи в кристалле. Такие специальные понятия, как энергия обменного взаимодействия (обменная энергия), силы Ван-дер-Ваальса, резонансная энергия стабилизации и ковалентные связи, используются только для обозначения резко различных ситуаций.

Для того чтобы с помощью сил электростатического притяжения между валентными электронами и ионными оставами образовать из атомов твердые тела, необходимо выполнить следующие четыре условия, которые не всегда можно совместить друг с другом:

1. Положительно заряженные ионные оставы должны находиться на таком расстоянии друг от друга, чтобы при этом было сведено до минимума электростатическое (кулоновское) отталкивание между ними.

2. Валентные электроны также должны находиться на определенных расстояниях друг от друга, отвечающих тому же требованию.

3. В то же самое время валентные электроны должны быть настолько близко расположены от положительных ионов, чтобы электростатическое притяжение между разноименными зарядами было максимальным.

4. При выполнении этих трех условий потенциальная энергия системы может уменьшиться, однако это должно происходить таким образом, чтобы кинетическая энергия системы лишь немного возросла. Согласно квантовой теории любая локализация электронов приводит к увеличению кинетической энергии¹⁾.

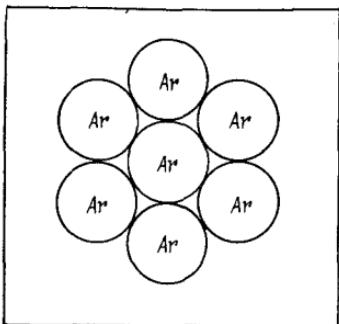
¹⁾ Предположим, что мы локализовали электрон в области размером Δx (одномерный случай); согласно принципу неопределенности Гейзенberга относительный разброс (диапазон отклонений) импульса $\Delta(p) \geq h/2\pi \Delta x$, где h — постоянная Планка. Таким образом, кинетическая энергия равна по крайней мере $h^2/2m(2\pi \Delta x)^2$. Если $\Delta x \approx 10^{-8}$ см, то кинетическая энергия равна $\approx 5 \cdot 10^{-12}$ эрг ≈ 3 эВ.

Значения энергии связи элементов

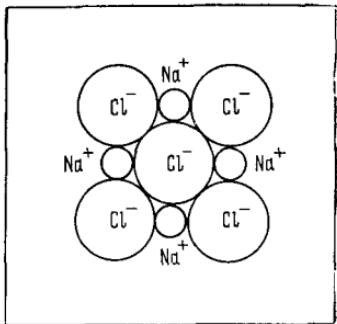
Н	4.48 103	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne									
				5.81 134.	7.36 170.	(114)	(60)	(20)	0.02 0.45									
Na	Mg	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	1.13 26.0	1.53 35.3																
K	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	0.941 21.7	1.825 42.1	3.93 90.6	4.856 112.0	5.30 122.	4.10 94.5	2.98 68.7	4.29 98.9	4.387 101.2	4.435 102.3	3.50 80.8	1.35 31.1	2.78 64.2	3.87 89.3	3.0 69.	2.13 49.2	1.22 (28.2)	0.116 2.67
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
	0.858 (39.1)	4.387 (101.2)	6.316 145.7	7.47 172.	6.810 157.1	6.615 152.6	5.752 132.7	3.936 90.8	2.96 68.3	1.160 26.76	2.6 59.	3.12 71.9	2.7 62.	2.0 46.	(25.6)	(3.57)		
Fr	Ra	Ac		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
				4.77 110.	3.9 89.	3.35 77.2			2.11 48.6	1.80 41.5	4.14 95.4	3.1 94	3.0 71	3.3 70	2.6 77	1.6 59	(4.4) (102)	

Под энергией связи здесь подразумевается энергия, которая требуется для разделения твердого тела на отдельные нейтральные атомы при 0 К. Значение в скобках относится к температуре 298,15 К и климатическому плавлению, причем к той из этих двух, которая ниже. Чтобы получить энергию в Дж/моль, надо значение энергии в ккал/моль умножить на $4,184 \cdot 10^3$; чтобы получить энергию в эрг/атом, надо значение в эВ/атом умножить на $1,60219 \cdot 10^{-12}$.

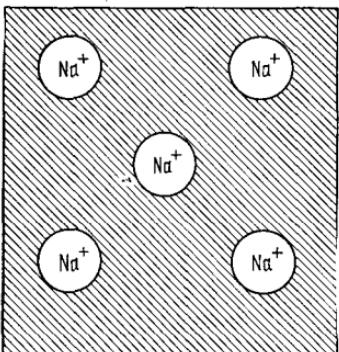
Данные для этой таблицы были предоставлены Брюэром (Leo Brewster) и обработаны Штрасслером (S. Strassler).



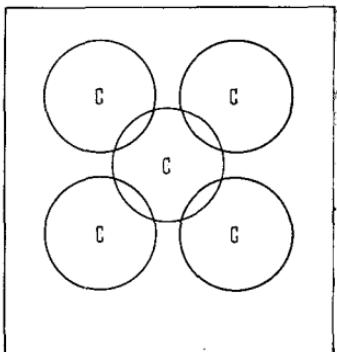
a)



б)



в)



г)

Рис. 3.1. Основные типы связей в кристаллах. *а)* Кристаллический аргон (ван-дер-ваальсова связь). Нейтральные атомы аргона образуют кристалл за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса, действующих между ними и возникающих в результате флуктуаций в распределении заряда атомов. *б)* Хлористый натрий (ионная связь). Атомы щелочного металла Na отдали свои валентные электроны атомам галогена Cl. Получившиеся при этом ионы образовали кристалл хлористого натрия за счет сил электростатического притяжения между положительными и отрицательными ионами. *в)* Натрий (металлическая связь). Валентные электроны атомов щелочного металла Na покидают свои атомы и образуют электронную «жидкость», в которую погружены положительные ионы. *г)* Алмаз (ковалентная связь). Нейтральные атомы углерода образуют кристалл алмаза за счет перекрытия их электронных оболочек.

Существование стабильных связей между атомами в кристалле предполагает, что полная энергия кристалла — кинетическая плюс потенциальная — меньше полной энергии такого же количества свободных атомов (удаленных друг от друга на бесконечные расстояния). Разность этих двух энергий называется *энергией химической связи* или просто *энергией связи* (*cohesive energy*).

В табл. 3.1 приведены значения энергии связи для кристаллов химических элементов, отнесенные к отдельным нейтральным атомам. Эти значения получают обычно из термодинамических и спектроскопических данных. Обращает на себя внимание

ние существенное различие в значениях энергии связи для разных столбцов таблицы. Кристаллы инертных газов (правая часть таблицы) имеют малые энергии связи, составляющие несколько процентов и менее от энергий связи для кристаллов элементов в столбце C, Si, Ge, ... Кристаллы щелочных металлов (левая часть таблицы) имеют промежуточные значения энергии связи. Кристаллы переходных металлов (средние столбцы таблицы) имеют очень большие энергии связи. Ионные кристаллы (в таблице не показанные) также имеют большие значения энергии связи.

На рис. 3.1 схематично показаны основные типы связей в кристаллах. В настоящей главе мы попытаемся разобраться, по крайней мере качественно, в некоторых различиях между этими типами связей.

КРИСТАЛЛЫ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Кристаллы инертных газов во многих отношениях являются наиболее простыми из известных нам кристаллов. Некоторые свойства кристаллов инертных газов при температуре абсолютного нуля приведены в табл. 3.2. Эти кристаллы являются прозрачными диэлектриками с низкими значениями энергий связи и низкими температурами плавления. Они состоят из атомов, имеющих очень высокие значения энергий ионизации (см. табл. 3.3). Наиболее удаленные от ядра электронные оболочки

ТАБЛИЦА 3.2

Некоторые свойства кристаллов инертных газов (экстраполированные к 0 °К и нулевому давлению)

Расстояние между ближайшими соседями, Å	Экспериментальные значения энергии связи *)		Температура плавления, °К	Потенциал ионизации свободного атома **), эВ	Параметры, входящие в выражение (3.4) для потенциала Ленарда-Джонсса [3]	
	кДж/моль	эВ/атом			$\frac{e}{10^{-16}}$ эрг	σ, Å
He	(При нулевом давлении находится в жидкоком состоянии)			24,58	14	2,56
Ne	3,13	1,88	0,02	24	21,56	50
Ar	3,76	7,74	0,080	84	15,76	167
Kr	4,01	11,2	0,116	117	14,00	225
Xe	4,35	16,0	0,17	161	12,13	320

*) См. [1]; значения энергии связи для Ar и Kr предоставлены Брюэром (L. Brewer).

**) См. работу Мура [2] в National Bureau of Standards, Circular 467. Эти тома являются каноническим источником данных об энергии электронных состояний свободных атомов.

Значения энергии ионизации элементов

H	13.595																				He	24.58				
Li		Be	9.32																		78.98					
5.39	81.01	27.53																								
Na		Mg	7.64																							
5.14	52.43	22.67																								
K		Ca	6.56	Sc	6.83	V	6.74	Cr	6.76	Mn	7.43	Fe	7.90	Co	7.86	Ni	7.63	Cu	7.72	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4.34	36.15	17.98	19.45	20.46	21.39	23.25	23.07	24.08	24.91	25.78	27.93	27.35							9.39	6.00	7.88	9.81	9.75	11.84	14.00	
4.18	31.7	16.72	18.9	20.98	21.22	23.25	22.54	24.12	25.53	27.75	29.05	25.89							7.72	9.39	6.00	7.88	9.81	11.84	14.00	
Rb		Sr	6.5	Y	6.95	Zr	6.77	Nb	7.08	Tc	7.18	Ru	7.36	Rh	7.46	Pd	8.33	Cd	7.57	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
4.18	31.7	16.72	18.9	20.98	21.22	23.25	22.54	24.12	25.53	27.75	29.05	25.89							7.34	5.78	7.34	8.64	9.01	10.45	12.13	
Cs		Ba	5.61	La	7.	Hf	7.88	Ta	7.98	W	7.87	Re	8.7	Os	9	Ir	8.96	Au	9.22	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
3.89	29.0	15.21	17.04	22.	24.1	25.7	24.5	26.											6.11	10.43	6.11	7.41	7.9	8.43	10.74	
Fr		Ra	5.28	Ac	6.9	Ce	6.91	Pr	5.76	Nd	6.31	Pm	5.6	Eu	5.67	Gd	6.16	Tb	6.74	Dy	No	Er	Tm	Yb	Lu	
15.42		15.42	19.0																							
Th		Pa	4			U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es	Fm	Md	No	Lw		

Полная энергия, необходимая для удаления первых двух электропод, является суммой первого и второго потенциалов ионизации. Источник приводимых данных: National Bureau of Standards, Circular 467.

Энергия, необходимая для удаления
одного электрона, ЭВ

Энергия, необходимая для удаления
одного электрона, ЭВ

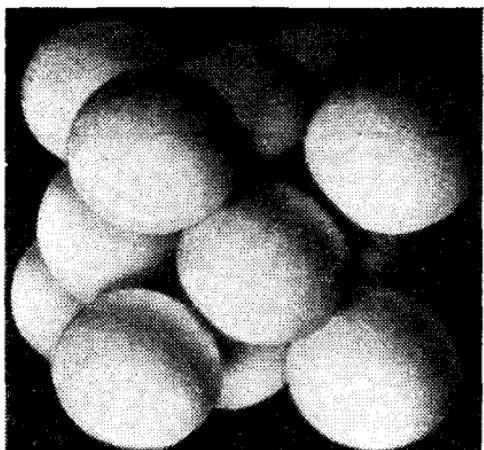


Рис. 3.2. Гранецентрированная кубическая плотноупакованная структура, характерная для кристаллов инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe. Постоянные решетки этих кристаллов при 4 °К равны, соответственно, 4,46; 5,31; 5,64 и 6,13 Å.

атомов полностью заполнены; распределение электронного заряда в свободном атоме имеет сферическую симметрию. Для структуры кристаллов инертных газов часто характерна плотная упаковка. За исключением кристаллов изотопов гелия He^3 и $\text{He}^{4\ 1}$), кристаллы инертных газов имеют кубическую структуру с плотной упаковкой (ГЦК решетка) (рис. 3.2).

Какова же природа сил связи в кристаллах инертных газов? Мы убеждены в том, что распределение электронов в атомах кристалла незначительно отличается от распределения электронов в свободных атомах, так как энергия связи атома в кристалле составляет один и менее процентов от энергии ионизации электрона атома, что видно из табл. 3.2. Таким образом, имеющейся энергии недостаточно для того, чтобы сильно искажить электронные оболочки атома. Часть этого искажения обусловливается силами Ван-дер-Ваальса.

Силы Ван-дер-Ваальса — Лондона. Рассмотрим два одинаковых атома инертного газа, расположенных друг от друга на расстоянии R , достаточно большом по сравнению с любой приемлемой величиной атомных радиусов. Как взаимодействуют между собой эти два нейтральных атома?

¹⁾ В изотопах гелия He^3 и He^4 при абсолютном нуле очень существен квантовый эффект нулевых колебаний, характеризующийся определенным значением кинетической энергии. Поэтому He^3 и He^4 не затвердевают при нулевом давлении даже при абсолютном нуле. Среднее отклонение атома He от равновесного положения при абсолютном нуле составляет примерно 30—40% от расстояния между ближайшими соседями [4]. Как мы увидим далее, чем тяжелее атом, тем меньшую роль играют эффекты нулевых колебаний. Если пренебречь эффектом нулевых колебаний, то можно, используя радиус σ и уравнение (3.15) (см. ниже), рассчитать значение молярного объема для твердого гелия и получить значение $9 \text{ см}^3/\text{моль}$, в то время как для жидких He^4 и He^3 наблюдаются значения $27,5$ и $36,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ соответственно. Таким образом, для того, чтобы получить представление об основном (наиизнем) состоянии гелия, необходимо учитывать нулевые колебания атомов.

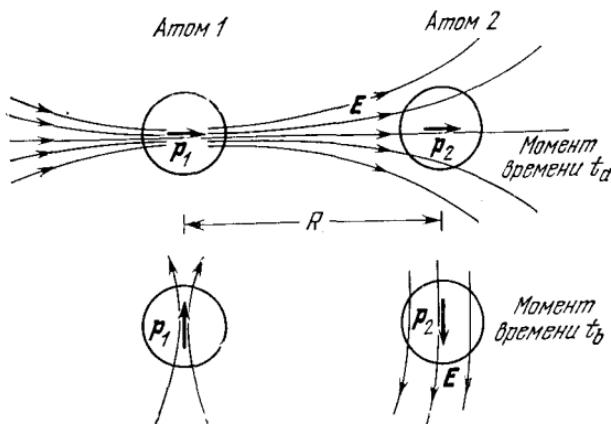


Рис. 3.3. Классическая схема происхождения сил Ван-дер-Ваальса. В какой-то момент времени атом 1 имеет дипольный момент p_1 . Этот дипольный момент создает в центре второго атома электрическое поле E , которое в свою очередь наводит индуцированный дипольный момент p_2 у второго атома. Показаны два момента времени t_a и t_b . Взаимодействие всегда является взаимодействием притяжения: чем ближе расположены атомы, тем прочнее связь.

Если бы среднее положение ядра атома всегда совпадало с центром сферического электронного облака, окружающего ядро, то взаимодействие между атомами равнялось бы нулю, так как вне нейтрального атома электростатический потенциал сферического электронного облака компенсировался бы электростатическим потенциалом заряда ядра. Связь между атомами инертного газа отсутствовала бы и твердое тело не могло бы образоваться. Однако это противоречит эксперименту. Электроны в атоме постоянно движутся относительно ядер, даже находясь в наимизшем энергетическом состоянии. В результате этого движения мгновенное положение центра электронного облака может не совпадать в точности с ядром атома, — в эти моменты у атома появляется отличный от нуля электрический дипольный момент¹⁾ (усредненный по времени суммарный дипольный момент атома равен нулю). Мгновенный дипольный момент атома величиной p_1 (рис. 3.3) создает в центре второго атома, расположенного на расстоянии R от первого, электрическое поле $E = 2p_1/R^3$. Это поле, в свою очередь, наводит мгновенный дипольный момент $p_2 = \alpha E = 2\alpha p_1/R^3$ у второго атома; здесь α — электронная поляризуемость, определяемая в гл. 13 [формула (13.31)] как дипольный момент, созданный единичным электрическим полем.

Электростатика дает следующее выражение для энергии взаимодействия двух дипольных моментов p_1 и p_2 , находящихся

¹⁾ Эта полуклассическая модель приводит к правильному результату. В Приложении В рассматривается простая квантовомеханическая модель из двух гармонических осцилляторов.

на расстоянии R друг от друга:

$$(СГС) \quad U(R) = \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{R^3} - \frac{3(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^5}. \quad (3.1a)$$

Так как дипольные моменты \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 параллельны, то потенциальную энергию дипольных моментов можно записать так:

$$(СГС) \quad U(R) \approx -\frac{2p_1 p_2}{R^3} = -\frac{4ap_1^2}{R^6}. \quad (3.16)$$

Эти дипольные моменты притягиваются. Для того чтобы записать выражения (3.1a) и (3.16) в системе СИ, нужно правые части этих выражений умножить на $1/4\pi\epsilon_0$.

Оценим теперь коэффициент ap_1^2 , входящий в (3.16). Из выражения $p_2 = 2ap_1/R^3$ следует, что электронная поляризуемость α имеет размерность [длина]³. Естественно в качестве длины выбрать атомный радиус, обозначаемый r_0 . Дипольный момент имеет размерность [заряд] \times [длина] и величину порядка er_0 . Таким образом, имеем:

$$(СГС) \quad U(R) \approx -\frac{4e^2 r_0^5}{R^6} \approx -\frac{4(5 \cdot 10^{-10})^2 (1 \cdot 10^{-8})^5}{R^6} \approx -\frac{10^{-58}}{R^6}. \quad (3.2)$$

Здесь энергия выражается в эргах, если R берется в сантиметрах. Мы взяли $r_0 \approx 10^{-8}$ см.

Запишем (3.2) так:

$$U(R) = -\frac{C}{R^6}. \quad (3.3)$$

Эта формула выражает энергию так называемого *ван-дер-ваальсова*¹⁾ взаимодействия (иначе называемого взаимодействием Лондона или наведенным диполь-дипольным взаимодействием). Силы этого взаимодействия названы *ван-дер-ваальсовыми*. Этим взаимодействием обусловлено притяжение между атомами в кристаллах инертных газов, а также во многих молекулярных кристаллах органических веществ. Для $C \approx 10^{-58}$ эрг·см⁶ и $R = 4 \text{ \AA}$ энергия взаимодействия²⁾ для криптона равна $U \approx 2 \cdot 10^{-14}$ эрг, или в температурных единицах $U/k_B \approx 100^\circ\text{K}$, что по порядку величины равно температуре плавления кристаллов инертных газов.

Так как в выражение для энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия входит расстояние в минус шестой степени, то это взаимодействие быстро увеличивается с уменьшением расстояния. Например, в кристалле меди, имеющем межатомное расстояние 2,55 Å, энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия ионов

¹⁾ Квантовомеханическая теория взаимодействия Ван-дер-Ваальса рассматривается в работе Маргеная [5], см. также [6, 7].

²⁾ Величину энергии взаимодействия U легче оценить, если выразить ее через эффективную температуру, определяемую соотношением $k_B T = U$, где k_B — постоянная Больцмана.

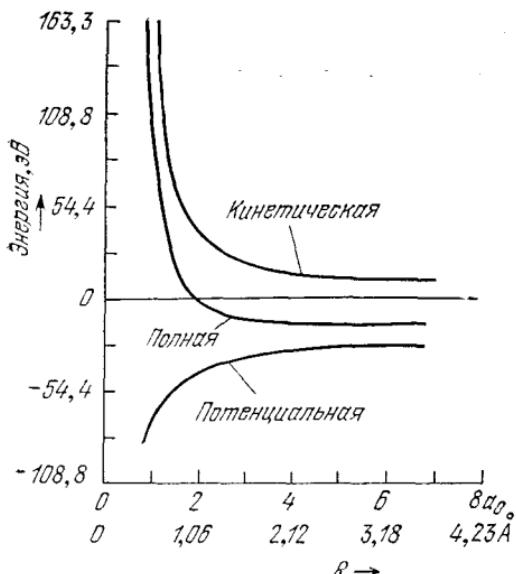


Рис. 3.4. Кинетическая, потенциальная и полная энергия атома водорода. Распределение электронного заряда в атоме ограничено жесткой сферой. Полная энергия атома увеличивается по мере уменьшения радиуса сферы [8].

меди равна $2 \cdot 10^{-13}$ эрг для приведенного выше значения C . Но величина C может быть и на порядок больше, тогда энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса должна составлять значительную часть высокого значения энергии связи меди (табл. 3.1).

Взаимное отталкивание атомов. Предположим, что распределение электронного заряда в атоме ограничено жесткой (несжимаемой) сферой. Кинетическая энергия электронов в атоме будет увеличиваться при этом ограничении, как показано на рис. 3.4 для атома водорода. Увеличение энергии соответствует появлению силы отталкивания, действующей на жесткую сферу и противодействующей ее сжатию. Эффект ограничения электронного заряда в атоме жесткой сферой обуславливает один вклад в энергию отталкивания атомов в кристалле. Другой, более важный вклад в энергию отталкивания обуславливается перекрытием электронных облаков двух атомов, расположенных на близком расстоянии друг от друга.

По мере уменьшения расстояния между двумя атомами их электронные облака начинают постепенно перекрываться (рис. 3.5) и электростатическая энергия системы изменяется. На достаточно близких расстояниях энергия взаимодействия в результате перекрытия электронных облаков является энергией отталкивания. Для атомов с заполненными электронными оболочками энергия взаимодействия является энергией отталкивания¹⁾ для всех расстояний (в интервале, например, от 0,5 Å до

¹⁾ Энергия взаимодействия в результате перекрытия электронных облаков зависит, конечно, от радиального распределения заряда каждого атома. Математическое рассмотрение всегда достаточно сложно, даже если характер распределения заряда известен. Обсуждение этих вопросов, проведенное для двух атомов водорода, см. в гл. 12 книги Полинга и Уилсона [9].

5 Å), главным образом в результате действия принципа запрета Паули.

Наиболее простая формулировка *принципа Паули* состоит в том, что два электрона не могут иметь равными все их квантовые числа. В силу принципа запрета Паули два электрона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии: когда электронные облака двух атомов перекрываются, то электроны атома *B* имеют тенденцию занимать частично состояния в атоме *A*, уже занимаемые электронами этого атома, и наоборот. Принцип Паули не допускает многократной занятости данного состояния, и электронные облака двух близко расположенных атомов могут перекрываться только в том случае, если этот процесс сопровождается частичным переходом электронов в свободные квантовые состояния с более высокой энергией. Таким образом, процесс перекрытия электронных облаков увеличивает полную энергию системы, или, иначе говоря, приводит к появлению сил отталкивания. Предельный случай полного перекрытия показан на рис. 3.6.

Здесь не проводится оценка энергии взаимодействия, соответствующей отталкиванию, исходя из фундаментальных соображений. Экспериментальные данные для инертных газов могут быть хорошо описаны эмпирической формулой для потенциала сил отталкивания в виде B/R^{12} , где B — некоторая положительная константа. В выражение для полной потенциальной энергии потенциал сил отталкивания входит вместе с дальнодействующим потенциалом сил притяжения [формула (3.3)]. Константы B и C — эмпирические параметры, определяемые из независимых измерений, сделанных в газовой фазе; используемые данные включают виримальные коэффициенты и вязкость. Выражение для полной потенциальной энергии взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии R , обычно записывается так:

$$U(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (3.4)$$

где ϵ и σ — новые константы, связанные с B и C :

$$4\epsilon\sigma^6 \equiv C \quad \text{и} \quad 4\epsilon\sigma^{12} \equiv B.$$

Выражение (3.4) известно под названием потенциала Ленарда-Джонса, его график показан на рис. 3.7. Сила взаимодействия

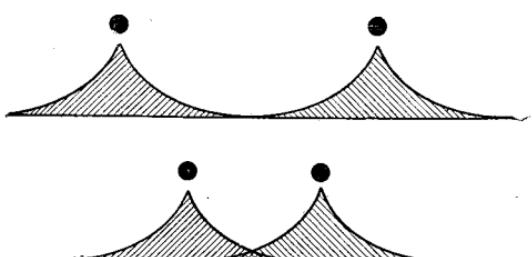


Рис. 3.5. Перекрытие электронных облаков атомов по мере их сближения. Черными кружками обозначены атомные ядра.

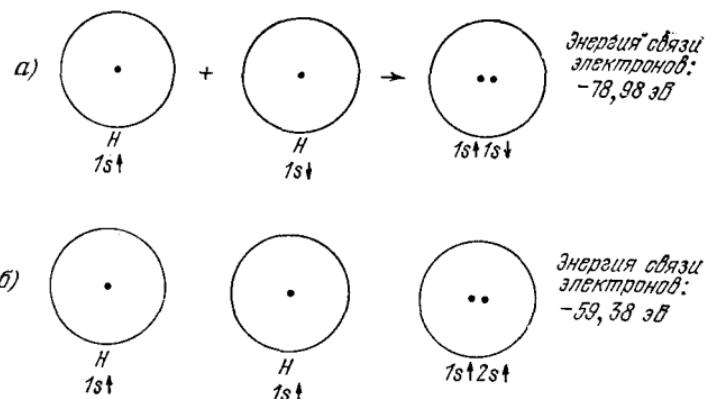


Рис. 3.6. Влияние принципа Паули на величину энергии отталкивания. В предельном случае два атома водорода сближаются настолько, что их протоны почти соприкасаются. Энергия только электронной системы может быть получена из данных по наблюдению атомов гелия, которые имеют два электрона. В случае (a) электроны имеют антипараллельные спины и принцип Паули не действует: энергия связи электронов $-78,98$ эВ. В случае (b) спины электронов параллельны: в силу принципа Паули электрон с уровня $1s\uparrow$ электронной конфигурации атома Н переходит на уровень $2s\uparrow$ электронной конфигурации атома Не. Энергия связи электронов теперь уже $-59,38$ эВ, что на $19,6$ эВ меньше, чем в случае (a). Это как раз та величина, на которую действие принципа Паули увеличивает энергию отталкивания двух протонов, которая одинакова для случаев (a) и (b).

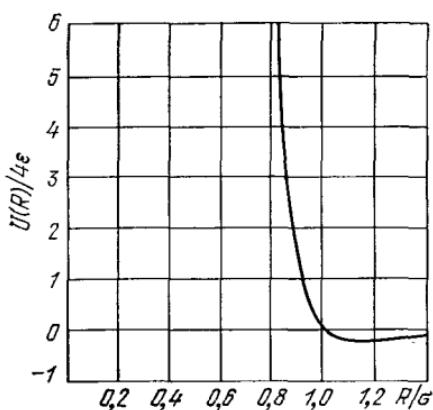


Рис. 3.7. График потенциала Ленарда-Джонса (3.4), который описывает взаимодействие двух атомов инертного газа. Минимум на графике наблюдается при $R/\sigma = 2^{1/6} \approx 1,12$. Обратите внимание на резкий характер зависимости слева от минимума и пологий ход кривой справа от минимума. Значение полной энергии U в минимуме равно $-e$; $U = 0$ при $R = \sigma$. Минимум U наблюдается при $R \approx 1,12\sigma$.

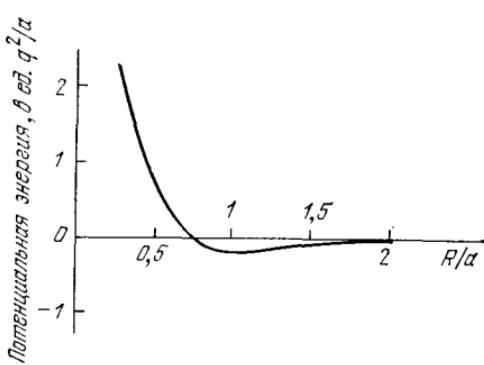


Рис. 3.8. Зависимость кулоновской энергии взаимодействия двух сфер радиусом a от расстояния R между их центрами. Положительный заряд $+q$ сконцентрирован в центре сферы, отрицательный заряд $-q$ равномерно распределен по объему сферы. Сфера предполагаются достаточно жесткими, так что эффекты ван-дер-ваальсового взаимодействия и поляризационные эффекты в данной модели не рассматриваются. Модель не учитывает принцип Паули; в этом отношении построенная кривая аналогична кривой N на рис. 3.15, помещенном ниже. (С. Y. Fong.)

между двумя атомами равна $-dU/dR$. Значения констант ϵ и σ , взятые из работы Бернардеса [3], приведены в табл. 3.2; эти константы можно получить из измерений, сделанных в газовой фазе, в результате чего расчеты свойств твердого тела не будут включать произвольных свободных параметров.

Для описания изменения потенциала сил отталкивания с расстоянием широко используются и другие эмпирические формулы¹⁾, в частности, формула $\lambda \exp(-R/\rho)$, где ρ — размер области взаимодействия. Формулу, содержащую экспоненту, так же легко обрабатывать аналитически, как и формулу, содержащую обратную степенную функцию. На рис. 3.8 показан график зависимости классической кулоновской энергии взаимодействия двух нейтральных атомов со статическим электронным распределением, имеющим форму сферы, от расстояния между атомами. На малых расстояниях взаимодействие между атомами является взаимодействием отталкивания, которое обусловлено электростатическим отталкиванием двух протонов.

Равновесные постоянные решетки. Если пренебречь кинетической энергией атомов инертного газа, то величина энергии связи кристалла инертного газа является результатом суммирования выражения (3.4) в пределах всех пар атомов в кристалле. Для кристалла, имеющего N атомов, выражение для полной потенциальной энергии имеет следующий вид:

$$U_{\text{tot}} = \frac{1}{2} N (4\epsilon) \left[\sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^{12} - \sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij} R} \right)^6 \right], \quad (3.5)$$

где $p_{ij}R$ — расстояние между данным атомом i и любым другим атомом j , выраженное через расстояние между ближайшими соседями R . Наличие в (3.5) множителя $1/2$ обусловлено тем, что при расчете полной энергии мы должны считать каждую взаимодействующую пару только один раз. Вычисления, сделанные по формуле (3.5) для ГЦК структуры, привели к следующим результатам²⁾:

$$\sum_j' p_{ij}^{-12} = 12,13188, \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14,45392. \quad (3.6)$$

В ГЦК структуре у каждого атома имеется двенадцать ближайших соседей; мы видим, что ряды быстро сходятся и получающиеся величины немного отличаются от 12. Таким образом, ближайшие соседи вносят наибольший вклад в энергию взаимодействия атомов в кристаллах инертных газов. Соответствующие суммы для гексагональной структуры с плотной упаковкой равны 12,13229 и 14,45489.

¹⁾ Этот вопрос обсуждается в работах [10—12].

²⁾ См. [13]. Результаты суммирования для показателей степени от -4 до -30 приведены в книге Гиршфельдера, Кертиса и Берда [11].

Если U_{tot} в (3.5) является полной энергией кристалла, то равновесное расстояние R_0 между ближайшими соседями определяется из условия минимума U_{tot} :

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dR} = 0 = -2Ne \left[(12)(12,13) \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - (6)(14,45) \frac{\sigma^6}{R^7} \right], \quad (3.7)$$

откуда

$$R_0/\sigma = 1,09. \quad (3.8)$$

Расчетное значение R_0/σ одно и то же для всех элементов с ГЦК структурой. Эмпирические величины R_0/σ , полученные с помощью независимо определенных величин σ , приведенных в табл. 3.2, таковы:

	Не	Аг	Кт	Хе
R_0/σ	1,14	1,11	1,10	1,09

Совпадение расчетного и экспериментальных данных значительное. Небольшое отклонение эмпирических величин R_0/σ от расчетной величины 1,09, предсказанной для инертных газов, можно объяснить квантовыми эффектами (см. [3], а также [4, 14]). Таким образом, из измерений, проведенных в газовой фазе, мы предсказали постоянную решетки кристалла.

Выше мы неявно предположили, что ГЦК структура является структурой с минимальной энергией, если взаимодействие между атомами описывается с помощью потенциала Ленаарда-Джонса. Расчеты [15, 16] указывают на то, что гексагональная структура с плотной упаковкой будет иметь более низкую энергию при абсолютном нуле (на величину порядка 0,01%). Однако экспериментально установлено, что ГЦК структура является устойчивой структурой для кристаллов инертных газов за исключением гелия.

Энергия связи. Величина энергии связи для кристаллов инертных газов при абсолютном нуле и нулевом давлении получается путем подстановки выражений (3.6) и (3.8) в (3.5):

$$U_{\text{tot}}(R) = 2Ne \left[(12,13) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - (14,45) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (3.9)$$

и при $R = R_0$

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -(2,15)(4Ne), \quad (3.10)$$

для всех инертных газов. Это расчетная величина энергии связи при нулевой кинетической энергии. Бернардес [3] рассчитал с помощью квантовой механики поправки к величине энергии

связи с учетом вклада кинетической энергии; эти поправки уменьшают энергию связи на 28, 10, 6 и 4% по сравнению с величиной (3.10) для Ne, Ar, Kr и Xe соответственно.

Чем тяжелее атом, тем меньше поправка. Происхождение этой поправки можно понять, рассматривая простую модель, в которой атом имеет фиксированные границы. Если частица обладает длиной волны λ , которая определяется границами частицы, то ее кинетическая энергия равна $p^2/2M = (h/\lambda)^2/2M$ (импульс и длина волны частицы связаны соотношением де-Бройля $p = h/\lambda$). По этой модели квантовая поправка к величине энергии на эффект нулевых колебаний обратно пропорциональна массе, что находится в хорошем соответствии с величиной отношения поправок, приведенных выше для неона (атомный вес 20,2) и ксенона (атомный вес 130). Рассчитанные с учетом этих поправок энергии связи согласуются с экспериментальными величинами, приведенными в табл. 3.2, с точностью 1—7%.

Одним из следствий учета квантовой величины кинетической энергии является то, что для кристалла изотопа неона Ne^{20} наблюдается более высокое значение равновесной постоянной решетки, чем для кристалла Ne^{22} . За счет более высокого значения квантовой кинетической энергии решетка более легкого изотопа расширяется, поскольку при этом уменьшается кинетическая энергия. Экспериментальные значения постоянных решетки (экстраполированные к абсолютному нулю от 2,5°К) таковы [17]: 4,4644 Å для Ne^{20} и 4,4559 Å для Ne^{22} .

Сжимаемость и объемный модуль упругости. Проверку теории можно осуществить независимым способом, используя *объемные модули упругости*, определяемые как

$$B = -V \frac{dp}{dV}, \quad (3.11)$$

где V — объем и p — давление. Сжимаемость определяется как величина, обратная объемному модулю упругости. При абсолютном нуле энтропия постоянна, так что изменение энергии и сопровождающее ее изменение объема связаны между собой термодинамическим тождеством $dU = -pdV$. Таким образом, $dp/dV = -d^2U/dV^2$ и

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2}. \quad (3.12)$$

Объемный модуль упругости является мерой жесткости кристалла, или мерой энергии, требующейся для создания данной деформации. Чем выше объемные модули упругости, тем жестче кристалл.

Объем, занимаемый N атомами в ГЦК решетке, имеющей постоянную решетку a , равен $V = Na^3/4$, так как $a^3/4$ — объем,

занимаемый одним атомом (гл. 1). Используя значение расстояния между ближайшими соседями $R = a/\sqrt{2}$, получим: $V = NR^3/\sqrt{2}$. Потенциальную энергию (3.9) можно записать так:

$$U_{\text{tot}}(V) = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2}. \quad (3.13)$$

Для параметров b_{12} и b_6 , используя (3.5) и (3.6), можно записать:

$$b_{12} \equiv \frac{1}{2} (12,13) N^5 \epsilon \sigma^{12}, \quad b_6 \equiv (14,45) N^3 \epsilon \sigma^6.$$

При равновесии при нулевом давлении

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dV} = 0 = -\frac{4b_{12}}{V^5} + \frac{2b_6}{V^3}, \quad (3.14)$$

откуда для равновесного объема получаем:

$$V_0 = \left(\frac{2b_{12}}{b_6}\right)^{1/2} = \left(\frac{12,13}{14,45}\right)^{1/2} N \sigma^3. \quad (3.15)$$

Объемный модуль упругости

$$B = \left(V \frac{d^2U}{dV^2}\right)_{V_0} = \frac{20b_{12}}{V_0^5} - \frac{6b_6}{V_0^3} = \sqrt{2} \frac{b_6^{5/2}}{b_{12}^{1/2}} \quad (3.16)$$

имеет порядок величины ϵ/σ^3 .

Используя эмпирический потенциал (3.4) для случая взаимодействия двух атомов, выведенный на базе измерений, выполненных в газовой фазе, можно дать очень хорошее объяснение наблюдаемым свойствам кристаллов инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe. Введение квантовых поправок еще в большей степени улучшает соответствие расчетных и экспериментальных величин.

ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Ионные кристаллы состоят из положительных и отрицательных ионов. Эти ионы образуют кристаллическую решетку за счет того, что кулоновское притяжение между ионами противоположного знака сильнее, чем кулоновское отталкивание между ионами одного знака. Таким образом, ионная связь — это связь, обусловленная в основном электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов. Структуры двух наиболее характерных ионных кристаллов — хлористого натрия и хлористого цезия — были показаны на рис. 1.23—1.26.

Электронные оболочки всех ионов простого ионного кристалла соответствуют электронным оболочкам, характерным для атомов инертных газов. Согласно периодической системе элементов (см. таблицу на стр. 768) нейтральные атомы лития и фтора имеют следующую структуру электронной оболоч-

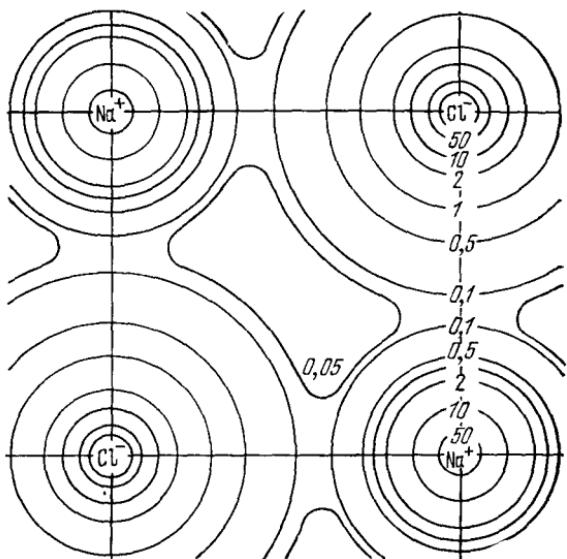


Рис. 3.9. Распределение электронной плотности в базовой плоскости кристалла NaCl , полученное с помощью рентгеновского исследования этого кристалла [18]

ки: $\text{Li} - 1s^22s$, $\text{F} - 1s^22s^22p^5$, в то время как в кристалле фтористого лития однократно заряженные ионы имеют электронные конфигурации, характерные соответственно для атомов гелия и неона: $\text{Li}^+ - 1s^2$, $\text{F}^- - 1s^22s^22p^6$. Атомы инертных газов имеют замкнутые электронные оболочки и распределение заряда в них имеет сферическую симметрию. Поэтому можно ожидать, что распределение заряда каждого иона в ионном кристалле будет приближенно обладать сферической симметрией, которая несколько нарушается в области соприкосновения соседних атомов. Это подтверждается рентгеновскими данными (рис. 3.9).

Грубые оценки показывают, что мы, по-видимому, не ошибаемся, считая, что основная часть энергии связи в ионных кристаллах обусловлена кулоновским (т. е. электростатическим) взаимодействием. Расстояние между положительным ионом и ближайшим отрицательным ионом в кристалле хлористого натрия равно $2,81 \cdot 10^{-8}$ см, поэтому потенциальная энергия, связанная со взаимным притяжением пары ионов, равна 5,1 эВ. Эту величину можно сопоставить (рис. 3.10) с известной величиной энергии связи кристалла $\text{NaCl} - 7,9$ эВ на одну молекулу (см. табл. 3.5), рассматривая процесс образования кристалла из разделенных бесконечно далеко ионов Na^+ и Cl^- . Значения 5,1 и 7,9 — одного порядка величины. Этот результат является весьма обнадеживающим и дает нам основание попытаться уже более точно рассчитать энергию решетки хлористого натрия. При оценке энергии связи (рис. 3.10) использовалась экспериментальная величина энергии сродства к электрону иона Cl^- из табл. 3.4.

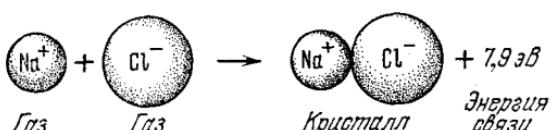
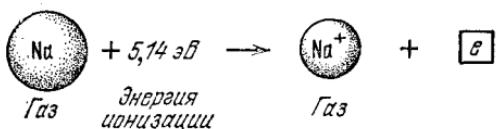
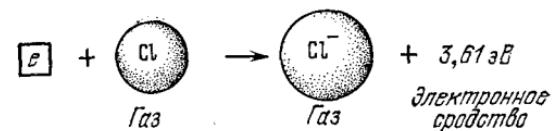


Рис. 3.10. Энергия, приходящаяся на одну молекулу кристалла хлористого натрия, равна $(7,9 - 5,1 + 3,6) = 6,4$ эВ. Эта величина ниже энергии отдельных нейтральных атомов. Энергия связи для отдельных ионов равна 7,9 эВ на одну молекулу. Все данные, приведенные на рисунке, получены экспериментально. Значения энергии ионизации даны в табл. 3.3, а электронного сродства — в табл. 3.4.

Электростатическая энергия, или энергия Маделунга. На больших расстояниях взаимодействие между ионами с зарядом $\pm q$ представляет собой кулоновское притяжение ионов противоположного знака с потенциалом $\pm q^2/r$ и кулоновское отталкивание ионов одного знака. Ионы образуют произвольную кристаллическую структуру в результате очень сильного кулоновского притяжения между ионами противоположного знака, превосходящего кулоновское отталкивание между ионами одного

ТАБЛИЦА 3.4

Энергия сродства к электрону (в эВ) для отрицательных ионов

Атом	Теория	Эксперимент	Атом	Теория	Эксперимент
H	0,7542	$0,77 \pm 0,02$	Si	1,39	—
Li	0,58	—	P	0,78	—
C	1,17	$1,25 \pm 0,03$	S	2,12	$2,07 \pm 0,07$
N	-0,27	—	Cl	3,56	$3,613 \pm 0,003$
O	1,22	$1,465 \pm 0,005$	Br	—	$3,363 \pm 0,003$
F	3,37	$3,448 \pm 0,005$	I	—	$3,063 \pm 0,003$
Na	0,78	—	W	—	$0,50 \pm 0,3$
Al	0,49	—	Re	—	$0,15 \pm 0,1$

Значения взяты главным образом из работы [19].

Замечание: Энергия сродства к электрону для устойчивого отрицательного иона положительна. Статического электрического поля нейтрального атома недостаточно для того, чтобы атом смог принять дополнительный электрон, однако этот электрон набывает в атоме электрический дипольный момент, а также более высокого порядка мультипольные моменты, в результате чего возникает потенциал притяжения, пропорциональный $-1/r^4$ и действующий на больших расстояниях. Во многих случаях этот поляризационный потенциал достаточно велик для того, чтобы свободный атом смог присоединить добавочный электрон.

знака. Это притяжение сходно с отталкиванием (некулоновским) между ионами на малых расстояниях. Отталкивание между ионами с электронными оболочками, характерными для атомов инертных газов, аналогично отталкиванию между атомами инертных газов. Притяжение, обусловленное силами Вандер-Ваальса, дает относительно малый вклад в энергию связи ионных кристаллов и составляет всего порядка 1—2% этой энергии. Основной вклад в энергию связи ионных кристаллов дает электростатическая энергия, называемая *энергией Маделунга*.

Если обозначить энергию взаимодействия между ионами i и j через U_{ij} , то полная энергия какого-либо одного иона i , учитывающая все взаимодействия этого иона, равна

$$U_i = \sum_j' U_{ij}, \quad (3.17)$$

где штрих у знака суммы означает, что суммирование ведется по всем j за исключением $j = i$. Предположим, что U_{ij} может быть представлено в виде суммы двух потенциалов: потенциала сил отталкивания некоторого центрального поля, изменяющегося по закону $\lambda \exp(-r/\rho)$, где λ и ρ — константы, определяемые эмпирическим путем, и кулоновского потенциала $\pm q^2/r$:

$$(СГС) \quad U_{ij} = \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) \pm \frac{q^2}{r_{ij}}. \quad (3.18)$$

где знак плюс берется в случае одинаковых зарядов, а минус — в случае разноименных зарядов. Первый член в (3.18), характеризующий отталкивание, описывает тот факт, что ионные остовы взаимодействуют так, как если бы они были достаточно жесткими и противодействовали бы перекрытию электронных оболочек соседних ионов. Выше мы видели, что это в большой степени обусловлено действием принципа Паули. Величины λ и ρ мы будем рассматривать как константы, определяемые из опытных значений¹⁾ постоянных решетки и сжимаемости. Здесь для записи эмпирического потенциала отталкивания использована экспонента, а не показательная функция R^{-12} , как в случае инертных газов. Изменение формы записи потенциала отталкивания здесь сделано, с одной стороны, для разнообразия, а с другой стороны — для того, чтобы получить более точное представление о характере сил отталкивания.

¹⁾ Для ионов мы не имеем данных, полученных в газовой фазе, что не позволяет провести независимое определение λ и ρ . Заметим, что ρ является величиной, характеризующей размер области существования взаимодействия отталкивания: когда $r = \rho$, то взаимодействие отталкивания уменьшается в e раз по сравнению со значением при $r = 0$. В СИ кулоновское взаимодействие записывается в форме $\pm q^2/4\pi\epsilon_0 r$; в этом разделе формулы записаны в системе СГС, в которой кулоновское взаимодействие имеет вид $\pm q^2/r$.

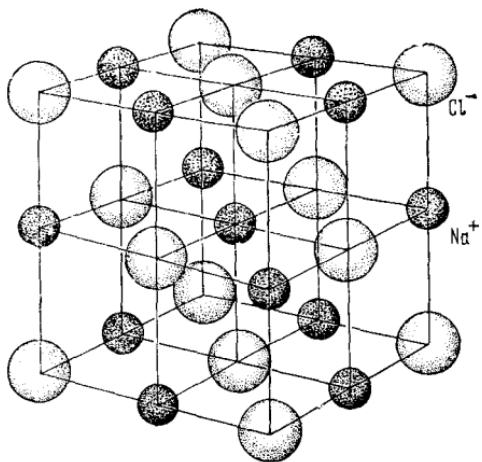


Рис. 3.11 Модель структуры хлористого натрия можно построить, располагая попарно ионы Na^+ и Cl^- в узлах простой кубической решетки. В кристалле каждый ион окружен шестью ближайшими соседями с зарядом противоположного знака и двенадцатью соседями, следующими за ближайшими, которые имеют заряд того же знака, что и исходный ион. Ион Na^+ обладает единичным положительным зарядом, так что его электронная оболочка идентична оболочке неона, а ион Cl^- обладает единичным отрицательным зарядом (оболочка аргона). Пространственная решетка NaCl — гранецентрированная кубическая (см гл. I)

В структуре NaCl (рис. 3.11) величина U_i не зависит от того, каков рассматриваемый ион i , положительный он или отрицательный. Поскольку сумма (3.17) может быть сделана быстро сходящейся, то ее величина не будет зависеть от местонахождения исходного иона в кристалле, если только он не находится вблизи поверхности кристалла. Если пренебречь поверхностными эффектами, то полную энергию решетки U_{tot} кристалла, состоящего из N молекул или $2N$ ионов, можно записать в виде

$$U_{\text{tot}} = NU_i, \quad (3.19)$$

где, однако, стоит N , а не $2N$, поскольку при расчете полной энергии решетки мы должны считать каждую взаимодействующую пару только один раз. Полная энергия решетки (3.19) есть энергия, необходимая для разделения кристалла на отдельные ионы и удаления их друг от друга на бесконечно большие расстояния.

Для дальнейшего удобно вновь ввести величины p_{ij} , определяемые соотношением $r_{ij} \equiv p_{ij}R$, где R — расстояние между соседними атомами в кристалле. Если мы учтем отталкивание только ближайших соседей, то получим:

$$(СГС) \quad U_{ii} = \begin{cases} \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - \frac{q^2}{R} & \text{для пар ближайших} \\ & \text{соседей,} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & \text{для всех прочих пар.} \end{cases} \quad (3.20)$$

Таким образом,

$$(СГС) \quad U_{\text{tot}} = NU_i = N \left(z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{aq^2}{R} \right), \quad (3.21)$$

где z — число ближайших соседей какого-либо иона, а через α обозначена постоянная Маделунга:

$$\boxed{a = \sum_I \frac{(\pm)}{p_{ij}}.} \quad (3.22)$$

Сумма (3.22) должна учитывать вклад ближайших соседей, число которых равно именно z . Вопрос о том, какой знак использовать, обсуждается ниже. В теории ионных кристаллов постоянная Маделунга является исключительно важной величиной. Ниже мы рассмотрим методы ее вычисления.

При равновесии $dU_{\text{tot}}/dR = 0$, и поэтому имеем:

$$(\text{СГС}) \quad N \frac{dU_i}{dR} = -\frac{Nz\lambda}{\rho} \exp(-R/\rho) + \frac{Naq^2}{R^2} = 0, \quad (3.23)$$

или

$$(\text{СГС}) \quad R_0^2 \exp(-R_0/\rho) = \frac{\rho a q^2}{z \lambda}. \quad (3.24)$$

Из (3.24) можно определить равновесное расстояние R_0 , если известны параметры ρ и λ , характеризующие отталкивание. Для перехода в систему СИ заменяем в формулах q^2 на $q^2/4\pi e_0$.

Полную энергию кристаллической решетки, состоящей из $2N$ ионов и находящейся в состоянии равновесия, можно, используя (3.21) и (3.24), записать так:

$$(\text{СГС}) \quad U_{\text{tot}} = -\frac{Naq^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right). \quad (3.25)$$

Величина $-Naq^2/R_0$ есть энергия Маделунга. Ниже [см. (3.32)] мы установим, что величина ρ приблизительно равна $0,1R_0$, так что полную энергию связи можно почти целиком отнести к кулоновской энергии (энергии Маделунга). Малая величина отношения ρ/R_0 означает, что силы отталкивания очень короткодействующие и резко изменяются с расстоянием.

Вычисление постоянной Маделунга¹⁾. Расчет постоянной α был впервые выполнен Маделунгом [20]. Мощный общий метод вычисления сумм по решетке был развит Эвальдом [21]²⁾. Эвьеен и Франк [22, 23] предложили более простые методы, в которых при расчетах используются быстро сходящиеся ряды.

По определению (3.22) постоянная Маделунга α выражается формулой

$$\alpha = \sum_I' \frac{(\pm)}{p_{ij}},$$

1) Подробный обзор и обширная библиография по этому вопросу даны в работе Тоси [10].

2) См. также Приложение I ко второму изданию этой книги.

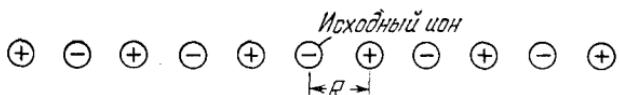


Рис. 3.12. Цепочка ионов противоположного знака. R — расстояние между соседними ионами.

где теперь, если исходный ион имеет отрицательный заряд, мы будем брать знак плюс для положительных ионов и минус для отрицательных. Постоянную Маделунга можно определять и другой (эквивалентной) формулой:

$$\frac{a}{R} = \sum_j' \frac{(\pm)}{r_j}, \quad (3.26)$$

где r_j — расстояние иона с номером j от исходного и R — расстояние между соседними ионами. Необходимо подчеркнуть, что величина α будет зависеть от того, будет ли она определяться через расстояние между соседними ионами R или через постоянную решетки a , или через какую-нибудь другую подходящую длину. *Надо быть очень внимательным!*

Как пример, мы рассчитаем сначала величину постоянной Маделунга для бесконечной цепочки ионов противоположного знака (рис. 3.12). Выберем отрицательный ион за исходный, а через R обозначим расстояние между соседними ионами. Тогда

$$\frac{a}{R} = 2 \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right],$$

или

$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right].$$

Множитель 2 появился потому, что на каждом данном расстоянии r_j имеются два иона одинакового знака: один справа от исходного иона, а другой слева. Просуммировать полученный числовой ряд не представляет труда, если вспомнить разложение

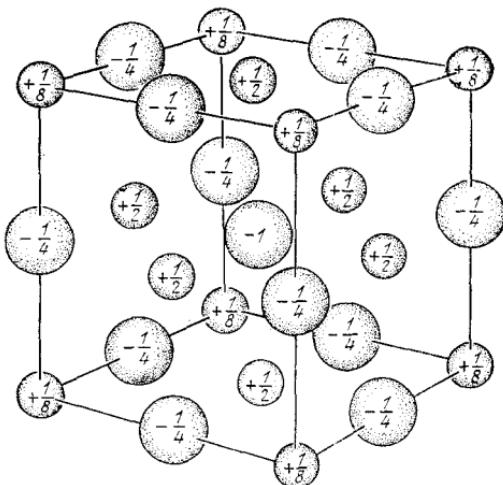
$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

Следовательно, для одномерной цепочки постоянная Маделунга равна

$$\alpha = 2 \ln 2. \quad (3.27)$$

В случае трех измерений осуществить суммирование рядов значительно труднее. Нет возможности сколько-нибудь обоснованно выписать члены ряда в определенной последовательности. Однако более важно то, что члены ряда надо расположить так, чтобы его положительная и отрицательная части почти компенсировали одна другую, в противном случае трудно обеспечить сходимость рядов.

Рис. 3.13. Модель структуры хлористого натрия, используемая для расчета постоянной Маделунга по методу Эвьеена. Показана одна элементарная ячейка. Дроби на рисунке обозначают ту часть заряда иона, которая должна быть приписана одной элементарной ячейке. Так, ей принадлежит заряд $+1/2$ от каждого иона Na^+ , расположенного на грани, заряд $-1/4$ от каждого иона Cl^- , расположенного на ребре, и заряд $+1/3$ от каждого иона Na^+ , расположенного в углу



В структуре хлористого натрия (рис. 3.11) у отрицательного иона, взятого за исходный, имеется в качестве ближайших соседей шесть положительных ионов (для них введенная выше величина $p = 1$), которые дадут положительный вклад в α , равный $6/1$. Далее имеется 12 отрицательных ионов (соседи, следующие за ближайшими), для которых $p = \sqrt{2}$; это дает отрицательный вклад, равный $-12/\sqrt{2}$; восемь положительных ионов с $p = \sqrt{3}$ дадут $8/\sqrt{3}$, шесть отрицательных с $p = 2$ дадут $-6/2$, и т. д. В результате получим числовой ряд:

$$\alpha = \frac{6}{1} - \frac{12}{2^{1/2}} + \frac{8}{3^{1/2}} - \frac{6}{2} + \dots = 6,000 - 8,485 + 4,620 - 3,000 + \dots$$

Очевидно, что сходимость у этого ряда плохая.

Мы можем улучшить сходимость ряда, если выделить в решетке группы ионов так, чтобы группа была более или менее электрически нейтральной, причем при необходимости можно «делить» ион между различными группами и вводить в рассмотрение даже дробные доли зарядов. Физическое обоснование введения нейтральных групп связано с тем, что потенциал нейтрального ансамбля ионов падает с расстоянием значительно быстрее¹⁾, чем потенциал ансамбля, обладающего избытком заряда.

В структуре хлористого натрия мы получаем почти нейтральные группы ионов, рассматривая заряды на элементарных кубах следующим образом: заряды на гранях считаем распределенными между двумя соседними элементарными ячейками, заряды на ребрах — между четырьмя ячейками, заряды в углах —

¹⁾ Потенциал единичного заряда убывает с расстоянием как $1/r$, диполя — как $1/r^2$, квадруполя — как $1/r^3$, и т. д.

между восемью ячейками. Первый куб (рис. 3.13), заключающий в себе исходный отрицательный ион, имеет шесть положительных зарядов на гранях куба, двенадцать отрицательных на ребрах куба и восемь положительных в углах куба. Вклад в α от первого куба можно записать в виде суммы

$$\frac{6/2}{1} - \frac{12/4}{2^{1/2}} + \frac{8/8}{3^{1/2}} = 1,46.$$

Проделывая аналогичную операцию с ионами второго, большего куба¹⁾, заключающего в себе исходный первый куб, получаем: $\alpha = 1,75$ — значение, которое уже очень близко к точному значению $\alpha = 1,747565$, полученному для решетки хлористого натрия.

Некоторые типичные значения постоянной Маделунга, вычисленные для единичных зарядов ионов и *относящиеся к расстояниям между ближайшими соседями*:

Структура	α
Хлористый натрий NaCl	1,747565
Хлористый цезий CsCl	1,762675
Цинковая обманка ZnO	1,6381

Структура хлористого цезия показана на рис. 1.26 (стр. 41). Каждый ион находится в центре куба, образованного восемью ионами с зарядами противоположных знаков. В решетке со структурой хлористого цезия вклад кулоновской энергии в полную энергию связи несколько больше (примерно на 1%), чем в решетке со структурой хлористого натрия, хотя расстояния между ближайшими соседями в решетках обеих этих структур одинаковы. Это связано с тем, что у хлористого цезия величина постоянной Маделунга несколько больше. Однако у хлористого цезия каждый ион имеет больше ближайших соседей, так что энергия отталкивания выше; каждый ион имеет восемь ближайших соседей, дающих вклад в энергию отталкивания, а у хлористого натрия этих соседей только шесть.

В решетке со структурой хлористого натрия энергия отталкивания составляет примерно 10% полной энергии; можно ожидать, что в решетке со структурой хлористого цезия энергия отталкивания составляет $\frac{8}{6} \times 10\% \approx 13\%$ полной энергии. Это различие в величине энергии отталкивания приводит к такому различию в кулоновской энергии, которое, несмотря на свою малую величину, даст определенное преимущество структуре

¹⁾ Второй куб включает в себя те части зарядов, которые не вошли в первый.

хлористого натрия. В задаче 3.3 проводится сравнение структуры NaCl и кубической модификации структуры ZnS .

Ионных кристаллов со структурой хлористого натрия известно значительно больше, чем со структурой хлористого цезия. Однако, поскольку разница в величине энергии связи мала, часто вопрос об устойчивости той или иной соли приходится решать, исходя из соображений, основанных на анализе энергетических эффектов второго порядка. Подробное обсуждение стабильности этих двух типов решеток имеется в обзоре Тоси [10].

Объемный модуль упругости. Выше было найдено [соотношение (3.12)], что объемный модуль упругости при абсолютном нуле равен $B = V d^2U/dV^2$, где V — объем. Для структуры хлористого натрия объем, занимаемый N молекулами, равен $V = 2NR^3$, где R — расстояние между ближайшими соседями. Это следует из того, что объем, занимаемый одной молекулой, равен $1/4a^3$, где $a = 2R$ (рис. 3.11). Итак, имеем:

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR} \frac{dR}{dV}; \quad \frac{dR}{dV} = \frac{1}{dV/dR} = \frac{1}{6NR^2}, \quad (3.28)$$

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d^2U}{dR^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 + \frac{dU}{dR} \frac{d^2R}{dV^2}. \quad (3.29)$$

В состоянии равновесия $R = R_0$, а $dU/dR = 0$; следовательно,

$$B = V \frac{d^2U}{dR^2} \left(\frac{1}{6NR_0^2} \right)^2 = \frac{1}{18NR_0} \frac{d^2U}{dR^2}. \quad (3.30)$$

Из (3.21) и (3.24) имеем:

$$(\text{СГС}) \quad \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0} = \frac{Nz\lambda}{\rho^2} e^{-R_0/\rho} - \frac{2N\alpha q^2}{R_0^3} = \frac{N\alpha q^2}{R_0^3} \left(\frac{R_0}{\rho} - 2 \right),$$

откуда

$$(\text{СГС}) \quad B = \frac{\alpha q^2}{18R_0^4} \left(\frac{R_0}{\rho} - 2 \right). \quad (3.31)$$

Последнее соотношение можно решить относительно ρ , используя экспериментальные значения R_0 и модуля упругости. Затем по формуле (3.25) можно рассчитать энергию связи и сравнить полученные значения с экспериментальными. Проведем такой расчет для хлористого калия. Экспериментальное значение модуля упругости KCl , экстраполированное к абсолютному нулю, равно $B = 1,97 \cdot 10^{11}$ дин/см², или $1,97 \cdot 10^{10}$ Н/м² (см. формулу (4.29) и табл. 4.1 из главы 4). Расстояние между ближайшими соседями R_0 равно $3,14 \cdot 10^{-8}$ см, $\alpha = 1,75$; используя (3.31), получим:

$$(\text{СГС}) \quad \frac{R_0}{\rho} = \frac{18R_0^4 B}{\alpha q^2} + 2 \approx 10,4. \quad (3.32)$$

Таким образом, взаимодействие отталкивания проявляется в области размером $\rho \approx 0,30 \cdot 10^{-8}$ см.

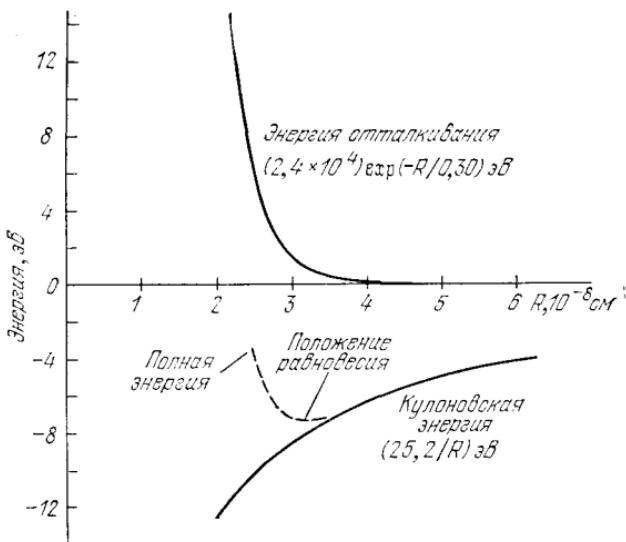


Рис. 3.14. Зависимость полной энергии молекулы кристалла KCl от расстояния между ионами. Полная энергия складывается из кулоновской энергии и энергии отталкивания.

Используя полученную величину R_0/ρ , по формуле (3.25) получаем расчетное значение энергии связи:

$$(СГС) \quad \frac{U_{\text{tot}}}{N} = -\frac{\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right) \approx -7,26 \text{ эВ}; \quad (3.33)$$

оно прекрасно согласуется с опытным значением $-7,397$ эВ для KCl вблизи абсолютного нуля (табл. 3.5).

Параметр λ , определяющий энергию отталкивания, можно найти из (3.24):

$$(СГС) \quad z\lambda = \frac{\rho\alpha q^2}{R_0^2} e^{R_0/\rho} \approx 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ эрг}, \quad (3.34)$$

если число ближайших соседей $z = 6$.

Вклад кулоновской энергии и энергии отталкивания в полную энергию кристалла KCl показан на рис. 3.14.

Некоторые данные по свойствам щелочно-галоидных кристаллов со структурой хлористого натрия приведены в табл. 3.5. Параметры λ и ρ , характеризующие взаимодействие отталкивания, очень сильно зависят от используемых значений B и R_0 , но энергия связи оказывается относительно нечувствительной¹⁾ к величине ρ . Расчетные величины энергии связи находятся в очень хорошем соответствии с опытными величинами.

¹⁾ Заметим, что в формулах (3.32)–(3.34) мы использовали значение модуля упругости KCl при 0°К, которое отличается на 10% от значения модуля, данного в табл. 3.5 для комнатной температуры. Эта разница в модуле упругости изменит, возможно, значение λ на множитель 3. Величина энергии связи не очень чувствительна к величине модуля упругости.

ТАБЛИЦА 3.5

Свойства щелочно-галоидных кристаллов со структурой хлористого натрия

Кристалл	Расстояние между ближайшими соседями R_0 , Å	Объемный модуль упругости B , 10^{11} дин/см 2	Параметр, определяющий энергию отталкивания, $z\lambda$, 10^{-8} эрг	Размер области взаимодействия отталкивания ρ , Å	Энергия связи, ккал/моль	
					эксперимент	расчет
LiF	2,014	6,71	0,296	0,291	-242,3 [-246,3]	-242,2
LiCl	2,570	2,98	0,490	0,330	-198,9 [-201,8]	-192,9
LiBr	2,751	2,38	0,591	0,340	-189,8	-181,0
LiI	3,000	(1,71)	0,599	0,366	-177,7	-166,1
NaF	2,317	4,65	0,641	0,290	-214,4 [-217,9]	-215,2
NaCl	2,820	2,40	1,05	0,321	-182,6 [-185,3]	-178,6
NaBr	2,989	1,99	1,33	0,328	-173,6 [-174,3]	-169,2
NaI	3,237	1,51	1,58	0,345	-163,2 [-162,3]	-156,6
KF	2,674	3,05	1,31	0,298	-189,8 [-194,5]	-189,1
KCl	3,147	1,74	2,05	0,326	-165,8 [-169,5]	-161,6
KBr	3,298	1,48	2,30	0,336	-158,5 [-159,3]	-154,5
KI	3,533	1,17	2,85	0,348	-149,9 [-151,1]	-144,5
RbF	2,815	2,62	1,78	0,301	-181,4	-180,4
RbCl	3,291	1,56	3,19	0,323	-159,3	-155,4
RbBr	3,445	1,30	3,03	0,338	-152,6	-148,3
RbI	3,671	1,06	3,99	0,348	-144,9	-139,6

Таблица составлена на основании таблиц из обзора Тоси [10].

Все значения (за исключением приведенных в скобках) даны при комнатной температуре и атмосферном давлении, без поправки на отклонение величин R_0 и U от их значений при абсолютном нуле. Значения в скобках соответствуют абсолютному нулю температуры и нулевому давлению (из частного сообщения Брюэра).

Параметр $z\lambda$ рассчитан из соотношений (3.24) и (3.31) с использованием значений B и R_0 ; для структуры типа хлористого натрия $z=6$.

Параметр ρ рассчитан из соотношения (3.31) с использованием значений B и R_0 .

Энергия связи рассчитана из соотношения (3.33) с использованием значений B и R_0 .

КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Ковалентная связь осуществляется посредством классической электронной пары. В химии и особенно в органической химии эта связь называется гомополярной. Ковалентная связь является сильной связью; например, связь между двумя атомами углерода в алмазе имеет энергию связи 7,3 эВ, если рассматриваются отдельные нейтральные атомы. Эта величина сравнима с силой связи в ионных кристаллах, несмотря на тот факт, что ковалентная связь является связью, осуществляемой между нейтральными атомами. Ковалентная связь характеризуется явно выраженным свойством направленности. Так, в кристаллах

углерода, кремния и германия, имеющих структуру алмаза¹⁾, каждый атом помещается в центре тетраэдра, образованного четырьмя атомами, являющимися его ближайшими соседями, хотя такое расположение и приводит к «просторной» в геометрическом смысле упаковке атомов в решетке. Коэффициент заполнения (отношение объема всех атомов к объему кристалла) для структуры алмаза равен 0,34, в то время как для плотноупакованной структуры — 0,74 (см. задачу 1.4, стр. 57). В структурах с тетраэдрическими связями каждый атом может иметь только четырех ближайших соседей, тогда как в плотноупакованных структурах число ближайших соседей равно двенадцати.

Ковалентная связь образуется обычно двумя электронами, по одному от каждого из соединяющихся атомов. Электроны, образующие связь, стремятся к частичной локализации в пространстве между двумя атомами, соединенными этой связью. Спины этих двух электронов антипараллельны.

Согласно принципу Паули атомы с заполненными электронными оболочками отталкиваются. Если оболочки не заполнены, то перекрытие электронных оболочек может происходить без перехода электронов на более высокие энергетические уровни. Сравним длину связи (2 Å) между атомами хлора в молекуле Cl₂ с расстоянием между атомами Ag в твердом Ag (3,76 Å); сравним также энергию связи для этих двух элементов, данные в табл. 3.1. Разница между молекулой Cl₂ и парой соседних атомов Ag в кристалле Ag состоит в том, что атом Cl имеет пять электронов в 3p-оболочке, а атом Ag — шесть, полностью заполняющих оболочку, так что силы отталкивания в Ag больше, чем в Cl.

Углероду, кремнию и германию не хватает четырех электронов до заполнения их электронных оболочек, и поэтому атомы этих элементов могут притягиваться за счет перекрытия оболочек. Электронная конфигурация атома углерода такова: 1s²2s²2p². Более подробно этот вопрос рассматривается в работах по квантовой химии, где показано, что для образования тетраэдрических ковалентных связей атом углерода должен сначала приобрести электронную конфигурацию 1s²2s²p³. Этот переход из основного состояния требует только 4 эВ; эта величина больше той, которая вновь приобретается при образовании связи.

Если кристаллы с ковалентным и ионным типами связи рассматривать как предельные случаи, то между ними имеется, по-видимому, непрерывный ряд кристаллов, обладающих промежуточными типами связи. Часто бывает важно оценить, в какой степени данная связь является ионной или ковалентной. Весьма успешная полуэмпирическая теория частично ионной или кова-

¹⁾ Нельзя переоценивать сходство характера связи в углероде и кремнии. Можно сказать, что углерод является неотъемлемым компонентом биологических объектов, а кремний — геологических

ТАБЛИЦА 3.6

Степень ионности связи в кристаллах бинарных соединений

Кристалл	Степень ионности связи	Кристалл	Степень ионности связи
Si	0,00	GaAs	0,32
SiC	0,18	GaSb	0,26
Ge	0,00	CuCl	0,75
ZnO	0,62	CuBr	0,74
ZnS	0,62	AgCl	0,85
ZnSe	0,63	AgBr	0,85
ZnTe	0,61	AgI	0,77
CdO	0,79	MgO	0,84
CdS	0,69	MgS	0,79
CdSe	0,70	MgSe	0,79
CdTe	0,67		
InP	0,44	LiF	0,92
InAs	0,35	NaCl	0,94
InSb	0,32	RbF	0,96

Таблица составлена на основе данных из работ Филипса [24, 25].

левентной связи в диэлектрическом кристалле была развита Филипсом [24, 25]; некоторые данные из его работ приведены в табл. 3.6. Из этой таблицы видно, что NaCl можно считать ионным кристаллом, а SiC и GaAs¹⁾ — преимущественно ковалентными. Атомы с почти заполненными оболочками (Na, Cl) обнаруживают тенденцию к ионной связи, тогда как атомы III, IV и V групп периодической системы элементов обнаруживают тенденцию к ковалентной связи (In, S, Ge, Si, As). В табл. 3.7 приведены значения энергии ковалентной связи для некоторых пар атомов.

Связь между атомами водорода в молекуле H₂ является одним из наиболее простых примеров ковалентной связи. Этот вопрос детально обсуждается Полингом и Уилсоном [9]. Очень сильная связь двух атомов водорода образуется (рис. 3.15), когда спины двух электронов, образующих связь, антипараллельны. Сила связи зависит от относительной ориентации спинов не потому, что между спинами действуют сильные магнитные

¹⁾ Арсенид галлия имеет структуру кубического кристалла ZnS (гл. 1). Рентгеновский структурный фактор отражения (200) зависит от разности атомных факторов рассеяния атомов Ga и As; если бы эти атомы находились в ионных состояниях Ga⁺ и As⁺, то число электронов у них было бы равным и структурный фактор должен был бы показывать только различные распределения электронной плотности. Если бы Ga и As находились в нейтральном состоянии, то число электронов у них было бы разным и структурный фактор был бы больше, чем для ионного состояния; результаты экспериментов см. в работе [26].

ТАБЛИЦА 3.7

Значения энергии ковалентной связи для некоторых пар атомов
(по Полингу)

Связь	Энергия связи		Связь	Энергия связи	
	эВ	ккал/моль		эВ	ккал/моль
H—H	4,5	104	P—P	2,2	51
C—C	3,6	83	O—O	1,4	33
Si—Si	1,8	42	Te—Te	1,4	33
Ge—Ge	1,6	38	Cl—Cl	2,5	58

дипольные силы, а потому, что в соответствии с ориентацией спинов в силу действия принципа Паули изменяется распределение заряда. Зависящая от взаимной ориентации спинов кулоновская энергия называется *обменной энергией*.

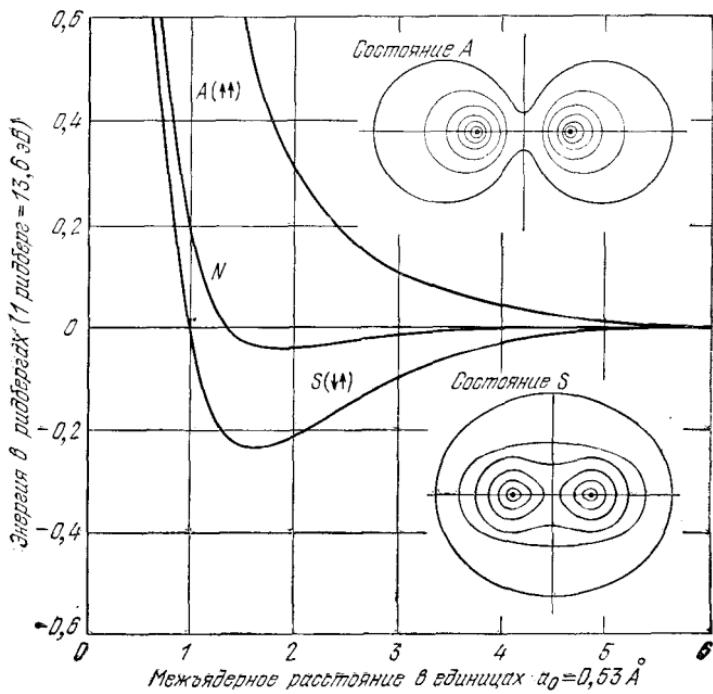


Рис. 3.15. Зависимость энергии молекулы водорода, состоящей из нейтральных атомов, от межъядерного расстояния. Энергия связи имеет отрицательное значение. Кривая *N* построена на основании классического расчета с использованием плотности заряда свободного атома. В состоянии *A* электроны имеют параллельные спины, при этом учитывается действие принципа Паули. В состоянии *S* электроны имеют антипараллельные спины. Состояние *S* является стабильным. Контурными линиями показано распределение плотности заряда в состояниях *A* и *S*.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Металлы характеризуются высокой электропроводностью, и поэтому следует думать, что значительная часть электронов в металле должна быть свободной, чтобы иметь возможность перемещаться. Обычно на атом приходится один или два свободных электрона. Электроны, способные принимать участие в явлении проводимости, называются электронами проводимости. В некоторых металлах взаимодействие ионных остовов с электронами проводимости дает большой вклад в энергию связи, однако характерной особенностью металлической связи является уменьшение кинетической энергии валентного электрона в металле по сравнению со свободным атомом. Это утверждение подробно рассматривается в гл. 10.

Кристаллы щелочных металлов мы можем представлять себе в виде правильно расположенных положительных ионов, погруженных в более или менее однородную отрицательную электронную «жидкость». Металлы переходных групп и ближайшие к ним в периодической системе элементов металлы имеют крупные электронные *d*-оболочки и характеризуются большими энергиями связи (табл. 3.1). Это может быть обусловлено отчасти ковалентной связью и отчасти ван-дер-ваальсовым взаимодействием ионных остовов. В кристаллах железа и вольфрама, например, *d*-электроны вносят существенный вклад в энергию связи.

Энергия связи щелочных металлов, как видно из табл. 3.1, значительно меньше, чем энергия связи кристаллов галоидных соединений этих металлов — щелочно-галоидных кристаллов; это объясняется тем, что связь, обязанная своим происхождением почти свободным электронам проводимости, не является очень сильной. Одна из причин этого — относительно большие межатомные расстояния в решетке щелочных металлов, поскольку кинетическая энергия электронов проводимости благоприятствует большим межатомным расстояниям, приводя, таким образом, к слабой связи.

Вообще, металлы имеют тенденцию кристаллизоваться в относительно плотноупакованные структуры: ГЦК, ОЦК, гексагональную плотноупакованную структуру и некоторые другие плотноупакованные структуры.

Мы заканчиваем эту часть цитатой из статьи Вигнера и Зейтца [27]:

«Если бы имелась такая вычислительная машина, которая была бы в состоянии решить уравнение Шредингера для каждого металла и получить тем самым интересующие нас физические величины, такие как энергия связи, постоянная решетки и аналогичные параметры, то все же неясно, много ли мы этим достигли бы. Вероятно, полученные результаты совпадали бы с экспериментально определенными величинами, и ничего особо

нового мы из такого расчета не почерпнули бы. Было бы предпочтительней вместо этого иметь реальную картину поведения волновых функций, а также простое описание существа факторов, определяющих связь и различие свойств от металла к металлу».

КРИСТАЛЛЫ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Поскольку нейтральный водород имеет только один электрон, он должен обладать одной связью, позволяющей ему вступать в соединение лишь с каким-либо одним атомом другого сорта. Однако известно, что при некоторых условиях атом водорода может быть связан значительными силами притяжения одновременно с двумя атомами, образуя тем самым так называемую *водородную связь* между ними [28]; энергия такой связи — примерно 0,1 эВ. Считают, что водородная связь имеет в основном ионный характер, поскольку она возникает лишь между наиболее электроотрицательными атомами, в частности между атомами F, O и N. В предельном случае, когда водородная связь носит чисто ионный характер, атом водорода теряет свой единственный электрон и, отдавая его одному из двух атомов молекулы, превращается в протон, который и осуществляет связь между атомами. Малые размеры протона не позволяют

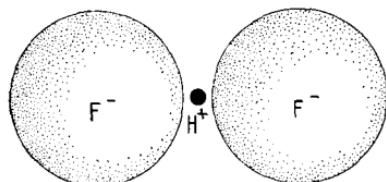


Рис. 3.16а. Пример водородной связи между ионами фтора в HF_2^- . Показан предельный случай, когда связь осуществляется с помощью протона.

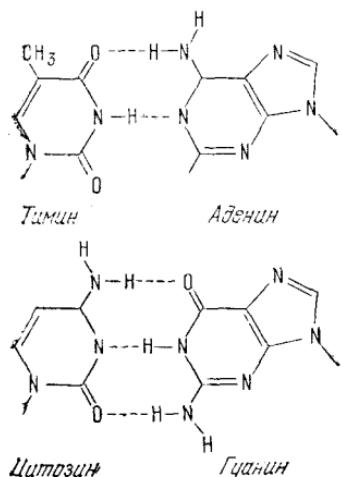


Рис. 3.16б. Водородная связь, осуществляемая между органическими основаниями, что характерно, например, для молекулы ДНК [30].

ему иметь ближайшими соседями более чем два атома; атомы столь сильно сближены, что на таком коротком участке не могут поместиться более чем два атома. Таким образом, водородная связь осуществляется только между двумя атомами (рис. 3.16а).

Водородная связь является важнейшей формой взаимодействия между молекулами H_2O и обуславливает вместе с электростатическим притяжением электрических дипольных моментов удивительные физические свойства воды и льда [29]. Водородная связь ограничивает размеры белковых молекул и обуславливает их обычно наблюдаемую геометрическую структуру. Она играет также важную роль в таких явлениях, как, например, полимеризация фтористоводородных соединений и муравьиной кислоты. Она существенна для объяснения свойств некоторых сегнетоэлектрических кристаллов, например дигидрофосфата калия (KDP), и играет важную роль в молекулярной генетике ([30]; см. также [31, 32]), обуславливая отчасти возможность такого процесса, как спаривание двух спиралей молекулы ДНК (рис. 3.16б).

АТОМНЫЕ РАДИУСЫ

Расстояния между атомами в кристаллах можно измерить очень точно (часто с точностью до пятого знака) с помощью методов, использующих дифракцию рентгеновских лучей. Но можно ли определить, какую часть измеряемого расстояния между атомами и ионами можно отнести к атому *A* и какую часть к атому *B*? Можно ли приписать определенное значение радиусу атома или иона независимо от природы и состава кристалла?

На эти вопросы можно ответить однозначно: *нет*. Распределение электронного заряда в атоме не ограничивается жесткой сферической границей. Размер атома натрия зависит от того, будет ли этот атом свободным или будет находиться в металлическом или ионном кристалле. Радиус атома натрия в металлическом натрии может быть выбран равным 1,86 Å, что равно половине расстояния между ближайшими соседями, равного 3,72 Å. Определенное с помощью дифракции электронов в газообразном F_2 расстояние между ядрами атомов фтора равно 1,44 Å, а половина этого расстояния — 0,72 Å. Суммируя 1,86 Å и 0,72 Å, получаем оценочную величину длины связи атомов натрия и фтора: 2,58 Å. Реально наблюдаемое расстояние между атомами Na и F в кристаллах фтористого натрия несколько меньше и равно 2,32 Å, так что использованные здесь значения атомных радиусов не очень точны. Ионные радиусы ионов Na^+ и F^- , приводимые в табл. 3.8, равны, соответственно, 0,98 Å и 1,33 Å, а сумма ионных радиусов составляет 2,31 Å. Хорошее соответствие между последней величиной и наблюдаемым для

ТАБЛИЦА 3.8

Атомные и ионные радиусы (в Å)

H	He	B	C	N	O	F	Ne											
Li	Be	0.16	0.27	0.46	0.33	0.58												
Na	Mg	0.88	0.77	0.70	0.66	0.64												
		<i>Радиусы иона M^+ с заполненными электронами, обозначенный</i>																
		<i>Гетероатомные ионы с заполненными</i>																
		<i>Радиусы ионов в заполненном состоянии</i>																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
1.33	0.94	0.68	0.60	0.76	0.88	0.90	0.94	0.98	1.04	1.07	1.35	1.31	1.26	1.22	1.18	1.14	1.11	2.00
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	St	Te	I	Xe	
1.48	1.10	0.88	0.77	0.67													2.16	2.17
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
1.67	1.29	1.04																
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
1.75	1.37	1.11	0.92	0.77	0.64	0.58	0.53	0.48	0.44	0.40	0.37	0.34	0.31	0.29	0.26	0.24		
			1.11	1.08	1.04													

Приведены приближенные значения: значения стандартных радиусов ионов, имеющих электронную конфигурацию атомов инертных газов (заполненную электронную оболочку), должны использоваться с учетом поправок, взятых из табл. 3.9. Валентность иона указывается возле значения радиуса иона (индекс слева вверху).

кристалла значением 2,32 Å не является неожиданностью: табличные значения ионных радиусов обычно подбираются таким образом, что их суммы являются в среднем межъядерными расстояниями в кристаллах при комнатной температуре.

Понятие атомного радиуса может быть полезным и весьма плодотворным, если им пользоваться осторожно и в надлежащей ситуации. Расстояние между атомами углерода в структуре алмаза равно 1,54 Å, половина этого расстояния составляет 0,77 Å. В кремнии, имеющем ту же кристаллическую структуру, половина межатомного расстояния равна 1,17 Å. Карбид кремния SiC кристаллизуется в двух формах; в обеих формах каждый атом окружен четырьмя атомами другого сорта. Если сложить данные выше значения радиусов атомов C и Si, то для длины связи C—Si получится значение 1,94 Å, которое находится в хорошем соответствии с наблюдаемым значением 1,89 Å для этой связи. Такого же рода совпадение с экспериментальными результатами (с точностью до нескольких процентов) будет наблюдаться при использовании таблиц атомных радиусов¹⁾.

Тетраэдрические ковалентные радиусы. Полинг предложил набор эмпирических тетраэдрических ковалентных атомных радиусов (см. табл. 3.8) для атомов в кристаллах, имеющих координационное число 4. К таким кристаллам относятся, например, алмаз, кристаллы кубической и гексагональной модификации ZnS. Значительное число наблюдаемых межатомных расстояний в соответствующих соединениях хорошо согласуется с суммами тетраэдрических радиусов, составляющих эти соединения атомов.

Радиусы ионов в кристаллах. В табл. 3.8 приведены значения радиусов ионов с заполненной электронной оболочкой (для некоторых химических элементов в кристаллическом состоянии), взятые из неопубликованной работы Захариазена. Эти ионы имеют, таким образом, электронную конфигурацию, характерную для атомов инертных газов. Значения этих ионных радиусов должны использоваться с учетом поправок, взятых из табл. 3.9.

В качестве примера использования таблиц рассмотрим титанат бария BaTiO₃ (структура показана на рис. 14.2, стр. 496). При комнатной температуре измеренное среднее значение постоянной решетки этого кристалла равно 4,004 Å. Каждый ион бария Ba⁺⁺ имеет в качестве ближайших соседей двенадцать ионов O⁻⁻, так что координационное число равно двенадцати и

¹⁾ Таблицы атомных и ионных радиусов можно найти в главах 7, 11 и 13 книги Полинга [33], в справочнике Ландольта-Бернштейна [34], в работах [35—39]. Подробный анализ значений ионных радиусов окислов и флюоридов содержится в работе Шэннона и Превита [40]. Значения ионных радиусов щелочно-галоидных кристаллов критически пересмотрены в работе Тоси [10].

ТАБЛИЦА 3.9

Поправки к значениям радиусов ионов с заполненной электронной оболочкой, приведенным в табл. 3.8

(Из неопубликованной работы Захариазена.)

N	$\Delta_N, \text{ \AA}$	N	$\Delta_N, \text{ \AA}$	N	$\Delta_N, \text{ \AA}$
1	-0,50	5	-0,05	9	+0,11
2	-0,31	6	0	10	+0,14
3	-0,19	7	+0,04	11	+0,17
4	-0,11	8	+0,08	12	+0,19

Расстояние D между ионами для ионных кристаллов равно $D_N = R_C + R_A + \Delta_N$, где N — координационное число катиона, R_C и R_A — обычные радиусы катиона и аниона, Δ_N — поправка, зависящая от координационного числа. Приведенные данные относятся к комнатной температуре.

используется поправка Δ_{12} из табл. 3.9. Если предположить, что структура титаната бария определяется соприкосновением ионов Ba и O, из табл. 3.8 имеем: $D_{12} = 1,29 + 1,46 + 0,19 = 2,94$, следовательно, постоянная решетки $a = 4,16 \text{ \AA}$. Если же структура определяется соприкосновением ионов Ti и O, то $D_6 = 0,60 + 1,46 = 2,06$ и, следовательно, $a = 4,12 \text{ \AA}$. Так как истинная постоянная решетки несколько меньше, чем вычисленная указанным образом, то можно, по-видимому, предположить, что характер связи в титанате бария является не чисто ионным, а частично ковалентным.

Для хлористого натрия, в котором связь является, по-видимому, преимущественно ионной, имеем: $D_6 = 0,98 + 1,81 = 2,79$ и, следовательно, $a = 5,58 \text{ \AA}$, а реально наблюдаемое значение при комнатной температуре равно $5,63 \text{ \AA}$.

В табл. 3.10 приведены значения длин связей и энергий связи для одинарных, двойных и тройных углеродных связей.

ТАБЛИЦА 3.10

Углеродные связи

Тип связи	Длина связи, \AA	Энергия связи, эВ
C—C	1,54	3,60
C=C	1,33	6,37
C≡C	1,20	8,42

РЕЗЮМЕ

1. Атомы в кристаллах инертных газов связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса (наведенное диполь-дипольное взаимодействие), которые изменяются с расстоянием R обратно пропорционально R^6 .

2. Возникновение сил отталкивания между атомами вызывается обычно тремя причинами: а) увеличением кинетической энергии наиболее удаленных от ядра электронов, что является следствием сферической локализации электронного заряда в атоме; б) электростатическим отталкиванием перекрывающихся электронных облаков и в) принципом Паули, в силу которого электроны перекрывающихся электронных оболочек, имеющие параллельные спины, переходят на уровни с более высокой энергией.

3. Ионы образуют ионные кристаллы за счет электростатического притяжения ионов разного знака. Энергия электростатического взаимодействия в структуре, состоящей из $2N$ ионов с зарядами $\pm q$, равна

$$(\text{СГС}) \quad U = -N\alpha \frac{q^2}{R} = -N \sum \frac{(\pm)q^2}{r_{ij}},$$

где α — постоянная Маделунга, а R — расстояние между ближайшими соседями.

4. Связь между атомами в металлах в значительной степени обусловлена уменьшением кинетической энергии валентных электронов в металле по сравнению с кинетической энергией электронов в свободном атоме.

5. Ковалентная связь характеризуется перекрытием электронных оболочек атомов и участием в образовании связи электронов с антипараллельными спинами. Вклад во взаимодействие отталкивания, обусловленный действием принципа Паули, уменьшается для электронов с антипараллельными спинами, что делает возможным большую степень перекрытия электронных оболочек. Электроны перекрывающихся электронных оболочек связывают ионные оставы посредством электростатического притяжения.

ЗАДАЧИ

3.1. **Ионные радиусы.** а) Сравнить ионные радиусы Захарназена из табл. 3.8 с опытными значениями постоянных решетки для кристаллов CsCl , NaCl и KBr .

б) Сравнить тетраэдрические радиусы со значениями постоянных решетки CuF , ZnS и InSb .

Примечание: Постоянные решетки указанных кристаллов даны в гл. 1.

3.2. **Линейный ионный кристалл.** Рассмотреть цепочку $2N$ ионов с зарядами противоположного знака $\pm q$. Считать, что потенциальная энергия отталкивания для ближайших соседей равна A/R^n .

а) Показать, что в состоянии равновесия

$$(СГС) \quad U(R_0) = -\frac{2Nq^2 \ln 2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

б) Предположим, что кристалл сжимается таким образом, что $R_0 \rightarrow R_0(1 - \delta)$. Показать, что в выражение для работы, затрачиваемой на сжатие кристалла (работу отнести к единице длины), входит член $C\delta^2/2$, где

$$(СГС) \quad C = \frac{(n-1)q^2 \ln 2}{R_0^2}.$$

Записать полученные результаты в системе СИ, заменив q^2 на $q^2/4\pi\varepsilon_0$. *Примечание:* Мы не можем получить этот результат, используя выражение для $U(R_0)$, а должны использовать общее выражение для $U(R)$.

3.3. Кубическая структура ZnS. Используя значения λ и ρ из табл. 3.5 и постоянные Маделунга, приведенные в тексте, рассчитать энергию связи для кристалла KCl с кубической структурой ZnS, описанной в гл. 1. Сравнить полученный результат с величиной энергии связи, рассчитанной для кристалла KCl, имеющего структуру NaCl.

3.4. Модуль упругости LiF. Рассчитать модуль упругости кристалла LiF, используя экспериментальные величины энергии связи и расстояния между ближайшими соседями. Сравнить результат с экспериментальным значением модуля упругости.

3.5. Водородные связи в кристаллах льда. Что является доказательством существования водородных связей в кристаллах льда? (См. книгу Полинга [33] и очень хорошую статью Ранелса «Лед» [41].).

Анализ упругих деформаций	150
Расширение (153). Компоненты напряжений (153).	
Постоянные упругой податливости и упругой жесткости	154
Плотность упругой энергии (155). Постоянные упругой жесткости кубических кристаллов (156). Объемный модуль упругости и сжимаемость (159).	
Упругие волны в кубических кристаллах	159
Волны в направлении [100] (161). Волны в направлении [110] (161).	
Экспериментальное определение упругих постоянных	166
Упругие постоянные третьего порядка (168).	
Задачи	169
Литература	773

Замечание для читателя: Эта глава включена в книгу для полноты охвата материала и ее можно пропустить при первом чтении.

В настоящей главе мы рассмотрим упругие свойства кристаллов. Будем считать кристалл однородной непрерывной средой, не обращая внимания на тот факт, что в действительности кристалл состоит из дискретных частиц — атомов. Данное приближение, часто называемое континуальным, обычно справедливо для упругих волн, длина которых превышает 10^{-6} см, и, соответственно, для частот, меньших 10^{11} или 10^{12} Гц. Более высокие частоты в настоящее время получить при помощи средств электроники довольно трудно; для изучения более коротких упругих волн используются методы неупругого рассеяния, описанные в гл. 5.

Область частот, для которой справедливо континуальное приближение, имеет большое значение в физике твердого тела. Ультразвуковые волны используются для измерения упругих постоянных, для изучения дефектов решетки, электронной структуры металлов и сверхпроводимости. Имеются, кроме того, многочисленные технологические применения упругих волн в твердых телах.

Основные физические идеи проводимого ниже рассмотрения довольно просты: мы используем закон Гука и второй закон Ньютона, хотя формулы выглядят громоздкими из-за большого

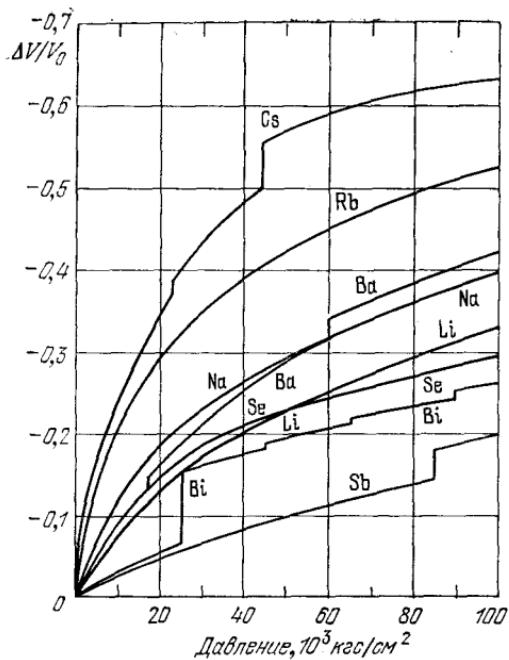


Рис. 4.1. Изменение относительного объема, занимаемого некоторым количеством вещества, в зависимости от изменения давления от 0 до 100 000 кгс/см². Значки объемного модуля упругости удовлетворяют закону Гука в той области давлений, в которой начальная ветвь показанных кривых максимально близка к прямой линии, т. е. в пределах до давления порядка 10⁴ атмосфер, при котором относительное изменение объема составляет —0,05. Вертикальный излом на кривых означает изменение структуры исходного кристалла, а иногда и электронной конфигурации ионных остовов атомов [1].

количество подстрочных индексов. Закон Гука гласит, что в упругом твердом теле деформация прямо пропорциональна напряжению. Закон справедлив только в области малых деформаций (рис. 4.1). Мы говорим, что находимся в *нелинейной области*, когда деформации настолько велики, что закон Гука не выполняется.

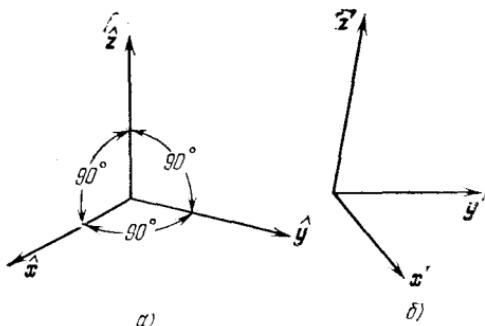
АНАЛИЗ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Обозначим через e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} , e_{xy} , e_{yz} , e_{zx} компоненты тензора деформаций. Определение этим компонентам дадим ниже. Будем рассматривать только бесконечно малые деформации и одинаково обозначать изотермические и адиабатические деформации (измеренные, соответственно, при постоянной температуре и постоянной энтропии). Небольшие различия в значениях изотермических и адиабатических упругих постоянных часто бывают несущественны при комнатной температуре и ниже.

Представим себе, что внутри недеформированного твердого тела помещены три ортогональные оси, определяющиеся единичными векторами \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} (рис. 4.2). Предположим, что в результате малой однородной деформации¹⁾ данная тройка век-

¹⁾ При однородной деформации все элементарные ячейки кристалла деформируются одинаково.

Рис. 4.2. Координатные оси для описания упруго деформированного состояния. а) Недеформированное состояние—единичные векторы \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} взаимно перпендикулярны; б) деформированное состояние



торов изменила свою ориентацию, а каждый из векторов — свою длину. Новую тройку векторов обозначим через x' , y' , z' . Новые векторы связаны со старыми соотношениями

$$\begin{aligned}x' &= (1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z}, \\y' &= \varepsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z}, \\z' &= \varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z}.\end{aligned}\quad (4.1)$$

Коэффициенты $\varepsilon_{\alpha\beta}$ в (4.1) характеризуют деформацию; они безразмерны и величина их при малых деформациях много меньше единицы. Векторы \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} имели единичную длину, но новые векторы x' , y' , z' не обязательно должны иметь единичную длину. Например,

$$x' \cdot x' = 1 + 2\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xz}^2, \text{ откуда } x' \approx 1 + \varepsilon_{xx} + \dots$$

С точностью до первого порядка величины ε_{xx} , ε_{yy} и ε_{zz} представляют соответственно относительные изменения длины векторов \hat{x} , \hat{y} и \hat{z} .

Посмотрим, как повлияет деформация (4.1) на частицу, первоначально расположенную в точке

$$\mathbf{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}.$$

Начало координат выбрано в точке, где находится какая-то другая частица. Если деформация однородна (рис. 4.3, а), то после деформации частица окажется в точке¹⁾

$$\mathbf{r}' = x\mathbf{x}' + y\mathbf{y}' + z\mathbf{z}'.$$

Поэтому вектор смещения

$$\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}' - \mathbf{r} = x(\mathbf{x}' - \hat{\mathbf{x}}) + y(\mathbf{y}' - \hat{\mathbf{y}}) + z(\mathbf{z}' - \hat{\mathbf{z}}), \quad (4.2)$$

¹⁾ Это очевидно, если мы выбираем вектор \hat{x} так, что $\mathbf{r} = x\hat{x}$; тогда $\mathbf{r}' = x\mathbf{x}'$ служит определением \mathbf{x}' .

или, из (4.1),

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) \equiv (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx}) \hat{\mathbf{x}} + \\ + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy}) \hat{\mathbf{y}} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz}) \hat{\mathbf{z}}. \quad (4.3)$$

Выражение для вектора смещения можно записать в более общем виде:

$$\boxed{\mathbf{R}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{x}} + v(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{y}} + w(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{z}}.} \quad (4.4)$$

В случае неоднородной деформации (рис. 4.3, б) величины u , v и w должны обозначать локальные деформации. Выбираем начало вектора \mathbf{r} в рассматриваемой области, тогда, сравнивая (4.3) и (4.4) и используя разложение \mathbf{R} в ряд Тейлора (с учетом того, что $\mathbf{R}(0) = 0$), имеем:

$$x\varepsilon_{xx} = x \frac{\partial u}{\partial x}, \quad y\varepsilon_{yx} = y \frac{\partial u}{\partial y}, \quad \text{и т. д.} \quad (4.5)$$

Производные в (4.5) не зависят от начала, выбранного для \mathbf{R} .

Обычно пользуются коэффициентами $e_{\alpha\beta}$, а не $\varepsilon_{\alpha\beta}$. Определим компоненты деформации e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} , используя (4.5), посредством соотношений

$$\boxed{e_{xx} \equiv \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad e_{yy} \equiv \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad e_{zz} \equiv \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}.} \quad (4.6)$$

Остальные компоненты тензора деформации e_{xy} , e_{yz} , e_{zx} можно определить как изменения углов между осями: используя (4.1),

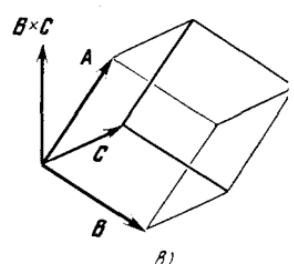
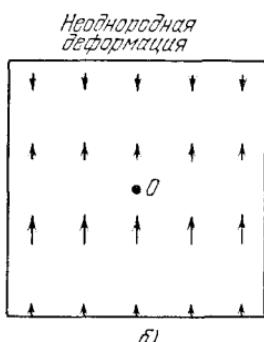
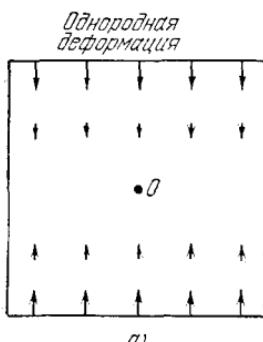


Рис. 4.3. а) Смещение векторов \mathbf{R} [формула (4.4)] при однородной деформации и б) при неоднородной деформации. Начало выбрано в точке O . в) Произведение $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \times \mathbf{C}$ равно объему параллелепипеда с ребрами \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} . Напомним, что произведение $\mathbf{B} \times \mathbf{C}$ — вектор, перпендикулярный к плоскости, в которой лежат векторы \mathbf{B} и \mathbf{C} , и по величине равный площади параллелограмма, построенного на \mathbf{B} и \mathbf{C} как на сторонах.

можно записать:

$$\boxed{\begin{aligned} e_{xy} &\equiv \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}' \approx e_{yx} + e_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}, \\ e_{yz} &\equiv \mathbf{y}' \cdot \mathbf{z}' \approx e_{zy} + e_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, \\ e_{zx} &\equiv \mathbf{z}' \cdot \mathbf{x}' \approx e_{xz} + e_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}. \end{aligned}} \quad (4.7)$$

Мы можем заменить знаки приближенного равенства знаками равенства, если пренебречь членами порядка ε^2 . Шесть коэффициентов $e_{\alpha\beta} (= e_{\beta\alpha})$ полностью определяют деформацию. Определенные таким образом деформации безразмерны.

Расширение. Относительное *увеличение* объема, вызванное деформацией, называется расширением. Расширение отрицательно для гидростатического давления. Единичный куб с ребрами $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$ после деформации будет иметь объем

$$V' = \mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}' \times \mathbf{z}' \quad (4.8)$$

в соответствии с хорошо известной формулой для объема параллелепипеда с ребрами $\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}'$ (см. рис. 4.3, в). Из (4.1) имеем:

$$\mathbf{x}' \cdot \mathbf{y}' \times \mathbf{z}' = \begin{vmatrix} 1 + e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & 1 + e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & 1 + e_{zz} \end{vmatrix} \approx 1 + e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}. \quad (4.9)$$

При получении выражения (4.9) мы пренебрегли произведениями компонент деформации. Таким образом, для расширения получим:

$$\delta \equiv \frac{V' - V}{V} \approx e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}. \quad (4.10)$$

Компоненты напряжений. Силу, действующую на единичную площадку в твердом теле, называют напряжением. Имеется девять компонент напряжения: $X_x, X_y, X_z, Y_x, Y_y, Y_z, Z_x, Z_y, Z_z$. Большие буквы указывают ось координат, вдоль которой направлено действие силы, а индексы указывают ось координат, вдоль которой направлена нормаль к плоскости, к которой приложена сила. На рис. 4.4 компонента напряжения X_x есть сила, приложенная в направлении оси x к единичной площадке на плоскости, нормаль к которой направлена по оси x . Компонента напряжения X_y есть сила, приложенная в направлении оси x к единичной площадке на плоскости, нормаль к которой направлена по оси y . Нетрудно показать, что число независимых компонент напряжения уменьшается с девяти до шести. Рассмотрим силы, действующие на элементарный куб (рис. 4.5).

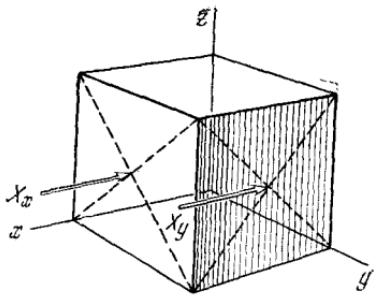


Рис. 4.4. Компонента напряжения X_x есть сила, приложенная в направлении оси x к единичной площадке на плоскости, нормаль к которой направлена по оси x ; компонента напряжения X_y есть сила, приложенная в направлении оси x к единичной площадке на плоскости, нормаль к которой направлена по оси y .

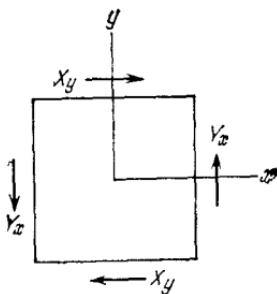


Рис. 4.5. Схема, поясняющая смысл условия $Y_x = X_y$ для тела, находящегося в равновесии. Сумма сил, действующих в направлении оси x , равна нулю. Сумма сил, действующих в направлении оси y , также равна нулю. Полный вращающий момент относительно начала координат также равен нулю, если $Y_x = X_y$.

Из условия, что угловое ускорение отсутствует¹⁾, следует, что полный момент должен быть равен нулю; следовательно,

$$Y_z = Z_y, \quad Z_x = X_z, \quad X_y = Y_x. \quad (4.11)$$

Итак, в качестве независимых компонент напряжения остаются лишь $X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y$.

Компоненты напряжения имеют размерность силы на единицу площади или энергии на единицу объема. Компоненты деформации равны отношениям длин и поэтому они безразмерны.

ПОСТОЯННЫЕ УПРУГОЙ ПОДАТЛИВОСТИ И УПРУГОЙ ЖЕСТКОСТИ

Закон Гука утверждает, что если деформации достаточно малы, то они пропорциональны напряжениям, т. е. компоненты деформаций являются линейными функциями компонент напряжений:

$$\begin{aligned} e_{xx} &= S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y, \\ e_{yy} &= S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y, \\ e_{zz} &= S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y, \\ e_{yz} &= S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y, \\ e_{zx} &= S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y, \\ e_{xy} &= S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y. \end{aligned} \quad (4.12)$$

¹⁾ Указанное обстоятельство не исключает задач, в которых есть угловое ускорение; это лишь означает, что для определения упругих постоянных можно использовать статический подход.

С другой стороны, компоненты напряжений являются линейными функциями компонент деформаций:

$$\begin{aligned} X_x &= C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy}, \\ Y_y &= C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy}, \\ Z_z &= C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy}, \\ Y_z &= C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy}, \\ Z_x &= C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy}, \\ X_y &= C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Величины S_{11}, S_{12}, \dots называются *постоянными упругой податливости*, или упругими постоянными; величины C_{11}, C_{12}, \dots называются *постоянными упругой жесткости*, или модулями упругости. Применяются и другие наименования.

Размерность величин S_{ij} :

$$[S_{ij}] = \frac{[\text{площадь}]}{[\text{сила}]} \quad \text{или} \quad [S_{ij}] = \frac{[\text{объем}]}{[\text{энергия}]}.$$

Размерность величин C_{ij} :

$$[C_{ij}] = \frac{[\text{сила}]}{[\text{площадь}]} \quad \text{или} \quad [C_{ij}] = \frac{[\text{энергия}]}{[\text{объем}]}.$$

Плотность упругой энергии. Число постоянных S_{ij} и C_{ij} , которое в общем случае равно 36 [уравнения (4.12) и (4.13)], можно уменьшить с помощью некоторых соображений. Плотность упругой энергии U в приближении закона Гука является квадратичной функцией деформаций (вспомните выражение для энергии растянутой пружины). Таким образом, для U можно записать следующее выражение:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \tilde{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu}, \quad (4.14)$$

где индексы от 1 до 6 определяются как

$$1 \equiv xx; \quad 2 \equiv yy; \quad 3 \equiv zz; \quad 4 \equiv yz; \quad 5 \equiv zx; \quad 6 \equiv xy. \quad (4.15)$$

Как мы увидим ниже [формула (4.17)], коэффициенты \tilde{C} просто связаны с введенными ранее коэффициентами C [см. (4.13)].

Компоненты напряжений можно найти из производных упругой энергии по соответствующей компоненте деформаций, что следует из определения потенциальной энергии. Рассмотрим напряжение X_x , приложенное к одной из граней единичного куба таким образом, что противоположная грань остается неподвижной. Тогда

$$X_x = \frac{\partial U}{\partial e_{xx}} \equiv \frac{\partial U}{\partial e_1} = \tilde{C}_{11}e_1 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=2}^6 (\tilde{C}_{1\beta} + \tilde{C}_{\beta 1}) e_{\beta}. \quad (4.16)$$

Заметим, что в соотношения (4.16), которые связывают напряжения и деформации, входит только комбинация $\frac{1}{2}(\tilde{C}_{\alpha\beta} + \tilde{C}_{\beta\alpha})$. Из этого следует, что постоянные упругой жесткости симметричны относительно перестановки индексов:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (\tilde{C}_{\alpha\beta} + \tilde{C}_{\beta\alpha}) = C_{\beta\alpha}. \quad (4.17)$$

В результате из 36 постоянных упругой жесткости остается лишь 21.

Постоянные упругой жесткости кубических кристаллов. Число независимых постоянных упругой жесткости может быть уменьшено и дальше, если кристалл обладает теми или иными элементами симметрии. Покажем сейчас, что для кубических кристаллов остаются лишь три независимые постоянные.

Плотность упругой энергии кубического кристалла можно записать в виде

$$U = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{zz} e_{xx} + e_{xx} e_{yy}). \quad (4.18)$$

Это выражение не содержит никаких других квадратичных членов, т. е. в нем отсутствуют члены

$$(e_{xx} e_{xy} + \dots), \quad (e_{yz} e_{zx} + \dots), \quad (e_{xx} e_{yz} + \dots). \quad (4.19)$$

Кубические кристаллы имеют, как минимум, четыре поворотные оси симметрии третьего порядка¹⁾. Эти оси совпадают с направлениями типа $\langle 111 \rangle$ (рис. 4.6). Вращение на угол $2\pi/3$ вокруг этих четырех осей приводит к следующим перестановкам осей x, y, z :

$$\begin{aligned} x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x, & \quad -x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow -x, \\ x \rightarrow z \rightarrow -y \rightarrow x, & \quad -x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow -x, \end{aligned} \quad (4.20)$$

в зависимости от того, какую из осей выбрать за ось вращения. Если воспользоваться, например, первой из этих перестановок, то

$$e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2 \rightarrow e_{yy}^2 + e_{zz}^2 + e_{xx}^2.$$

Аналогичные операции могут быть выполнены и для других членов выражения (4.18), заключенных в круглые скобки. Таким образом, выражение (4.18) является инвариантным относительно рассмотренных операций. Но каждая из сумм в (4.19) является непарной в отношении одного и более индексов. Среди перестановок (4.20) может быть найдена такая, которой соответствует вращение, при котором будет изменяться знак сумм

¹⁾ См. стандартные стереографические проекции элементов симметрии точечных групп кристаллов кубической сингонии в книгах по кристаллографии; класс кубических кристаллов, имеющий наименьшее число осей симметрии, обозначается 23.

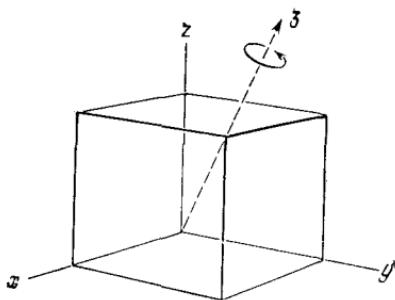


Рис. 4.6. Вращение кубического кристалла вокруг оси 3 на угол $2\pi/3$ приводит к перестановке осей:
 $x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$

в (4.19), так как, например, $e_{xy} = -e_{x(-y)}$. Таким образом, суммы в (4.19) не являются инвариантными относительно рассматриваемых операций.

Теперь остается только проверить, правильны ли числовые коэффициенты в (4.18). Используя (4.16), получаем:

$$\frac{\partial U}{\partial e_{xx}} = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz}). \quad (4.21)$$

Появление в (4.21) члена $C_{11}e_{xx}$ согласуется с (4.13). При дальнейшем сравнении мы видим, что

$$C_{12} = C_{13}, \quad C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0. \quad (4.22)$$

Далее, из (4.18) получаем:

$$\frac{\partial U}{\partial e_{xy}} = X_y = C_{44}e_{xy}; \quad (4.23)$$

сравнивая с (4.13), имеем

$$C_{61} = C_{62} = C_{63} = C_{64} = C_{65} = 0; \quad C_{66} = C_{44}. \quad (4.24)$$

Таким образом, из выражения (4.18) следует, что для кубических кристаллов набор постоянных упругой жесткости сводится к следующей матрице:

	e_{xx}	e_{yy}	e_{zz}	e_{yz}	e_{zx}	e_{xy}
X_x	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
Y_y	C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
Z_z	C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
Y_z	0	0	0	C_{44}	0	0
Z_x	0	0	0	0	C_{44}	0
X_y	0	0	0	0	0	C_{44}

(4.25)

Для кубических кристаллов постоянные упругой жесткости и податливости связаны между собой следующими соотношениями:

$$C_{44} = 1/S_{44}, \quad C_{11} - C_{12} = (S_{11} - S_{12})^{-1}, \quad C_{11} + 2C_{12} = (S_{11} + 2S_{12})^{-1}. \quad (4.26)$$

Эти соотношения получаются из вычисления матрицы, обратной (4.25).

ТАБЛИЦА 4.1

Изотермические объемные модули упругости и сжимаемость элементов при комнатной температуре

He	[g]	He	[e]	He	[a]
0.002		0.00		0.C10	
500		1168		100	
Li	Be	B	C	N	O
0.116	1.003	1.78	5.45	0.012	F
8.62	0.997	0.562	0.183	80	
Na	Mg	Al	Si	P	S
0.068	0.354	0.722	0.988	0.304	0.178
14.7	2.82	1.385	1.012	3.29	5.62
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
0.032	0.152	0.435	1.051	1.619	1.901
31.	6.58	2.30	0.951	0.618	0.526
Rb	Sr	Nb	Mo	Tc	Ru
0.031	0.116	0.366	0.833	1.702	2.725
32.	8.62	2.73	1.20	0.587	0.366
Cs	Ba	Hg	Ta	W	Re
0.020	0.103	0.243	1.09	2.00	3.232
50.	9.97	4.12	0.92	0.50	0.309
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd
(0.020)	(0.132)	(0.25)	0.239	0.306	0.327
(50.)	(7.6)	(4.)	4.18	3.27	3.06

← *Объемный модуль упругости, 10¹² дин/см² (или 10¹¹ Н/м²)* →
← *Сжимаемость, 10⁻¹² дин/дин (или 10⁻¹¹ Н·м⁻²/Н)* →

Таблица составлена по Гриффитсу [2]. Некоторые значения взяты у Берча из справочника [3]. Если какой-то величиной модуля или сжимаемости необходимо воспользоваться в процессе исследования, то значение этой величины из таблицы нужно проверить по работе первого источника. В круглых скобках приводятся расчетные величины модулей и сжимаемости. Буквы в круглых скобках обозначают кристаллическую форму элемента. Буквы в квадратных скобках обозначают определенную температуру: $|a| = 77^{\circ}\text{K}$; $|b| = 273^{\circ}\text{K}$; $|c| = 1^{\circ}\text{K}$; $|d| = 4^{\circ}\text{K}$; $|e| = 81^{\circ}\text{K}$.

Объемный модуль упругости и сжимаемость. Рассмотрим однородное расширение $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \delta/3$. Для такой деформации плотность энергии [выражение (4.18)] кубического кристалла равна

$$U = \frac{1}{6} (C_{11} + 2C_{12}) \delta^2. \quad (4.27)$$

Объемный модуль упругости B можно определить с помощью соотношения

$$U = \frac{1}{2} B \delta^2, \quad (4.28)$$

которое эквивалентно выражению $-V dp/dV$, использованному в гл. 3. Для кубического кристалла имеем:

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}). \quad (4.29)$$

Сжимаемость K определяется как величина, обратная B : $K \equiv 1/B$. Значения величин B и K даны в табл. 4.1.

УПРУГИЕ ВОЛНЫ В КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Рассматривая силы, действующие на элемент объема в кристалле (рис. 4.7), мы можем получить уравнение движения для смещения в направлении оси x :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}, \quad (4.30)$$

где ρ — плотность и u — смещение в направлении оси x . Аналогичные уравнения будут иметь место для осей y и z . Из соотношений (4.13) и (4.25) следует, что для кубического кристалла справедливо выражение

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial e_{xx}}{\partial x} + C_{12} \left(\frac{\partial e_{yy}}{\partial x} + \frac{\partial e_{zz}}{\partial x} \right) + C_{44} \left(\frac{\partial e_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial e_{zx}}{\partial z} \right); \quad (4.31)$$

направления координатных осей x , y , z параллельны ребрам куба.

Используя выражения (4.6) и (4.7) для компонент деформации, имеем:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right), \quad (4.32a)$$

где u , v , w — компоненты вектора смещения \mathbf{R} [см. выражение (4.4)].

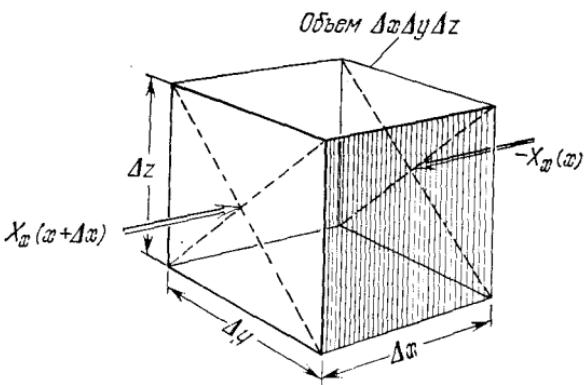


Рис. 4.7. На элемент объема $\Delta x \Delta y \Delta z$ кубической формы действует напряжение $-X_x(x)$ на грань x и $X_x(x + \Delta x) \approx X_x(x) + \frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x$ на параллельную грань $x + \Delta x$. Результирующая сила равна $\left(\frac{\partial X_x}{\partial x} \Delta x\right) \Delta y \Delta z$. Другие силы, действующие в направлении оси x , вызваны изменением внутри куба напряжений X_y и X_z , которые на рисунке не показаны. Результирующая x -компоненты силы, действующей на куб, равна

$$F_x = \left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z$$

Сила равна массе куба, умноженной на x -компоненту ускорения. Масса равна $\rho \Delta x \Delta y \Delta z$, а ускорение $\partial^2 u / \partial t^2$.



Рис. 4.8. Если пружины A и B растянуты одинаково, то результирующая сила, действующая на блок, расположенный между ними, равна нулю. Это служит иллюстрацией того, что результирующая сила, действующая на элемент объема в твердом теле в условиях действия однородного напряжения X_x , равна нулю. Если пружина B растянута сильнее, чем пружина A , то блок расположенный между ними, будет двигаться с ускорением под действием силы $X_x(B) - X_x(A)$.

Соответствующие уравнения движения для смещений v и w получаются непосредственно из (4.32а) круговой перестановкой:

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right), \quad (4.32б)$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial z} \right). \quad (4.32в)$$

Найдем теперь простые решения этих уравнений для некоторых частных случаев.

Волны в направлении [100]. Одним из решений уравнения (4.32а) будет служить продольная волна

$$u = u_0 \exp[i(Kx - \omega t)], \quad (4.33)$$

где u — это x -компоненты смещения частицы. Волновой вектор и смещение частицы направлены вдоль ребра куба, совпадающего по направлению с осью x . Здесь $K = 2\pi/\lambda$ — волновой вектор и $\omega = 2\pi\nu$ — угловая частота. Подставляя (4.33) в (4.32а), получим:

$$\omega^2\rho = C_{11}K^2; \quad (4.34)$$

следовательно, скорость распространения продольной волны в направлении [100] равна

$$v_s = v\lambda = \omega/K = (C_{11}/\rho)^{1/2}. \quad (4.35)$$

Другим решением будет служить поперечная волна или волна сдвига с волновым вектором, направленным вдоль ребра куба, совпадающего по направлению с осью x ; смещение частицы v происходит в направлении оси y :

$$v = v_0 \exp[i(Kx - \omega t)]. \quad (4.36)$$

Это второе решение дает после подстановки в (4.32б) дисперсионное соотношение

$$\omega^2\rho = C_{44}K^2, \quad (4.37)$$

из которого следует, что скорость поперечной волны ω/K в направлении [100] равна

$$v_s = (C_{44}/\rho)^{1/2}. \quad (4.38)$$

Аналогичное выражение для скорости получается при движении частиц вдоль оси z . Таким образом, для волнового вектора K , параллельного направлению [100], две независимые волны сдвига имеют равные скорости. Этот вывод не справедлив, если волновой вектор имеет произвольное направление в кристалле.

Волны в направлении [110]. Особый интерес представляют случай распространения упругих волн в направлении диагонали грани куба в кубическом кристалле, так как в этом случае довольно просто определить все три упругие постоянные, если известны скорости распространения трех типов волн в этом направлении.

Рассмотрим волну сдвига, распространяющуюся в плоскости xy ; смещение w частицы направлено вдоль оси z :

$$w = w_0 \exp[i(K_x x + K_y y - \omega t)]; \quad (4.39)$$

тогда, используя (4.32в), получаем:

$$\omega^2\rho = C_{44}(K_x^2 + K_y^2) = C_{44}K^2. \quad (4.40)$$

Полученный результат не зависит от направления распространения волны в плоскости xy .

Рассмотрим другие волны, распространяющиеся в плоскости xy ; смещение частицы происходит в этой же плоскости:

$$u = u_0 \exp [i(K_x x + K_y y - \omega t)], \quad v = v_0 \exp [i(K_x x + K_y y - \omega t)]. \quad (4.41)$$

Из (4.32а) и (4.32б) получаем:

$$\begin{aligned} \omega^2 \rho u &= (C_{11}K_x^2 + C_{44}K_y^2)u + (C_{12} + C_{44})K_x K_y v, \\ \omega^2 \rho v &= (C_{11}K_y^2 + C_{44}K_x^2)v + (C_{12} + C_{44})K_x K_y u. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Эти два уравнения имеют особенно простое решение для волны, распространяющейся в направлении [110]; для этого направления $K_x = K_y = K/\sqrt{2}$. Условием существования нетривиальных решений является равенство нулю определителя, составленного из коэффициентов при u и v в уравнениях (4.42):

$$\left| \begin{array}{cc} -\omega^2 \rho + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 & \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 \\ \frac{1}{2}(C_{12} + C_{44})K^2 & -\omega^2 \rho + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{44})K^2 \end{array} \right| = 0. \quad (4.43)$$

Это квадратное относительно $\omega^2 \rho$ уравнение имеет корни

$$\omega^2 \rho = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})K^2, \quad \omega^2 \rho = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})K^2. \quad (4.44)$$

Первый корень описывает продольную волну, второй — поперечную. Для получения направления смещения частицы

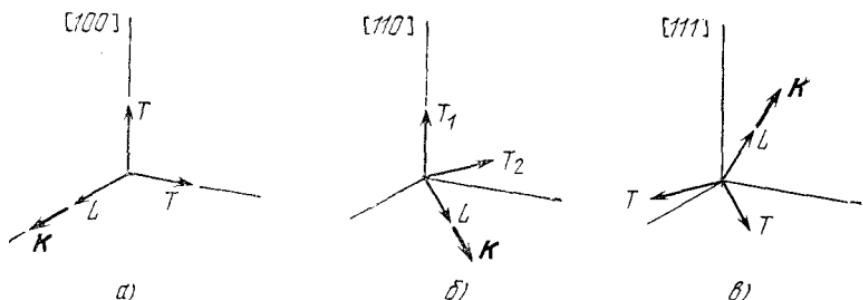


Рис. 4.9. Эффективные упругие постоянные, определяемые из измерения скоростей трех типов упругих волн, распространяющихся в главных направлениях в кубических кристаллах.

- а) Волна в направлении [100], измеряются C_{11} для L и C_{44} для T ;
- б) волна в направлении [110], измеряются $\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$ для L , C_{44} для T_1 и $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ для T_2 ;
- в) волна в направлении [111], измеряются $\frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$ для L и $\frac{1}{3}(C_{11} - C_{12} + C_{44})$ для T .

Для направлений [100] и [111] наблюдается двукратное вырождение поперечных волн.

ТАБЛИЦА 4.2

Значения адиабатических постоянных упругой жесткости ряда кубических кристаллов при низких температурах и при комнатной температуре

Кристалл	Постоянные упругой жесткости, 10^{12} дин/см 2 (10^{11} Н/м 2)			$T, ^\circ\text{K}$	Плотность, г/см 3
	C_{11}	C_{12}	C_{44}		
W	5,326	2,049	1,631	0	19,317
	5,233	2,045	1,607	300	—
Ta	2,663	1,582	0,874	0	16,696
	2,609	1,574	0,818	300	—
Cu	1,762	1,249	0,818	0	9,018
	1,684	1,214	0,754	300	—
Ag	1,315	0,973	0,511	0	10,635
	1,240	0,937	0,461	300	—
Au	2,016	1,697	0,454	0	19,488
	1,923	1,631	0,420	300	—
Al	1,143	0,619	0,316	0	2,733
	1,068	0,607	0,282	300	—
K	0,0416	0,0341	0,0286	4	
	0,0370	0,0314	0,0188	295	
Pb	0,555	0,454	0,194	0	11,599
	0,495	0,423	0,149	300	—
Ni	2,612	1,508	1,317	0	8,968
	2,508	1,500	1,235	300	—
Pd	2,341	1,761	0,712	0	12,132
	2,271	1,761	0,717	300	—
V	2,324	1,194	0,460	0	6,051
	2,280	1,187	0,426	300	
LiF	1,246	0,424	0,649	0	2,646
	1,112	0,420	0,628	300	—
KCl	0,483	0,054	0,066	4	2,038
	0,403	0,066	0,063	300	—
BaF ₂	0,981	0,448	0,254	0	—
	0,891	0,400	0,254	300	4,886

Величины постоянных при 0 °К получены экстраполяцией измерений, выполненных при 4 °К. Данные для таблицы собраны с помощью профессора Смита. Ссылки на исходные работы даны в статье Киттеля в сборнике [4].

Значения адиабатических постоянных упругой жесткости ряда кубических кристаллов при комнатной температуре (300 °К)

Кристалл	Постоянные упругой жесткости, 10^{12} дин/см 2 (10^{11} Н/м 2)		
	C_{11}	C_{12}	C_{44}
Алмаз	10,76	1,25	5,76
Na	0,073	0,062	0,042
Li	0,135	0,114	0,088
Ge	1,285	0,483	0,680
Si	1,66	0,639	0,796
GaSb	0,885	0,404	0,433
InSb	0,672	0,367	0,302
MgO	2,86	0,87	1,48
NaCl	0,487	0,124	0,126
RbBr	0,317	0,042	0,039
RbI	0,256	0,031	0,029
CsBr	0,300	0,078	0,076
CsI	0,246	0,067	0,062

Приводимые в таблице значения взяты главным образом из работы Хантингтона [7]; см. также [8].

подставляем первый корень в уравнение (4.42); получаем:

$$\frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) K^2 u = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{44}) K^2 u + \frac{1}{2} (C_{12} + C_{44}) K^2 v, \quad (4.45)$$

откуда получаем, что $u = v$. Таким образом, смещение частицы происходит вдоль направления [110] параллельно вектору \mathbf{K} (рис. 4.9). Подставляя второй корень в уравнение (4.42), получаем:

$$\frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) K^2 u = \frac{1}{2} (C_{11} + C_{44}) K^2 u + \frac{1}{2} (C_{12} + C_{44}) K^2 v, \quad (4.46)$$

откуда $u = -v$. Направление смещения частицы совпадает с направлением [110] и перпендикулярно к вектору \mathbf{K} .

Значения адиабатических постоянных упругой жесткости C_{11} , C_{12} и C_{44} ряда кубических кристаллов при низких температурах и при комнатной температуре приведены в табл. 4.2. Отметим общую тенденцию для постоянных упругой жесткости: они уменьшаются с увеличением температуры. Температурная зависимость постоянных упругой жесткости серебра показана на рис. 4.10, а BaF_2 — на рис. 4.11. Постоянные упругой жесткости для других кубических кристаллов при комнатной температуре приведены в табл. 4.3.

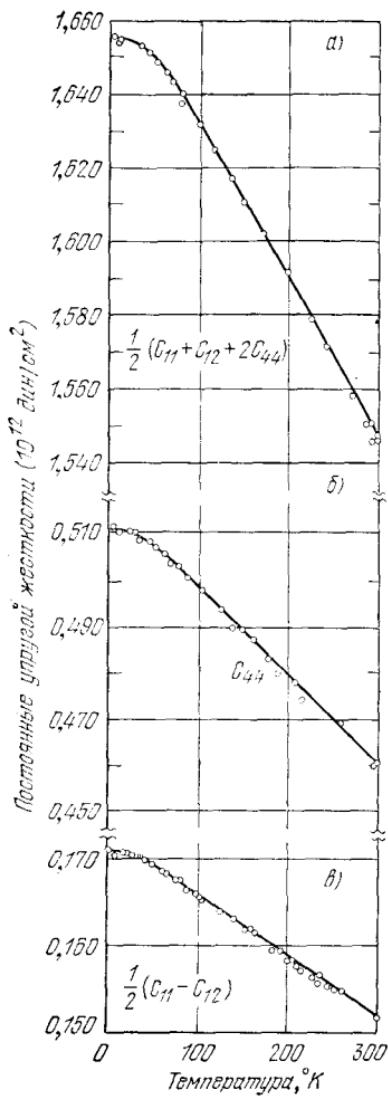


Рис. 4.10. Температурная зависимость постоянных упругой жесткости серебра [5]: а) $\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$; б) C_{44} ; в) $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$. Эти комбинации постоянных находятся из измерения скоростей трех типов упругих волн, распространяющихся в направлении [110].

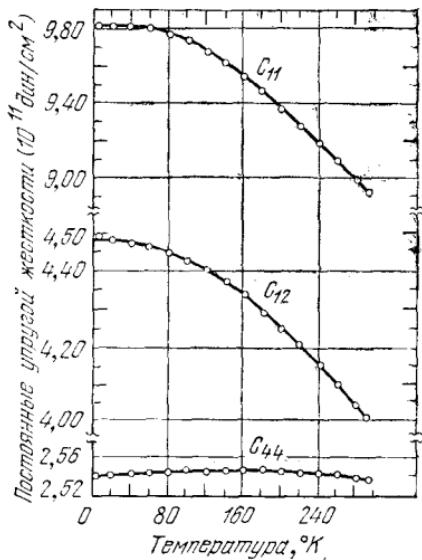


Рис. 4.11. Температурная зависимость постоянных упругой жесткости BaF_2 [6].

Полезные таблицы упругих постоянных приведены в работах [7, 9, 10].

Для волнового вектора \mathbf{K} , имеющего данную величину и данное направление, в кристалле имеются три вида собственных колебаний. Вообще говоря, направление этих колебаний (их поляризация) не строго параллельно или перпендикулярно \mathbf{K} . Для частных направлений распространения упругих волн в кубическом кристалле — направлений [100], [111] и [110] — два вида собственных колебаний (из трех) таковы, что для данного волнового вектора \mathbf{K} направление колебания строго перпендикулярно к \mathbf{K} , а в третьем направлении колебания строго параллельно \mathbf{K} . Анализировать характер распространения упругих волн в кристаллах в этих частных направлениях намного проще, чем в произвольных направлениях (см. [11]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ

Классические методы измерения упругих постоянных кристаллов описаны в обзоре Хирмана [12]. После появления этого обзора получил широкое распространение метод ультразвуковых импульсов (см., например, работы [13, 14]), который отличается большими удобствами и может быть использован в самых различных экспериментальных условиях. Используются, однако, и многие другие, не менее подходящие методы. В ультразвуковом методе ультразвуковой импульс от кварцевого¹⁾ преобразователя проходит через исследуемый кристалл и, отразившись от его задней грани, возвращается обратно к преобразователю (рис. 4.12). Интервал времени между испусканием импульса и его приемом измеряется с помощью стандартной электронной схемы (рис. 4.13—4.15). Скорость распространения получается от деления общего пути на время прохождения. В описываемом устройстве частота может составлять 15 МГц, а продолжительность импульса 1 мксек. Длина волны порядка $3 \cdot 10^{-2}$ см. Линейные размеры образца могут быть порядка 1 см. Библиография по ультразвуковой экспериментальной методике на микроволновых частотах дана Якобсоном (E. H. Jacobsen) в книге Бэка [16]; см. также [17, 18].

Три постоянные упругой жесткости C_{11} , C_{12} и C_{44} можно определить, зная скорость распространения трех типов волн, которые были нами отмечены выше. Для всех трех типов волн может быть использован кристаллический образец одной и той же

¹⁾ Пластинка из кристалла кварца может быть вырезана таким образом, что через нее будет распространяться либо продольная, либо поперечная волна при возбуждении высокочастотным электрическим полем. Это поле подается на пластинку через электроды, расположенные на ее противоположных поверхностях. Теория пьезоэлектрического возбуждения кратко рассматривается в гл. 13.

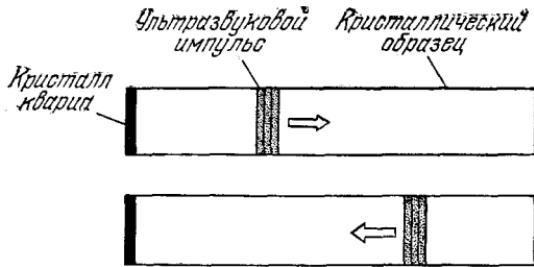


Рис. 4.12. В методе ультразвуковых импульсов, используемом для определения скоростей упругих волн, ультразвуковой импульс генерируется пьезоэлектрическим преобразователем. Импульс проходит через исследуемый кристалл и, отразившись от его задней грани, возвращается обратно к преобразователю. Фиксируется интервал времени между моментом испускания импульса и его приемом.

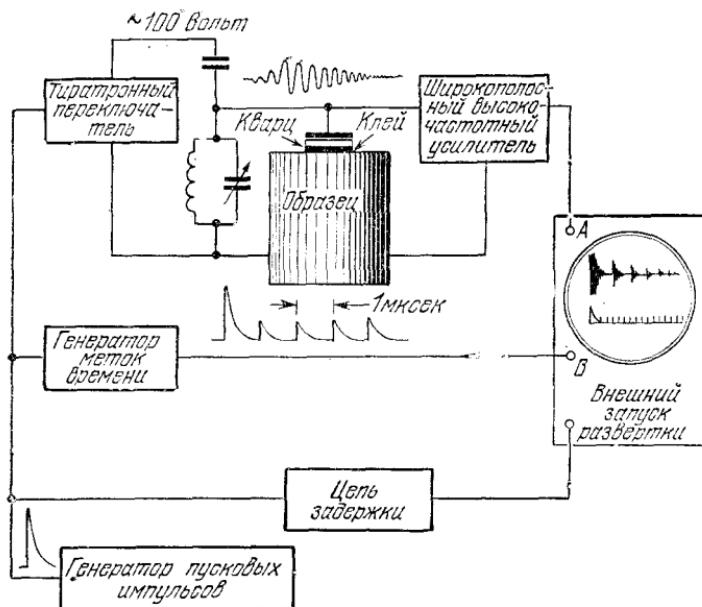


Рис. 4.13. Блок-схема установки, используемой для измерения скорости звука методом отраженного ультразвукового импульса [15]. Генератор пусковых импульсов с периодом 1000 мксек запускает тиатронный переключатель, который разряжает конденсатор через LC-цепочку, и импульс указанной (на рисунке вверху) формы прикладывается к кварцевому преобразователю, приклеенному к образцу. Высокочастотный радиоимпульс преобразуется в ультразвуковой импульс, который распространяется внутри образца, образуя серию отраженных сигналов на экране осциллографа. Генератор меток времени и внешний запуск развертки запускаются так, чтобы время между несколькими последовательными отраженными сигналами было измерено достаточно точно.

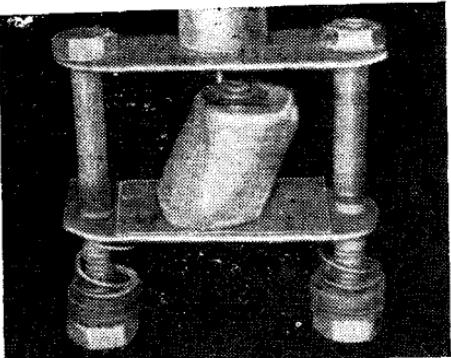


Рис. 4.14. Фотография монокристалла алюминия, помещенного в пружинный держатель для измерения скорости звука методом отраженных ультразвуковых импульсов. Верхняя поверхность кристалла — это плоскость (110). К этой поверхности приклеен кварцевый преобразователь с металлическим электродом для подачи высокочастотного электрического поля.

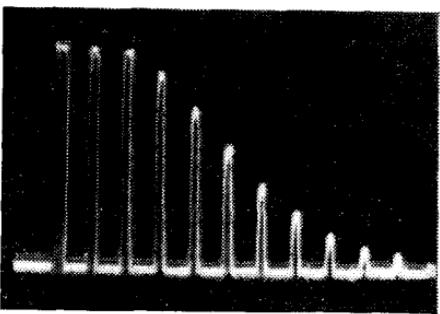


Рис. 4.15. Последовательные ультразвуковые импульсные сигналы, отраженные от граней кристалла. Интервал времени между последовательными импульсами измеряется при наблюдении картины на экране осциллографа. Этот интервал — время прохождения ультразвуковым импульсом двойной длины образца. Затухание волны можно найти по уменьшению высоты последовательных импульсов с учетом потерь на отражение на гранях образца. Напряжение, снимаемое с преобразователя, прямо пропорционально механическому напряжению в ультразвуковой волне. (H. J. McSkimin.)

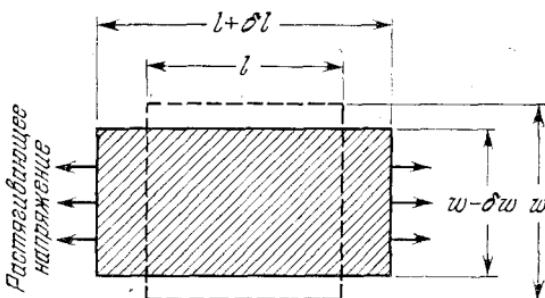
ориентировки, но необходимо изменять срез и установку кварцевого кристаллического преобразователя, для того чтобы создать требуемое направление движения частицы в кристаллическом образце.

Упругие постоянные третьего порядка. В области применимости закона Гука плотность упругой энергии квадратична относительно компонент деформации [см. выражение (4.14)]. Вне этой области появляются произведения деформаций более высокого порядка. Постоянные упругой жесткости третьего порядка связывают упругую энергию с произведениями трех компонент деформации. Эти постоянные являются постоянными самого низшего порядка из всех постоянных, входящих в описание нелинейных эффектов (гл. 6), таких, например, как взаимодействие фононов и термическое расширение. Эти постоянные третьего порядка могут быть определены из измерения скоростей звуковых волн с малыми амплитудами в статически напряженной среде. В [19, 20] установлено, что экспериментально определенные постоянные упругой жесткости третьего порядка находятся в хорошем соответствии с теоретическими предсказаниями.

ЗАДАЧИ

4.1. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона. Кубический кристалл подвергнут растяжению в направлении [100]. Найти выражения для модуля Юнга и коэффициента Пуассона через постоянные упругой жесткости. Определение модуля Юнга и коэффициента Пуассона для рассматриваемого случая содержится в подписи под рис. 4.16.

Рис. 4.16. Для показанного на рисунке случая, когда образец действует одноосное растягивающее напряжение, модуль Юнга определяется как отношение напряжения к деформации; стороны образца не закреплены. Коэффициент Пуассона при этом определяется как $(\delta w/w) : (\delta l/l)$.



4.2. Скорость продольной волны. Показать, что скорость продольной волны, распространяющейся в направлении [111] в кубическом кристалле, равна

$$v_s = [1/3 (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/\rho]^{1/2}.$$

Указание: Для такой волны $u = v = w$. Положить

$$u = u_0 \exp \{iK(x + y + z)/\sqrt{3}\} \exp (-i\omega t)$$

и использовать уравнение (4.32а).

4.3. Скорость поперечной волны. Показать, что скорость поперечных волн, распространяющихся в направлении [111] в кубическом кристалле, равна

$$v_s = [1/3 (C_{11} - C_{12} + C_{44})/\rho]^{1/2}.$$

Указание: См. задачу 4.2.

4.4. Эффективная постоянная сдвига. Показать, что постоянная сдвига $(C_{11} - C_{12})/2$ в кубическом кристалле определяется из условия, что $e_{xx} = -e_{yy} = e/2$, а все другие компоненты деформации равны нулю (см. рис. 4.17). *Указание:* Воспользоваться выражением (4.18) для плотности упругой энергии; искать постоянную C' из условия, что $U = C'e^2/2$.

4.5. Детерминантный подход (метод определителей). Известно¹⁾, что R -мерная квадратная матрица, все элементы которой равны единице, имеет корни R и 0, причем значению R равен один корень, а нулю равны $R - 1$ корней. Если все элементы имеют величину p , то корни равны Rp и 0.

а) Показать, что если диагональные элементы равны q , а все другие элементы равны p , то имеется один корень, равный $(R - 1)p + q$, и $R - 1$ корней, равных $q - p$.

¹⁾) Элементы детерминанта равны $a_{ij} = 1 - \lambda\delta_{ij}$, где λ — корень детерминантного уравнения; см. Приложение L. Здесь δ_{ij} — дельта-функция Кронекера.

Недеформированное тело

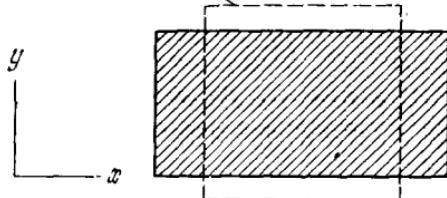


Рис. 4.17. Показанная на рисунке деформация является результатом совместного действия двух сдвиговых деформаций $e_{xx} = -e_{yy}$.

б) Показать (используя уравнения (4.32)) для волны, распространяющейся в направлении [111] в кубическом кристалле, что детерминантное уравнение, в котором ω^2 рассматривается как функция K , имеет вид

$$\begin{vmatrix} q - \omega^2 \rho & p & p \\ p & q - \omega^2 \rho & p \\ p & p & q - \omega^2 \rho \end{vmatrix} = 0,$$

где

$$q = \frac{1}{3} K^2 (C_{11} + 2C_{44}), \quad p = \frac{1}{3} K^2 (C_{12} + C_{44}).$$

Это отвечает условию, что система из трех линейных однородных алгебраических уравнений для трех компонент смещения u, v, w имеет нетривиальные решения. Используя результат, полученный в пункте (а), найти три корня ω^2 ; сравнить с результатами, полученными в задачах 4.2 и 4.3.

4.6. Произвольное направление распространения упругой волны. а) Подстановкой в (4.32) найти детерминантное уравнение, которое отвечает условию, что смещение

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}) = [u_0 \hat{x} + v_0 \hat{y} + \omega_0 \hat{z}] \exp[i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

является решением уравнений для упругой волны в кубическом кристалле.

б) Сумма корней детерминантного уравнения равна сумме диагональных элементов a_{ij} . Показать, используя результат (а), что сумма квадратов скоростей трех типов упругих волн, распространяющихся в произвольном направлении в кубическом кристалле, равна $(C_{11} + 2C_{44})/\rho$. Напомним, что $v_s^2 = \omega^2/K^2$.

4.7*. Критерий устойчивости. Критерием устойчивости кубического кристалла, имеющего один атом в элементарной ячейке, под действием малых однородных деформаций является положительность значения плотности энергии (4.18) для всех комбинаций компонент деформации. Какие ограничения тем самым накладываются на значения постоянных упругой жесткости? (Математически задача сводится к нахождению условий, при которых действительная симметричная квадратичная функция будет иметь положительное значение. Решение содержится в курсах алгебры; см. также [21].)

Ответ: $C_{44} > 0, C_{11} > 0, C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0$ и $C_{11} + 2C_{12} > 0$.

Пример неустойчивости, которая наблюдается, когда $C_{11} \approx C_{12}$, приведен в [22].

Квантовый характер колебаний решетки	171
Импульс фонона	173
Неупругое рассеяние фотонов на акустических фононах	174
Пример: Генерация фононов (176).	
Неупругое рассеяние рентгеновских лучей на фононах	177
Неупругое рассеяние нейтронов на фононах	178
Колебания в решетке из одинаковых атомов	181
Первая зона Бриллюэна (185). Групповая скорость (187). Область больших дипольных волн, или континуальное приближение (187). Вычисление силовых постоянных из экспериментально найденного дисперсионного закона (183).	
Решетка с двумя атомами в примитивной ячейке	189
Оптические свойства в инфракрасной области спектра	193
Нули и полюсы диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$	195
Локальные фононные колебания	203
Резюме	206
Задачи	207
Литература	774

Замечание: В системе СГС (в гауссовой системе) $D = \epsilon E$, где ϵ называется диэлектрической проницаемостью или относительной диэлектрической проницаемостью (взятой относительно вакуума); для фурье-компонент $D(\omega, K) = \epsilon(\omega, K) E(\omega, K)$, где $\epsilon(\omega, K)$ называется диэлектрической функцией. В системе СИ $D = \epsilon_0 E$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость свободного пространства; аналогично, $D(\omega, K) = \epsilon(\omega, K) \epsilon_0 E(\omega, K)$. Величины ϵ и $\epsilon(\omega, K)$ тождественны в этих двух системах. См. также перечень содержания в гл. 13 (стр. 465).

КВАНТОВЫЙ ХАРАКТЕР КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ

Энергия колебаний решетки, или энергия упругой волны, является квантовой величиной. Квант энергии упругой волны называется **фононом**, который назван так по аналогии с фотоном — квантом энергии электромагнитной волны (рис. 5.1). Вспомним вначале историю возникновения понятия «фотон». Почти все концепции, используемые в применении к фотонам, например концепция корпускулярно-волнового дуализма, в равной степени хорошо подходят и к фононам. Звуковые волны в кристаллах можно рассматривать как распространение фононов. Тепловые колебания атомов в кристаллах можно рассматривать как термическое возбуждение фононов, по аналогии с термическим возбуждением фотонов, из которых состоит излучение абсолютно черного тела.

Обозначение	Название	После
	Электрон	—
	Фотон	Электромагнитная волна
	Фонон	Упругая волна
	Плазмон	Коллективная электронная волна
	Магнон	Волна перемагничивания
—	Полярон	Электрон + упругая деформация
—	Экспон	Волна поляризации

Рис. 5.1. Некоторые важные элементарные возбуждения в твердых телах. Условные обозначения этих возбуждений, показанные на рисунке, используются в тексте. Происхождение названий этих возбуждений обсуждается в работе Уолкера и Слэка [1].

Квантовая теория возникла в 1900 г., когда Макс Планк показал, что квантованием энергии можно было бы объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость от частоты энергии электромагнитного излучения абсолютно черного тела при тепловом равновесии. Планк предположил, что энергия каждого вида колебаний электромагнитного поля в полости пропорциональна величине $h\nu$. Энергия одного фотона равна $\epsilon = h\nu$; энергия n фотонов в моде колебаний частоты ν равна

$$\epsilon = nh\nu, \quad (5.1)$$

где n — положительное целое число или нуль, а постоянная h (названная впоследствии постоянной Планка) имеет величину $6,6262 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек. Для удобства в (5.1) не включен нулевой член $1/2h\nu$; однако это не меняет дела.

Соотношение (5.1) чаще записывается через угловую частоту:

$$\epsilon = n\hbar\omega,$$

где $\omega = 2\pi\nu$ — угловая частота, $\hbar = h/2\pi \approx 1,0546 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек.

С одной стороны, из многочисленных дифракционных экспериментов следует, что электромагнитное поле обладает многими свойствами волн, а с другой стороны, из планковского закона распределения энергии излучения по частоте следует, что энергия электромагнитного поля является квантованной. Аналогичная ситуация существует и в случае упругих волн.

Первым экспериментальным доказательством квантования энергии упругих волн явилось наблюдение того, что вклад решетки в теплоемкость твердых тел (гл. 6) всегда приближается

к нулю по мере того, как температура стремится к нулю; это можно было объяснить только предположением, что энергия колебаний решетки квантуется.

Рентгеновские лучи и нейтроны испытывают неупругое рассеяние при взаимодействии с кристаллами, в результате чего энергия и импульс изменяются таким образом, что эти изменения соответствуют возникновению или поглощению одного или более фононов. Точное измерение эффектов, связанных с такими процессами, позволяет определить свойства отдельных фононов и в частности установить зависимость частоты от волнового вектора, т. е. закон дисперсии.

ИМПУЛЬС ФОНОНА

Фонон с волновым вектором \mathbf{K} взаимодействует с другими частицами или полями так, как если бы он имел импульс $\hbar\mathbf{K}^1)$. В действительности фонон в решетке не имеет импульса; мы увидим при решении задачи 5.5, что только фонон с волновым вектором $\mathbf{K} = 0$ имеет физически существующий импульс для типа колебания, соответствующего равномерному перемещению системы. Однако для большинства практических целей поведение фонона можно рассматривать так, как если бы он обладал импульсом $\hbar\mathbf{K}$. Иногда $\hbar\mathbf{K}$ называют *квазимпульсом*.

Для кристаллов существуют правила отбора для значений волнового вектора \mathbf{K} , соответствующие разрешенным переходам между квантовыми состояниями. В гл. 2 указывалось, что для упругого рассеяния (брэгговской дифракции) рентгеновских фотонов на кристалле справедливо следующее правило отбора для волнового вектора:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}, \quad (5.2)$$

где \mathbf{G} — вектор обратной решетки, \mathbf{k} и \mathbf{k}' — волновые векторы падающего и рассеянного фотонов. При рассеянии кристалл в целом будет испытывать отдачу с импульсом $\hbar\mathbf{G}$, однако этот вопрос обычно подробно не рассматривается. Суммарный волновой вектор взаимодействующих волн сохраняется в периодической решетке, но только с возможным добавлением вектора обратной решетки. Истинный импульс всей системы строго постоянен.

¹⁾ Этот достаточно тонкий вопрос обсуждается в работах [2—4]. Причина того, что фононы в решетке не имеют импульса, заключается в том, что координаты фононов (за исключением фонона с $\mathbf{K} = 0$) выражаются через *относительные* координаты атомов. Так, в молекуле H_2 координата межъядерного колебания $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ является *относительной* координатой и фонон, соответствующий этому колебанию, не обладает импульсом; координата центра масс $1/2(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ соответствует равномерному колебанию и может иметь импульс.

Если фотон испытывает неупругое рассеяние, при котором образуется фонон с волновым вектором \mathbf{K} , то правило отбора для волнового вектора имеет вид¹⁾

$$\mathbf{k}' + \mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G}. \quad (5.3)$$

Если же в рассматриваемом процессе фонон с волновым вектором \mathbf{K} поглощается, то вместо (5.3) имеем следующее соотношение:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K} + \mathbf{G}. \quad (5.4)$$

Соотношения (5.3) и (5.4) аналогичны соотношению (5.2).

НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ ФОТОНОВ НА АКУСТИЧЕСКИХ ФОНОНАХ

Рассмотрим фотон с частотой $v = \omega/2\pi$, который распространяется в кристалле. Если кристалл рассматривать как сплошную среду с показателем преломления n , то волновой вектор фотона определяется соотношениями

$$\omega = \frac{ck}{n}, \quad \text{или} \quad \lambda v = \frac{c}{n}, \quad (5.5)$$

где c — скорость света. Импульс фотона равен

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}. \quad (5.6)$$

Пусть фотон взаимодействует с пучком фононов или звуковой волной в кристалле. Фотон может рассеиваться звуковой волной. Это взаимодействие может произойти из-за того, что

¹⁾ Как пример, мы можем привести математические соотношения, содержащие различные правила отбора для решетки и для континуума. Предположим, что два фонана с волновыми векторами \mathbf{K}_1 и \mathbf{K}_2 взаимодействуют так, что этому взаимодействию соответствуют ангармонические члены третьего порядка в выражении для упругой энергии (см. гл. 6), и в результате образуется третий фонон с волновым вектором \mathbf{K}_3 . В выражение для вероятности W столкновения этих фононов будет входить произведение волновых амплитуд трех фононов, просуммированное по всем узлам решетки:

$$W \sim \sum_n e^{-i\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{r}_n} e^{-i\mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{r}_n} e^{i\mathbf{K}_3 \cdot \mathbf{r}_n} = \sum_n \exp [i(\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2) \cdot \mathbf{r}_n].$$

Эта сумма при большом числе узлов стремится к нулю, если только не выполняются условия $\mathbf{K}_3 = \mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2$ или $\mathbf{K}_3 = \mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 + \mathbf{G}$. Первое условие является частным случаем второго. Если же эти условия выполняются, то сумма равна числу узлов решетки N . Аналогичная сумма была рассмотрена в задаче 2.5.

Для континуума матричный элемент в той же задаче содержит величину

$$\int d^3x \exp [i(\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2) \cdot \mathbf{r}] = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{K}_3 - \mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2),$$

где δ — дельта-функция Дирака. Для континуума понятие векторов обратной решетки не вводится; если же их определить как некие предельные характеристики, то наикратчайший ненулевой вектор имел бы бесконечную длину.

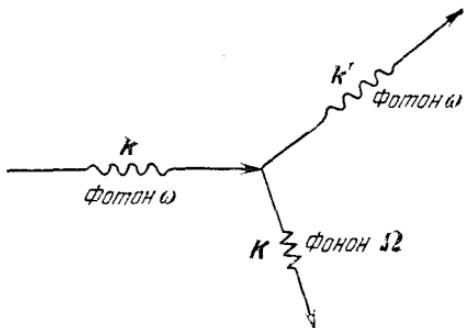


Рис. 5.2. Схема неупругого рассеяния фотона с волновым вектором \mathbf{k} . В результате образуется фонон с волновым вектором \mathbf{K} . Фотон, испытавший рассеяние, имеет волновой вектор \mathbf{k}' .

поле упругих деформаций звуковой волны изменяет локальную концентрацию атомов, а, следовательно, и показатель преломления кристалла. Таким образом, звуковая волна модулирует оптические свойства среды. И, наоборот, электрическое поле световой волны модулирует упругие свойства среды.

В кристалле фотон может испытывать рассеяние, что может привести к образованию или поглощению фонона. При этом волновой вектор фотона и частота изменяются: $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$, $\omega \rightarrow \omega'$. Предположим, что при рассеянии фотона образуется фонон с волновым вектором \mathbf{K} и угловой частотой Ω . Схема этого процесса (рис. 5.2) довольно проста. По условию сохранения энергии

$$\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar\Omega. \quad (5.7)$$

Правило отбора для волнового вектора запишется в виде

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{K}, \quad (5.8)$$

где для простоты не учтена возможность сочетания процессов рассеяния и брэгговской дифракции, и поэтому соотношение (5.8) не содержит вектора обратной решетки, который присутствует в (5.3). Если скорость звука v_s постоянна, то $\Omega = v_s K$, так как $\lambda\Omega/2\pi = v_s$.

Из-за большого различия скоростей звука и света лишь малая часть энергии падающего фотона может быть передана фонону. Для фонона с волновым вектором \mathbf{K} , сравнимым по величине с волновым вектором фотона \mathbf{k} , можно записать, что $ck \gg \gg v_s K$. А так как $\omega = ck$ и $\Omega = v_s K$, то $\omega \gg \Omega$. Из (5.7) следует, что $\omega' \approx \omega$ и $k' \approx k$.

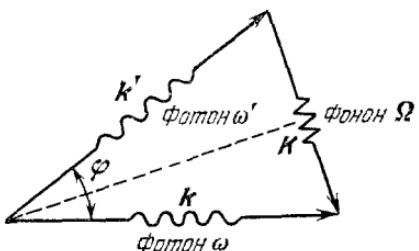


Рис. 5.3. Диаграмма, иллюстрирующая правило отбора для процесса, изображенного на рис. 5.2. Если $k = k'$, то треугольник является равнобедренным. Основанием треугольника является волновой вектор длиной $K = 2k \sin(\varphi/2)$.

Если $k' \approx k$, из рис. 5.3 видно, что

$$K \approx 2k \sin(\phi/2), \quad (5.9)$$

или, поскольку $k = \omega n/c$ [см. соотношение (5.5)], можно записать:

$$v_s K \approx \frac{2v_s \omega n}{c} \sin(\phi/2). \quad (5.10)$$

А так как $\Omega = v_s K$, то фононы, образовавшиеся при неупругом рассеянии фотонов под углом ϕ к первоначальному направлению падения, будут иметь частоту

$$\Omega \approx \frac{2v_s \omega n}{c} \sin(\phi/2), \quad (5.11)$$

где n — показатель преломления кристалла.

Пример. Генерация фононов. Пусть на среду с показателем преломления $n \approx 1,5$ падает видимый свет, длина волны которого в вакууме равна $\lambda = 4000 \text{ \AA}$, и пусть скорость распространения звука в среде $v_s \approx 5 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$. В этом случае для максимальной частоты фононов, возникающих в результате рассеяния света в среде, имеем:

$$\Omega \approx \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^5 \cdot 2\pi \cdot 1,5}{4 \cdot 10^{-5}} \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ рад/сек} \quad (5.12)$$

[мы воспользовались формулой (5.11), где положили $\sin(\phi/2) = 1$]. На этой частоте $K = \Omega/v_s \approx 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Относительное изменение частоты света в результате рассеяния равно $5 \cdot 10^{-5}$.

Рассеяние видимого света от интенсивного лазерного источника использовалось для генерации фононов в микроволновой области в кварце и сапфире [5]. Наблюдаются смещения частоты фотонов находятся в хорошем соответствии с величинами, рассчитанными из соотношения (5.11) с использованием величины скорости звука, измеренной при низких частотах ультразвуковыми методами.

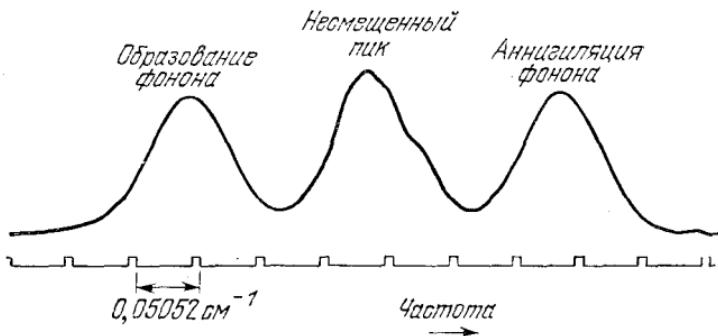


Рис. 5.4. Спектральная кривая световой волны с $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, рассеянной под прямым углом в воде при комнатной температуре [8]. Несмещенный центральный пик в районе частоты излучения лазера обусловлен главным образом тиндалевским рассеянием на мельчайших частицах, находящихся во взвешенном состоянии в воде. Ширина линии обусловлена шириной щели спектрографа. Спектр был снят с помощью регистрирующего прибора за 5 минут. Частота фона, определенная из этой спектральной кривой, равнялась $(4,33 \pm 0,02) \cdot 10^9 \text{ Гц}$. Скорость рассчитывалась из соотношения (5.11) и равнялась $(1,457 \pm 0,010) \cdot 10^5 \text{ см/сек}$.

Рассеяние света на фононах в твердых телах и жидкостях известно под названием *брюллюэновского рассеяния*¹). Спектр монохроматического света, рассеянного в воде, показан на рис. 5.4. Возбуждение акустических фононов в кристаллах было зарегистрировано с помощью дифракции света [9] (см. также рис. 1 в работе [10]).

НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА ФОНОНАХ

Одним из методов изучения фононного спектра твердых тел является метод неупрого рассеяния рентгеновских лучей на фононах. Проведенное выше рассмотрение можно использовать и для случая неупрого или диффузного рассеяния рентгеновских фотонов в процессах, в которых возникает или поглощает-

¹⁾ См. работу Бриллюэна [6]. Обзор работ по эффекту Рамана в кристаллах дан в работе Лаудона [7].

Рис. 5.5. Дисперсионные кривые, определенные с помощью неупрого рассеяния рентгеновских лучей на фононах, распространяющихся вдоль оси [110] в алюминии. Чёрными точками показаны значения для продольной волны L ; светлыми — для поперечной волны T_1 , в которой частицы колеблются параллельно оси [001]; треугольниками — для поперечной волны T_2 , параллельной направлению [110]. (По Уолкеру [11].)

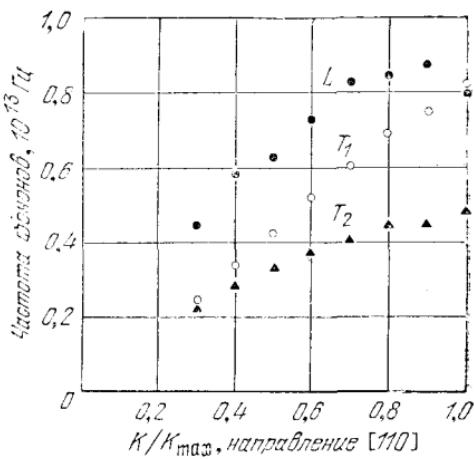
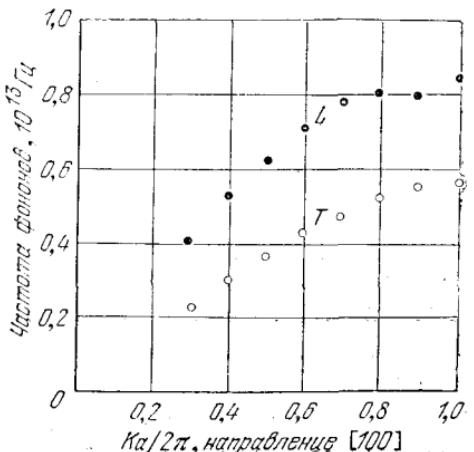


Рис. 5.6. Дисперсионные кривые для упругих волн, распространяющихся вдоль оси [100] в алюминии, полученные с помощью неупрого рассеяния рентгеновских лучей. Значения для продольной и поперечной волн обозначены соответственно темными и светлыми точками. (По Уолкеру.)



ся один фонон. На рис. 5.5 и 5.6 показаны результаты рассеяния такого рода в алюминии, полученные в работе Уолкера [11].

В таких экспериментах мы ищем частоту фона на как функцию его волнового вектора \mathbf{K} . Волновой вектор фона определяется из законов сохранения волнового вектора, т. е. из вытекающих из них соотношений (5.10) или (5.11). К сожалению, трудно непосредственно определить обусловленное рассеянием очень небольшое изменение частоты рентгеновских лучей. Эксперименты по рассеянию нейтронов имеют то преимущество, что изменение их энергии (и, следовательно, частоты) можно определить непосредственно.

НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ НА ФОНОНАХ

Нейtron взаимодействует с кристаллической решеткой главным образом за счет взаимодействия с ядрами атомов. Кинематическая схема рассеяния пучка нейтронов на кристаллической решетке обусловливается обычным правилом отбора волнового вектора [см. соотношения (5.3) или (5.4)]

$$\mathbf{k} + \mathbf{G} = \mathbf{k}' \pm \mathbf{K} \quad (5.13)$$

и требованием сохранения энергии. Знак плюс перед волновым вектором \mathbf{K} соответствует процессу образования фона, знак минус — процессу исчезновения фона; \mathbf{G} — произвольный вектор обратной решетки.

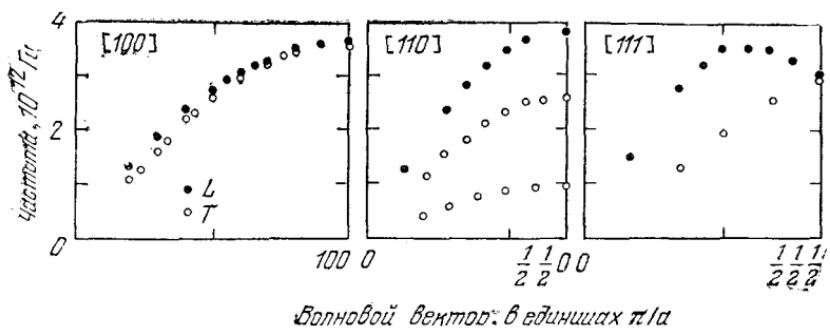
Кинетическая энергия падающего на кристалл нейтрона равна $p^2/2M_n$, где M_n — масса нейтрона. Импульс нейтрона \mathbf{p} равен $\hbar\mathbf{k}$, где \mathbf{k} — волновой вектор нейтрона. Таким образом, кинетическая энергия падающего на кристалл нейтрона равна $\hbar^2 k^2 / 2M_n$. Если волновой вектор нейтрона, претерпевшего рассеяние, равен \mathbf{k}' , то энергия такого нейтрона равна $\hbar^2 k'^2 / 2M_n$. Условие сохранения энергии можно написать так:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2M_n} \pm \hbar\omega_K. \quad (5.14)$$

Знак плюс перед значением энергии фона $\hbar\omega_K$ соответствует процессу образования фона, а минус — процессу исчезновения фона.

Для нахождения дисперсионного закона¹⁾ с использованием выражений (5.13) и (5.14) необходимо экспериментально определить приращение или потерю энергии нейтронов, испытавших рассеяние, в зависимости от направления рассеяния $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

¹⁾ Кинематическая схема, иллюстрирующая неупругое рассеяние нейтронов, приведена в книге автора [12]. Очень хороший обзор работ по неупрочному рассеянию нейтронов дан в книге [13].



Болновой вектор: в единицах π/a

Рис. 5.7а. Дисперсионные кривые натрия для фононов, распространяющихся в направлениях $[100]$, $[110]$ и $[111]$ при 90°K , полученные с помощью неупругого рассеяния нейтронов [14]; ● — продольная волна, ○ — поперечная. (Из работы Вудса и др. [14].)

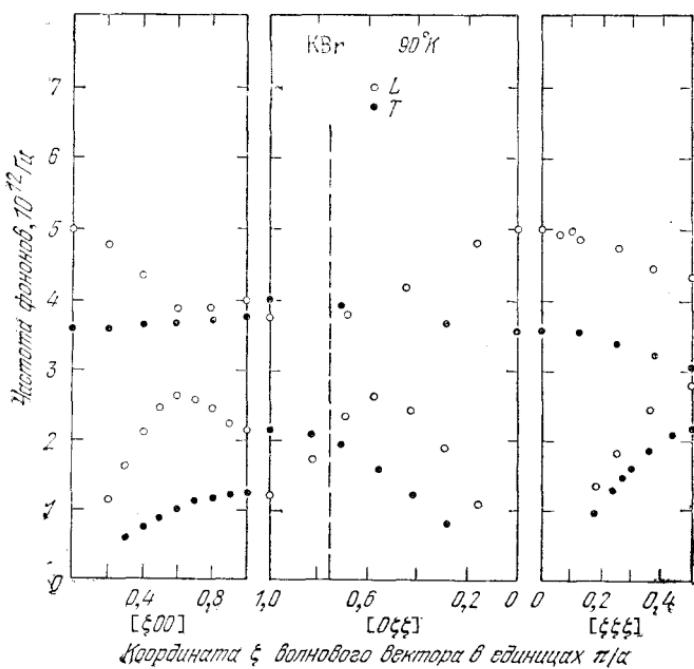


Рис. 5.7б. Дисперсионные кривые для оптической и акустической ветвей фононного спектра КВг при 90°K [15]. Данные могут очень хорошо соответствовать простой оболочечной модели, обсуждаемой в работах [16—18].

На рис. 5.7а показан фононный спектр натрия, как пример надежно определенного фононного спектра для металла. На рис. 5.7б показан фононный спектр ионного кристалла КВг.

При подходящих условиях метод нейтронного рассеяния является идеальным методом для определения фононного спектра. Однако этот метод не может быть использован, когда поглощение нейтронов ядрами атомов, составляющих кристалл,

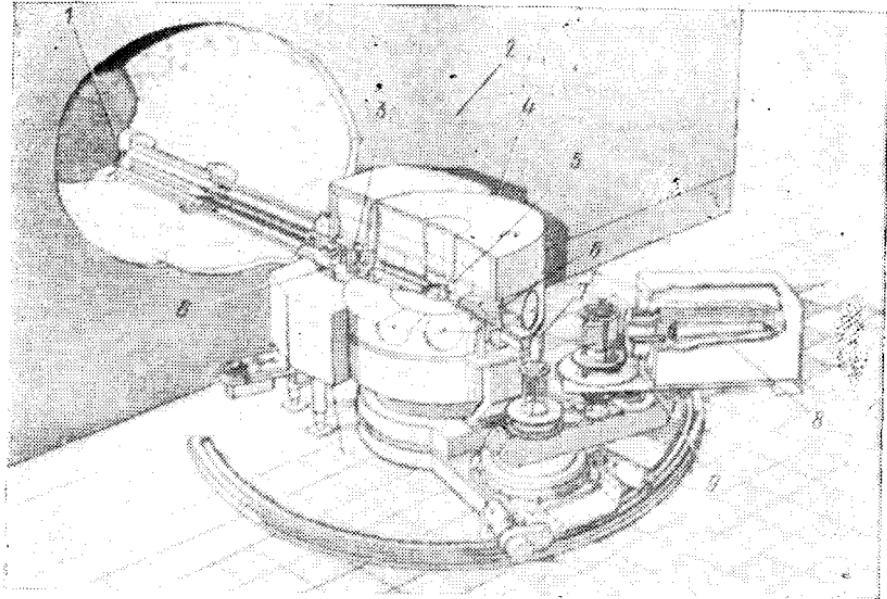


Рис. 5.8. Разрез трехосного кристаллического спектрометра Брокхауза, показанного на рис. 5.9. 1 — заглушка канала реактора; 2 — наружная поверхность реактора; 3 — вспомогательная заглушка; 4 — вращающееся защитное ограждение; 5 — кристалл-монохроматор; 6 — контрольный счетчик; 7 — образец; 8 — счетчик, наполненный BF_3 ; 9 — кристалл-анализатор.

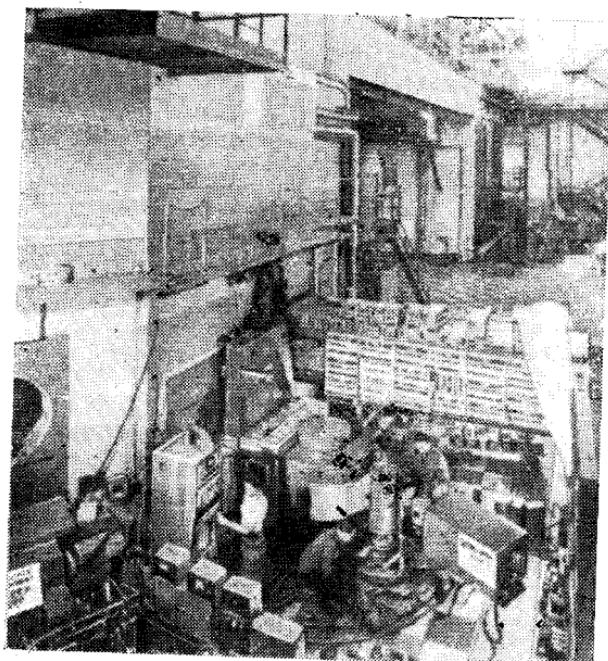


Рис. 5.9. Трехосный кристаллический спектрометр, расположенный возле реактора с большой плотностью нейтронного потока. Спектрометр разработан Б. Н. Брокхаузом с сотрудниками в Лаборатории ядерной физики Центра по атомной энергии в Чок-Ривер (Канада) для исследования фонов в кристаллах с помощью неупругого рассеяния нейтронов.

велико. При определенных обстоятельствах можно получить ценные сведения о временах жизни фононов из угловой ширины пучка нейтронов, испытавшего рассеяние. На рис. 5.8 и 5.9 показан спектрометр, используемый для исследования фононов в кристаллах с помощью неупругого рассеяния нейтронов в лаборатории Чок-Ривер (Канада). Другим крупным центром по изучению данной проблемы является Брукхейвенская национальная лаборатория (США).

КОЛЕБАНИЯ В РЕШЕТКЕ ИЗ ОДИНАКОВЫХ АТОМОВ

Рассмотрим упругие колебания атомов в кристаллах в области коротких упругих волн, когда длина волны сравнима с постоянной решетки кристалла. Периодичность кристаллической структуры существенно влияет на характер распространения упругих волн, как и в случае рентгеновских лучей.

Для простоты рассмотрим распространение упругих волн по направлениям, для которых упругая волна является или чисто поперечной, или чисто продольной¹⁾. (Рассматриваем только кристаллы с примитивным базисом из одного атома.) В кубическом кристалле такими направлениями являются направления {100}, [111] и [110]. Когда упругая волна распространяется вдоль одного из этих направлений, все атомные плоскости в кристалле смещаются синфазно. Это смещение параллельно направлению распространения для продольной волны и перпендикулярно направлению распространения для поперечной волны. Для этих частных случаев распространения упругих волн математическое рассмотрение является довольно простым, и мы из соотношений между частотой ω и волновым вектором \mathbf{K} можем многое узнать о силах связи между атомными плоскостями.

Если атомные плоскости смещаются как единое целое параллельно или перпендикулярно волновому вектору \mathbf{K} при прохождении волны, то смещение плоскости s из положения равновесия может быть описано с помощью величины u_s , характеризующей величину смещения. Предполагаем пока, что все атомные плоскости одинаковы. На рис. 5.10 показано смещение атомов при прохождении продольной волны, а на рис. 5.11 — при прохождении поперечной.

Предположим, что сила, действующая на плоскость s и обусловленная смещением плоскости $s + p$, пропорциональна разности их смещений $u_{s+p} - u_s$. Тогда для результирующей силы, действующей на плоскость s , можно записать:

$$F_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s). \quad (5.15)$$

¹⁾ Для произвольного направления распространения упругая волна не является ни чисто поперечной, ни чисто продольной.

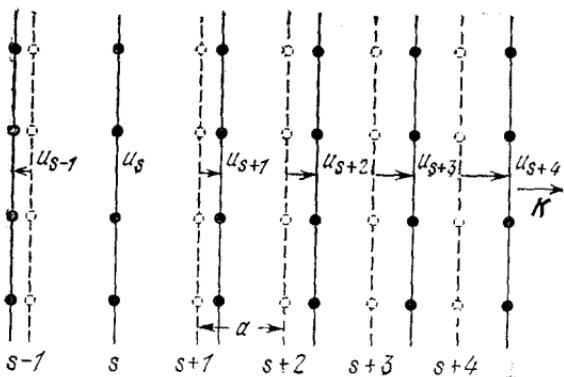


Рис. 5.10. Штриховыми линиями обозначены атомные плоскости, находящиеся в равновесном состоянии, сплошными линиями — атомные плоскости, смещенные относительно равновесного положения при прохождении продольной волны. Величина u служит мерой смещения плоскостей.

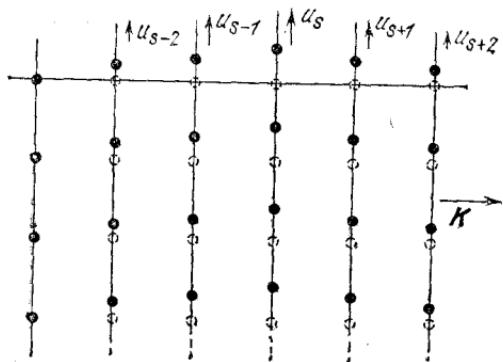


Рис. 5.11. Смещение атомных плоскостей при прохождении поперечной волны.

Из (5.15) видно, что сила F_s является линейной функцией смещений; выражение (5.15) записано в форме закона Гука. Постоянная C_p есть силовая постоянная для плоскостей, находящихся на расстоянии p . Она будет иметь различную величину для продольной и поперечной волн. Удобно рассматривать C_p как силовую постоянную, определенную для одного атома, так что сила F_s в данном случае является силой, действующей на один атом в плоскости s .

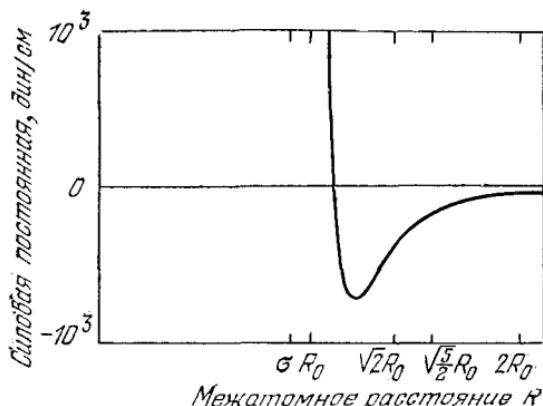
Какова связь между C_p и потенциальной энергией двух атомов? Пусть $U(R_0)$ — потенциальная энергия системы, состоящей из двух атомов, находящихся в состоянии равновесия на расстоянии R_0 . Если расстояние между атомами увеличивается на величину ΔR , то новую величину потенциальной энергии можно записать в виде ряда:

$$U(R) = U(R_0) + \left(\frac{dU}{dR} \right)_{R_0} \Delta R + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0} (\Delta R)^2 + \dots \quad (5.15a)$$

Для силы, вызванной изменением межатомного расстояния на ΔR , имеем

$$F = -\frac{dU}{d\Delta R} = -\left(\frac{dU}{dR} \right)_{R_0} - \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0} \Delta R + \dots \quad (5.15b)$$

Рис. 5.12. Зависимость силовой постоянной $C = \frac{d^2U}{dR^2}$ от межатомного расстояния для случая взаимодействия двух атомов аргона в соответствии с потенциалом Леннарда-Джонса. По горизонтальной оси отложены расстояния между ближайшими, вторыми, третьими и четвертыми соседями. Силовая постоянная взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии $R_0 = 1,11\sigma$, которое является равновесным расстоянием в кристалле, равна $+6,6 \cdot 10^3$ дин/см = $= 6,6$ Н/м. (R. Gray.)



Однако нас не интересует член $-(dU/dR)_{R_0}$, потому что, во-первых, он не зависит от ΔR , а, во-вторых, когда мы суммируем по всем плоскостям, взаимодействующим с данной, результирующая сила в состоянии равновесия должна равняться нулю. В данном случае силовая постоянная C определяется соотношением $F = -C \Delta R$, и для нее можно записать:

$$C = \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right)_{R_0}. \quad (5.15b)$$

Последнее выражение характеризует вклад этой пары атомов в силовую постоянную. Зависимость $C = f(R)$ для потенциала Леннарда-Джонса для аргона приведена на рис. 5.12. Для того чтобы получить величину C_p , необходимо просуммировать вклады от всех пар атомов в двух плоскостях, а затем разделить на число атомов в одной плоскости.

Уравнение движения плоскости s можно записать в виде

$$M \frac{d^2u_s}{dt^2} = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s), \quad (5.16)$$

где M — масса атома. При суммировании индекс p принимает все возможные положительные и отрицательные целые значения.

Ищем решение уравнения (5.16) в форме поперечной волны:

$$u_{s+p} = u e^{i(s+p)Ka} e^{-i\omega t}, \quad (5.17)$$

где a — расстояние между плоскостями¹), а K — волновой вектор. Подставляя (5.17) в (5.16), получаем:

$$-\omega^2 M u e^{isKa} e^{-i\omega t} = \sum_p C_p (e^{i(s+p)Ka} - e^{isKa}) u e^{-i\omega t}. \quad (5.18)$$

¹⁾ Величина межплоскостного расстояния для данной решетки будет зависеть от направления K .

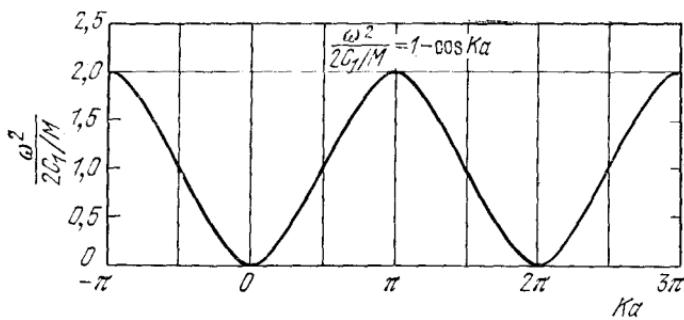


Рис. 5.13а. Зависимость ω^2 от K для решетки, в которой учитываются взаимодействия только между ближайшими соседними плоскостями. C_1 — межплоскостная силовая постоянная, a — межплоскостное расстояние.

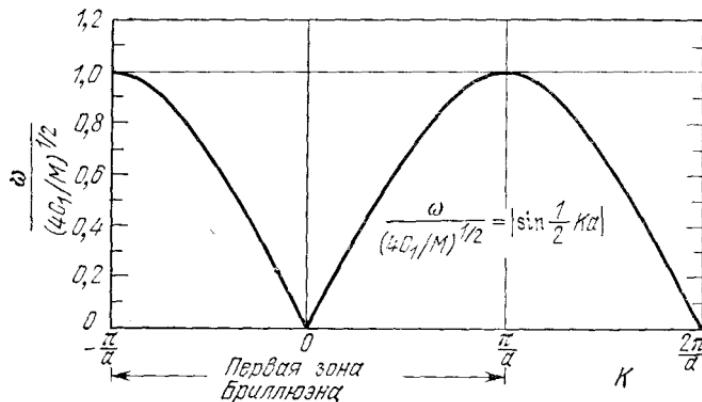


Рис. 5.13б. Зависимость ω от K для модели, используемой в рис. 5.12. Область $K \ll 1/a$, или $\lambda \gg a$, соответствует континуальному приближению; здесь ω прямо пропорциональна K .

После сокращения на $ue^{isK\alpha}e^{-i\omega t}$ получим:

$$\omega^2 M = - \sum_p C_p (e^{ipK\alpha} - 1). \quad (5.19)$$

Если примитивный базис содержит только один атом, то из трансляционной симметрии следует, что $C_p = C_{-p}$, и (5.19) можно перегруппировать следующим образом:

$$\omega^2 M = - \sum_{p>0} C_p (e^{ipK\alpha} + e^{-ipK\alpha} - 2). \quad (5.20)$$

Используя тождество $2 \cos pK\alpha \equiv e^{ipK\alpha} + e^{-ipK\alpha}$, получаем дисперсионный закон:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p (1 - \cos pK\alpha).$$

(5.21)

Заметим, что тангенс угла наклона кривой, описывающей зависимость $\omega = f(K)$, всегда равен нулю при $K = \pm\pi/a$. В этом случае имеем:

$$\frac{d\omega^2}{dK} = \frac{2}{M} \sum_{p>0} paC_p \sin pKa = 0, \quad (5.22)$$

так как $\sin pKa = \sin(\pm p\pi) = 0$. Этот результат показывает, что значение волнового вектора фонона, лежащее на границе зоны Бриллюэна, является особым, как и для волнового вектора фотона (см. гл. 2).

Если учитывать взаимодействия только между ближайшими соседними плоскостями, то (5.21) сводится к выражению

$$\omega^2 = (2C_1/M)(1 - \cos Ka). \quad (5.23a)$$

Используя известное тригонометрическое тождество, можно записать (5.23а) в ином виде:

$$\omega^2 = \frac{4C_1}{M} \sin^2 \frac{Ka}{2}, \quad \omega = \left(\frac{4C_1}{M} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{Ka}{2} \right|. \quad (5.23b)$$

Мы выбираем знак квадратного корня так, чтобы частота ω для устойчивой решетки была всегда положительна. На рис. 5.13а и 5.13б приводятся зависимости ω^2 от Ka и ω от K . Обе зависимости являются периодическими функциями с периодом $2\pi/a$.

Первая зона Бриллюэна. Какая область значений K имеет физический смысл для фононов? Из (5.17) можно получить отношение смещений двух соседних плоскостей:

$$\frac{u_{s+1}}{u_s} = \frac{u e^{i(s+1)Ka} e^{-i\omega t}}{u e^{isKa} e^{-i\omega t}} = e^{iKa}. \quad (5.24)$$

Область от $-\pi$ до $+\pi$ для фазы Ka экспоненциального множителя e^{iKa} включает все независимые значения этого множителя. Абсолютно бессмысленно утверждение, что два соседних атома не могут иметь фазы, отличающиеся более чем на $+\pi$: так, относительная фаза $1,2\pi$, например, физически идентична относительной фазе $-0,8\pi$, а относительная фаза $4,2\pi$ — фазе $0,2\pi$. Необходимо, чтобы существовали как положительные, так и отрицательные величины K , так как волны могут распространяться

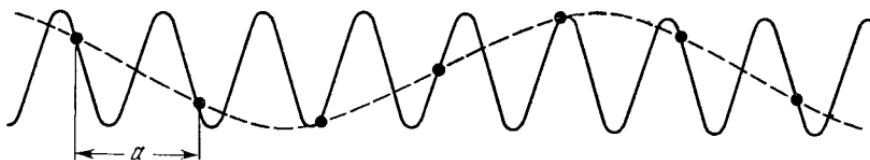


Рис. 5.13в. Волна, изображенная сплошной линией, содержит ту же информацию, что и волна, изображенная пунктиром, у которой $\lambda \gg 2a$. С помощью последней показано смещение атомов. (P. Hansma.)

как направо, так и налево. Таким образом, область независимых значений K можно определить следующими неравенствами¹⁾:

$$-\pi \leq K a \leq \pi, \text{ или } -\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}. \quad (5.25)$$

Эта область значений K называется *первой зоной Бриллюэна* линейной решетки (см. гл. 2). Предельные значения K в этой зоне равны

$$K_{\max} = \pm \frac{\pi}{a}, \quad (5.26)$$

где K_{\max} может быть порядка 10^8 см^{-1} .

Предположим, что мы используем значения K , лежащие вне первой зоны Бриллюэна (рис. 5.13в). Такие значения просто воспроизводят движения решетки, уже описанные значениями K , лежащими в пределах $\pm\pi/a$. Таким образом, величину K внутри этих пределов можно рассматривать как результат вычитания соответствующего значения, кратного $2\pi/a$, что дает в результате волновой вектор, величина которого лежит внутри указанных пределов.

Предположим, что K лежит вне первой зоны Бриллюэна, но волновой вектор, связанный с ним соотношением $K' \equiv K - (2\pi n/a)$, где n — целое число, лежит в первой зоне. Тогда отношение смещений (5.24) можно записать так:

$$\frac{u_{s+p+1}}{u_{s+p}} = e^{iKa} = e^{i2\pi n} e^{i(Ka-2\pi n)} = e^{iK'a}, \quad (5.27)$$

так как $e^{i2\pi n} = 1$. Таким образом, смещение всегда можно описать с помощью значения волнового вектора, лежащего в первой зоне Бриллюэна. Заметим, что поскольку $2\pi n/a$ — вектор обратной решетки, то и $2\pi/a$ — вектор обратной решетки. Вычитанием соответствующего вектора обратной решетки из K мы всегда получим эквивалентный волновой вектор в первой зоне Бриллюэна.

У границ первой зоны Бриллюэна $K_{\max} = \pm\pi/a$ и решение

$$u_s = u e^{isKa} e^{-i\omega t}$$

будет описывать не бегущую, а стоячую волну²⁾. У границ зоны $sK_{\max}a = \pm s\pi$, откуда

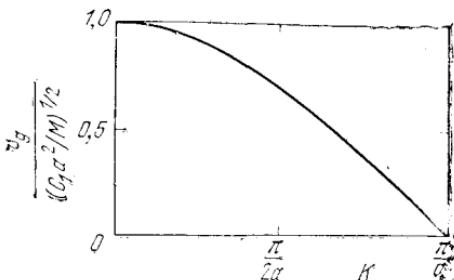
$$u_s = u e^{\pm is\pi} e^{-i\omega t} = u (-1)^s e^{-i\omega t}. \quad (5.28)$$

Это и есть уравнение стоячей волны. Ниже мы покажем, что групповая скорость равна нулю. Для этой волны соседние ато-

¹⁾ Заметим, что в этом заключается существенное отличие дискретной структуры от упругой сплошной среды. В континуальном приближении $a \rightarrow 0$ и $K_{\max} \rightarrow \pm\infty$.

²⁾ Мы обнаружим это свойство также для волновых функций электронов проводимости у границ зоны (см. гл. 9).

Рис. 5.14. Зависимость групповой скорости от K для модели, используемой в рис. 5.13. На границе зоны групповой скорость равна нулю. Получаемая в настоящее время в лабораторных условиях область значений K слишком ограничена, и часть экспериментального графика для значений K , близких к нулю, построить нельзя.



мы движутся в противофазе, так как $\cos s\pi = \pm 1$ в зависимости от того, является ли s четным или нечетным целым числом. Волна не движется ни влево, ни вправо, т. е. является стоячей.

В этом результате легко усмотреть полную аналогию с брэгговским отражением рентгеновских лучей. Действительно, когда условие Брэгга выполняется, бегущая волна уже не может распространяться в решетке, поскольку имеют место прямое и обратное отражения и в кристалле устанавливается стоячая волна. Критические значения волнового вектора $K_{\max} = \pm\pi/a$ удовлетворяют условию Брэгга $2d \sin \theta = n\lambda$, если положить $\theta = \pi/2$, $d = a$, $K = 2\pi/\lambda$, $n = 1$, так что $\lambda = 2a$. Для рентгеновских лучей n может равняться и другим целым числам, а не только 1, так как понятие амплитуды волны имеет смысл в пространстве между атомами, а понятие амплитуды смещения упругой волны имеет смысл только вблизи самих атомов.

Групповая скорость. Скорость волнового пакета является групповой скоростью. В физической оптике для групповой скорости приводятся следующие выражения:

$$v_g = \frac{d\omega}{dK}, \quad \text{или} \quad \mathbf{v}_g = \operatorname{grad}_{\mathbf{K}} \omega(\mathbf{K}) \quad (5.29a)$$

в двух или трех измерениях, где $\operatorname{grad}_{\mathbf{K}}$ есть градиент по \mathbf{K} . Групповая скорость — это скорость переноса энергии в среде. Для дисперсионного соотношения (5.23) групповая скорость (рис. 5.14) равна

$$v_g = \left(\frac{C_1 a^2}{M} \right)^{1/2} \cos \frac{Ka}{2}. \quad (5.29b)$$

Наш основной результат (5.22) показывает, что на краю зоны Бриллюэна групповая скорость равна нулю. А этот результат как раз и справедлив для стоячей волны.

Область больших длин волн, или континуальное приближение. Для $pKa \ll 1$ получаем: $\cos pKa \approx 1 - 1/2(pKa)^2$, и дисперсионный закон примет вид:

$$\omega^2 = K^2 \left(\frac{a^2}{M} \right) \sum_{p>0} p^2 C_p. \quad (5.30)$$

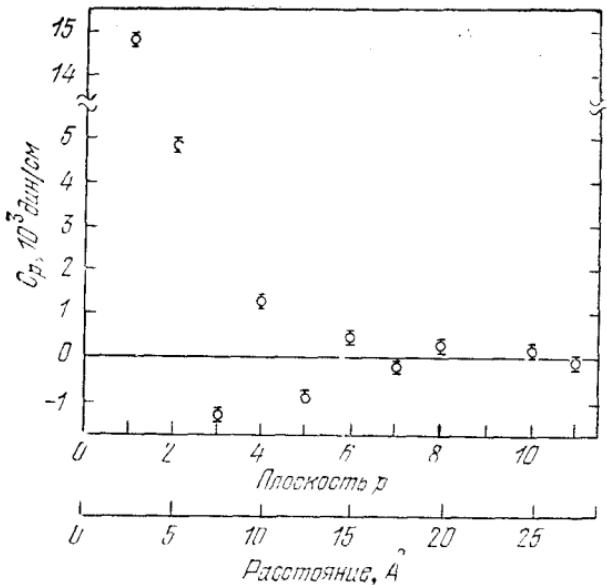


Рис. 5.15. Межплоскостные силовые постоянные для продольных волн в направлении [100] в свинце при 100 °К (из работы [21]). По горизонтальной оси отложено расстояние от исходной плоскости. (10^3 дин/см = 1 Н/м.)

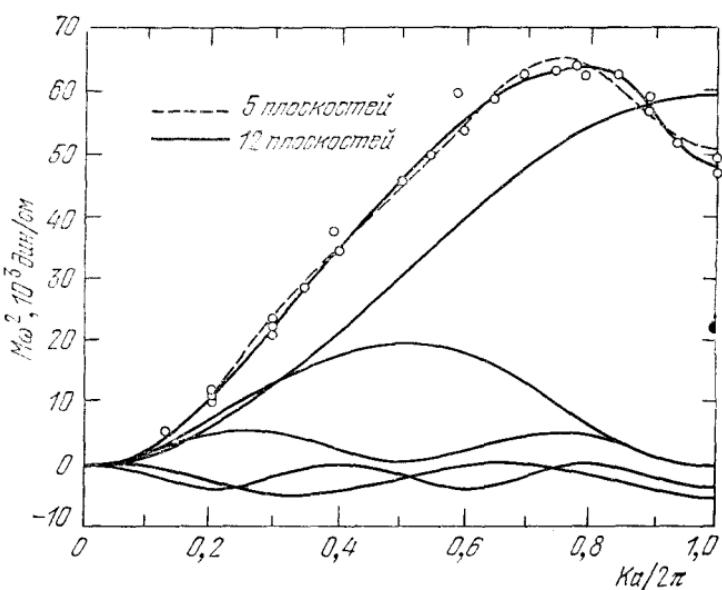


Рис. 5.16. Зависимость величины $M\omega^2$ от $Ka/2\pi$ для продольной ветви в направлении [100] в свинце. Показаны эмпирически подобранные кривые для двенадцати плоскостей (хорошая аппроксимация) и пяти плоскостей. Начерчены также первые пять фурье-компонент.

Из гл. 4 мы знаем, что $\omega^2 = K^2 \times \left(\frac{\text{упругая жесткость}}{\text{плотность}} \right)$. Член p^2 при суммировании в (5.30) будет стремиться дать дальнодействующие силовые компоненты, играющие важную роль при определении макроскопических упругих постоянных.

Вычисление силовых постоянных из экспериментально найденного дисперсионного закона. Во многих металлах результирующие силы могут быть достаточно дальнодействующими. Были наблюдены явления, в которых обнаруживалась связь между атомными плоскостями, разделенными друг от друга двадцатью межатомными расстояниями [19]. Область действия сил довольно просто можно определить из дисперсионного закона для ω .

Решим уравнение (5.21) относительно C_p , умножив правую и левую его части на $\cos rKa$, где r — целое число, и интегрируя по K в пределах первой зоны Бриллюэна:

$$M \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK \omega_K^2 \cos rKa = 2 \sum_{p > 0} C_p \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK (1 - \cos pKa) \cos rKa = -2\pi C_r/a. \quad (5.31a)$$

Все интегралы равны нулю, за исключением интеграла, для которого $p = r$. Таким образом,

$$C_p = -\frac{Ma}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dK \omega_K^2 \cos pKa. \quad (5.31b)$$

Это соотношение является важным результатом¹⁾: оно выражает силовую постоянную от p -й атомной плоскости через косинус-преобразование Фурье ω^2 как функцию K . Это выражение справедливо только дляmonoатомных решеток.

РЕШЕТКА С ДВУМЯ АТОМАМИ В ПРИМИТИВНОЙ ЯЧЕЙКЕ

В кристаллах, которые имеют несколько атомов в примитивной ячейке, спектр колебаний обладает новыми особенностями. Рассмотрим кристаллы, имеющие два атома в примитивной ячейке, как в структурах NaCl и алмаза. Для каждого вида смещений (как для продольного, так и для поперечного) при данном направлении распространения в дисперсионном законе, т. е. в зависимости ω от K , возникают две ветви, называемые *акустической* и *оптической ветвями*. Аналогично называются соответствующие фононы. Обозначим через LA продольные, а через TA поперечные акустические фононы, а через LO и TO , соответственно, — продольные и поперечные оптические фононы (см. рис. 5.17а).

¹⁾ Этот результат получен Фореманом и Ломером [20]. Его связь с экспериментально установленным дисперсионным законом для свинца (рис. 5.15 и 5.16) рассматривается Брокхаузом и др. [21]. Происхождение дальнодействующих сил в нескольких металлах обсуждается в работах [22, 23]. Впервые этот вопрос был рассмотрен для натрия в 1958 г. в работах Тойя (T. Toya).

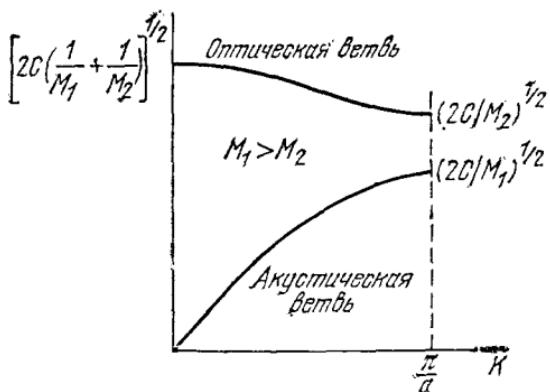


Рис. 5.17а. Оптические и акустические фононные ветви дисперсионного закона для двухатомной линейной решетки. Показаны предельные значения частот при $K = 0$ и $K = K_{\max} = \pi/a$, где a — постоянная решетки.

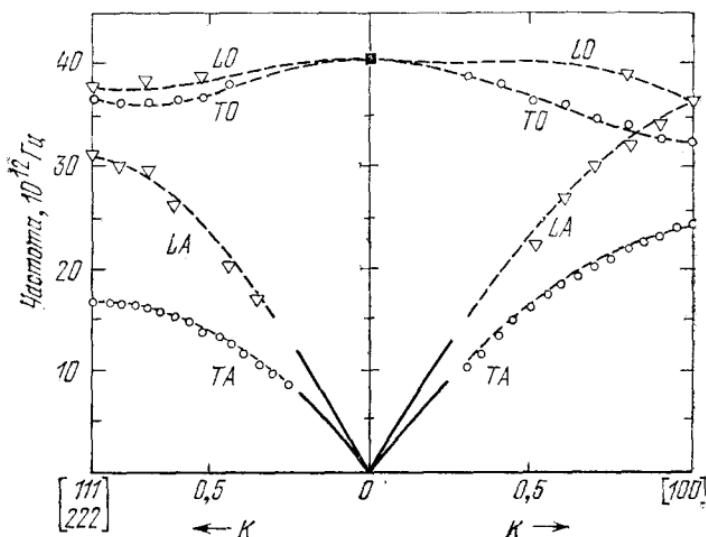


Рис. 5.17б. Экспериментальные дисперсионные кривые зависимости ν от K для алмаза в направлениях [100] и [111], где K — приведенный волновой вектор в единицах π/a . Обращает на себя внимание существование оптической и акустической ветвей, характерное для кристалла с двумя атомами (даже одинаковыми) на примитивную ячейку. Правая половина рисунка относится к фононам, распространяющимся в направлении [100], левая — к распространяющимся в направлении [111]. В указанных направлениях распространения поперечные моды являются дважды вырожденными: имеются два независимых направления поляризации для каждой точки кривых TA и TO [24].

Если примитивная ячейка содержит p атомов, то в дисперсионном законе для фононов возникнут $3p$ ветвей: 3 акустические ветви и $(3p - 3)$ оптические ветви. Так, алмаз, у которого примитивная ячейка содержит два атома углерода, имеет шесть фононных ветвей: одну LA , одну LO , две TA , две TO (рис. 5.17б).

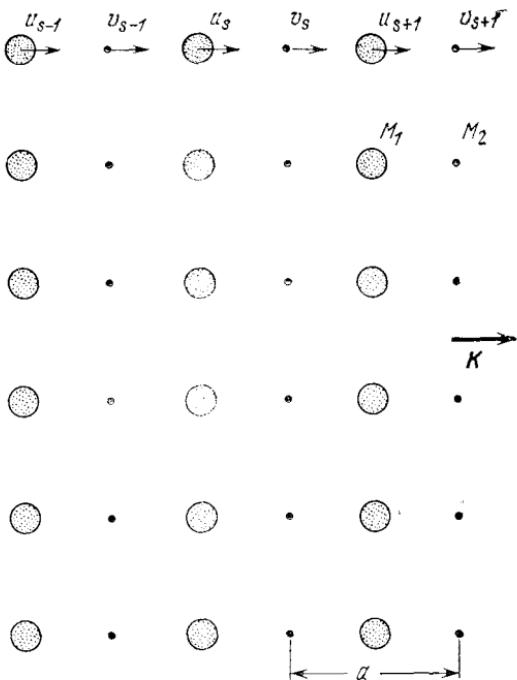


Рис. 5.17в. Двухатомная кристаллическая структура, атомные массы которой равны M_1 и M_2 ; смежные плоскости в этой структуре связаны посредством силовой постоянной C . Смещения атомов M_1 обозначены u_{s-1} , u_s , u_{s+1} , атомов M_2 — v_{s-1} , v_s , v_{s+1} . Через a обозначен период повторяемости в направлении волнового вектора \mathbf{K} . Атомы показаны в равновесных (несмешенных) позициях.

Рассмотрим кубический кристалл, в котором атомы с массой M_1 образуют одну систему плоскостей, а атомы с массой M_2 — другую систему плоскостей, которые расположены между плоскостями первой системы (рис. 5.17в). Не существенно, равны эти массы или нет; существенно, что эти два атома базиса действительно не эквивалентны либо по их силовым постоянным, либо по их массам. Обозначим через a период решетки в направлении нормали к рассматриваемым плоскостям решетки. Рассматриваем только волны, распространяющиеся в симметричном направлении, для которого каждая отдельная плоскость содержит только один тип ионов; такими направлениями являются направление [111] в структуре NaCl и направление [100] в структуре CsCl.

Запишем уравнения движения в предположении, что каждая плоскость взаимодействует только с ближайшими соседними плоскостями и что силовые постоянные одинаковы для всех пар плоскостей, являющихся ближайшими соседями. Пользуясь схемой рис. 5.17в, получим:

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = C (v_s + v_{s-1} - 2u_s), \quad M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = C (u_{s+1} + u_s - 2v_s). \quad (5.32)$$

Решения этих уравнений будем искать в форме бегущей волны с различными амплитудами u и v для чередующихся плоскостей:

$$u_s = u e^{isKa} e^{-i\omega t}, \quad v_s = v e^{isKa} e^{-i\omega t}. \quad (5.33)$$

Подставляя (5.33) в (5.32), получим:

$$-\omega^2 M_1 u = Cv(1 + e^{-iKa}) - 2Cu, \quad -\omega^2 M_2 v = Cu(e^{iKa} + 1) - 2Cv. \quad (5.34)$$

Эта система однородных линейных уравнений относительно двух неизвестных u и v имеет нетривиальное решение лишь в том случае, если детерминант, составленный из коэффициентов при u и v , равен нулю:

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega^2 & -C(1 + e^{-iKa}) \\ -C(1 + e^{iKa}) & 2C - M_2 \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (5.35)$$

или

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0. \quad (5.36)$$

Мы можем решить это уравнение точно относительно ω^2 , но проще сразу рассмотреть предельные случаи $Ka \ll 1$ и $Ka = \pm\pi$ у границы зоны. В первом случае (для малых значений Ka) имеем: $\cos Ka \approx 1 - \frac{1}{2}K^2a^2 + \dots$, и получаем два корня уравнения (5.36):

$$\omega^2 \approx 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{оптическая ветвь}), \quad (5.37)$$

$$\omega^2 \approx \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad (\text{акустическая ветвь}). \quad (5.38)$$

Область значений K в первой зоне Бриллюэна описывается неравенством $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$, где a — период решетки; второй случай отвечает границам первой зоны, где значения K максимальны, т. е. $K_{\max} = \pm\pi/a$; тогда имеем корни

$$\omega^2 = 2C/M_1, \quad \omega^2 = 2C/M_2. \quad (5.39)$$

Зависимость ω от K показана на рис. 5.17а для случая $M_1 > M_2$.

Колебания частиц в поперечной акустической (TA) и поперечной оптической (TO) ветвях показаны на рис. 5.18. Для оптической ветви при $K = 0$ из (5.34) и (5.37) можно найти:

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1}. \quad (5.40)$$

Этот результат показывает, что атомы при оптических колебаниях движутся навстречу друг другу, причем так, что центр их масс в ячейке остается фиксированным. Если ионы заряжены противоположно, то движение такого типа можно возбудить электрическим полем световой волны¹⁾; по этой причине верхняя ветвь кривой на рис. 5.17а и была названа оптической²⁾.

¹⁾ Влиянием на ионы магнитного поля световой волны можно пренебречь, так как в выражение для силы, действующей со стороны магнитного поля на электрический заряд иона, входит отношение v/c , где v — скорость движения иона в решетке.

²⁾ Частоты поглощения в оптической ветви лежат в инфракрасной области спектра.

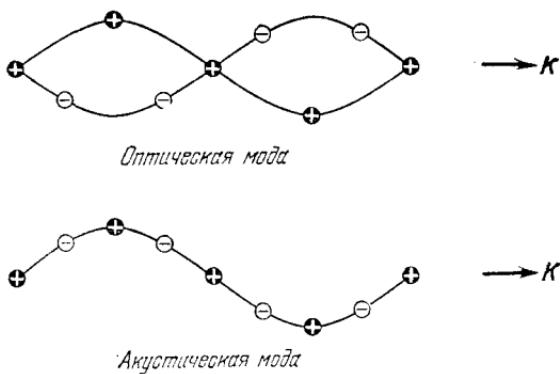


Рис. 5.18. Поперечные оптические и поперечные акустические волны одинаковой длины волны в двухатомной линейной решетке, иллюстрирующие колебания частиц двух видов колебаний (оптического и акустического).

Если кристалл поглощает фотон с образованием одного фонона¹⁾, то условие сохранения волнового вектора приводит к равенству $\mathbf{k}_{\text{фотон}} = \mathbf{K}_{\text{фонон}}$. Значения волновых векторов фотонов на соответствующих частотах ($\sim 10^{13}$ Гц) имеют порядок величины 10^3 см $^{-1}$, но значения волновых векторов фононов доходят до 10^8 см $^{-1}$. Таким образом, фононы, образованные фотонами в прямых процессах, имеют малые волновые векторы.

Заметим, что из рис. 5.17а вытекает отсутствие решений уравнения для волн, распространяющихся в двухатомной решетке, когда частоты заключены в интервале между $\sqrt{2C/M_1}$ и $\sqrt{2C/M_2}$. Этот факт является характерной особенностью распространения упругих волн в многоатомной решетке. Можно сказать, что в этом случае имеется запрещенная область частот, расположенная у границы $K_{\max} = \pm\pi/a$ первой зоны Бриллюэна. В этой области не существует решений для вещественных значений K и волновой вектор является комплексной величиной, так что любая волна с частотой, попадающей в запрещенную область, сильно поглощается. Аналогичный эффект для фотонов описан в Приложении А.

Другое решение, помимо (5.40), соответствующее малым значениям K , отвечает равенству амплитуд

$$u = v.$$

В этом случае атомы (и центр их масс) движутся вместе, как при длинноволновых акустических колебаниях (5.38); отсюда и возник термин: акустическая ветвь.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Теперь рассмотрим, как действует электромагнитное излучение в инфракрасной части спектра (инфракрасные фотоны) на кристалл, состоящий из ионов двух сортов с зарядами $\pm e$.

¹⁾ Этот процесс отличается от процесса, рассмотренного ранее, в котором фотон рассеивался с образованием или поглощением фона.

При больших значениях длин волн или при $K = 0$ смещения u_s , v_s не зависят от индекса s . Уравнения движения (5.34) в локальном электрическом поле $Ee^{-i\omega t}$ с добавлением членов, описывающих действие этого поля, примут вид

$$-\omega^2 M_1 u = 2C(v - u) + eE, \quad -\omega^2 M_2 v = 2C(u - v) - eE. \quad (5.41)$$

Разделив первое уравнение на M_1 , а второе на M_2 и вычитая второе уравнение из первого, получим:

$$u - v = \frac{eE/\mu}{\omega_T^2 - \omega^2}, \quad (5.42)$$

где

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}, \quad \omega_T^2 = \frac{2C}{\mu}. \quad (5.43)$$

Здесь μ — приведенная масса пары ионов, а ω_T — частота, соответствующая $K \rightarrow 0$ для оптической ветви. Из (5.42) видно, что при $\omega = \omega_T$ будет наблюдаться резонанс.

Приложенное электрическое поле вызывает смещение положительных и отрицательных ионов в противоположных направлениях и поляризует кристалл. Диэлектрическую поляризацию P можно определить как дипольный момент единицы объема. Если в единице объема имеется N положительно и N отрицательно заряженных ионов, то вклад в поляризацию в результате относительного смещения этих ионов можно записать так:

$$P = Ne(u - v) = \frac{Ne^2/\mu}{\omega_T^2 - \omega^2} E. \quad (5.44)$$

Заметим, что при $\omega = \omega_T$ наблюдается резонанс. Электрическое поле E , входящее в уравнения (5.41) — (5.44), есть локальное электрическое поле¹⁾ и оно не обязательно совпадает со средним макроскопическим электрическим полем, входящим в уравнения Максвелла. Этот вопрос будет обсуждаться в гл. 13. Однако уравнение (5.44) всегда приводит к частотной зависимости диэлектрической проницаемости, которую в общем виде можно записать так:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)], \quad (5.45)$$

что показано на рис. 5.19а. Этот результат справедлив для кубического кристалла, имеющего два атома в примитивной ячейке. Здесь $\epsilon(0)$ — статическая диэлектрическая проницаемость, а

¹⁾ В гл. 13 показано, что локальное электрическое поле в узле кубической решетки равно $E + 4\pi P/3$ в системе СГС или $E + P/3\epsilon_0$ в системе СИ.

Рис. 5.19а. График зависимости $\epsilon(\omega)$, выражаемой уравнением (5.45) при $\epsilon(\infty) = 2$ и $\epsilon(0) = 3$. Диэлектрическая проницаемость отрицательна в интервале частот от $\omega = \omega_T$ до $\omega = \omega_L = (\frac{3}{2})^{1/2} \omega_T$, т. е. между полюсом функции $\epsilon(\omega)$ и нулем этой функции. Падающие на поверхность среды электромагнитные волны с частотой в интервале $\omega_T < \omega < \omega_L$ не будут распространяться в среде, а будут отражаться от ее границы. Здесь для всех диэлектрических функций ϵ приведены относительные значения.

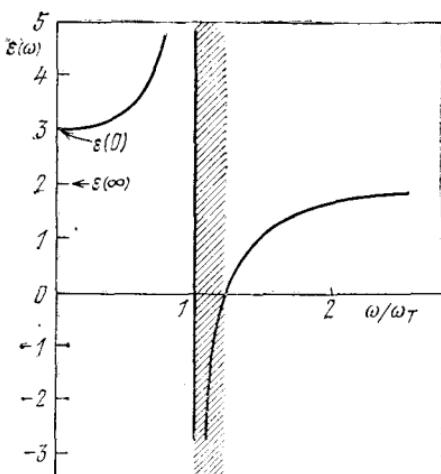
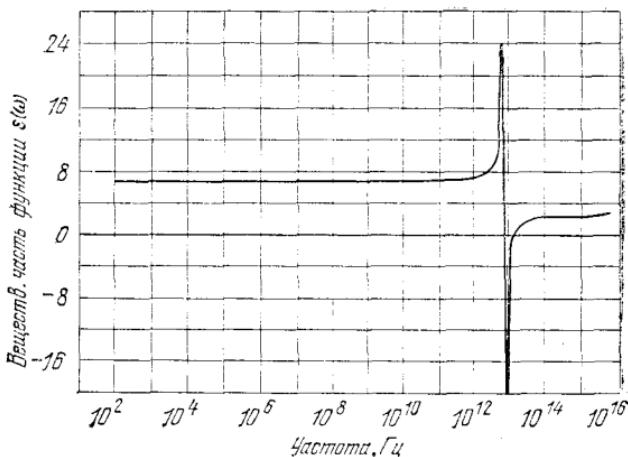


Рис. 5.19б. Относительная диэлектрическая функция (вещественная часть) SrF_2 , измеренная для широкого диапазона частот, показывающая уменьшение ионной поляризуемости на высоких частотах. (A. von Hippel.)



$\epsilon(\infty)$ — высокочастотная (оптическая) диэлектрическая проницаемость, обусловленная смещением электронных облаков. Экспериментальные результаты показаны на рис. 5.19б.

НУЛИ И ПОЛЮСЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ $\epsilon(\omega)$

Неожиданным результатом, который следует из (5.45), является то, что электромагнитные волны не могут распространяться в некоторой (запрещенной) области частот

$$\omega_T^2 < \omega^2 < \omega_L^2 \equiv \omega_T^2 \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)}. \quad (5.46)$$

Соотношение в правой части (5.46) определяет частоту ω_L ; значение ω_L мы дадим ниже. С учетом (5.46) соотношение (5.45)

можно переписать так:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2}. \quad (5.47)$$

Для частот в интервале от ω_T до ω_L диэлектрическая функция отрицательна.

Соотношение между частотой и волновым числом для электромагнитных волн в диэлектрике имеет вид

$$(\text{СГС}) \quad c^2 K^2 = \epsilon(\omega) \omega^2; \quad (\text{СИ}) \quad K^2 = \epsilon(\omega) \epsilon_0 \omega^2. \quad (5.48)$$

Это следует из уравнения электромагнитной волны. Если ω является вещественной и $\epsilon(\omega)$ отрицательна, то K должно быть минимум, и волна принимает форму

$$e^{iKx} \rightarrow e^{-|K|x}. \quad (5.49)$$

Такая волна затухает в пространстве и не распространяется через кристалл. Она может пройти только через тонкую пластинку, имеющую толщину порядка $1/|K|$. Отсюда и возникает выражение *запрещенный интервал*: если на кристалл падают волны с частотами, заключенными в интервале между ω_T и ω_L , то они будут отражаться. Этот запрещенный частотный интервал

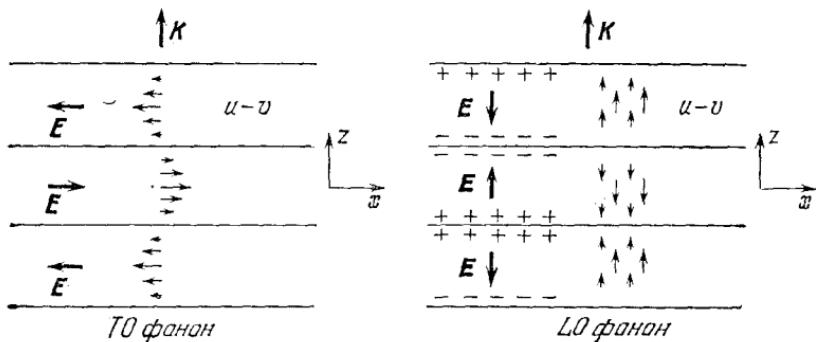


Рис. 5.19в. Наборы стрелок представляют относительные смещения положительных ионов в определенный момент времени для волны в оптической моде, распространяющейся вдоль оси z . Показаны плоскости узлов (нулевое смещение); для длинноволновых фононов узловые плоскости отделены друг от друга многими атомными плоскостями. В поперечной оптической фононной моде, показанной на рисунке слева, смещение частицы перпендикулярно к волновому вектору K ; макроскопическое электрическое поле в бесконечной среде будет действовать только в направлении $\pm x$ для показанной моды, и симметрией задачи обусловлено, что $\partial E_x / \partial x = 0$. Отсюда следует, что $\operatorname{div} \mathbf{E} = 0$ для поперечных оптических фононов. В продольной оптической фононной моде, показанной на рисунке справа, смещения частицы и, следовательно, диэлектрическая поляризация \mathbf{P} параллельны волновому вектору. Макроскопическое электрическое поле \mathbf{E} удовлетворяет соотношению $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = 0$ в системе СГС и $\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = 0$ в системе СИ; симметрией обусловлена параллельность \mathbf{E} и \mathbf{P} оси z , и $\partial E_z / \partial z \neq 0$. Таким образом, $\operatorname{div} \mathbf{E} \neq 0$ для продольных оптических фононов, и $\epsilon(\omega) \operatorname{div} \mathbf{E}$ равно нулю, только если $\epsilon(\omega) = 0$.

существенно отличается от интервала, в котором наблюдается брэгговское отражение, потому что инфракрасное отражение не связано с периодичностью кристаллической решетки.

Верхней границей запрещенного частотного интервала является частота ω_L , при которой правая часть соотношения (5.47) обращается в нуль:

$$\epsilon(\omega_L) = 0. \quad (5.50)$$

Частоту ω_L , определяемую соотношениями (5.46) или (5.50), можно идентифицировать с *длинноволновой оптической фононной частотой* для малых K . Эту на первый взгляд неожиданную связь можно подтвердить некоторыми общими рассуждениями, например, следующим образом. Уравнение Максвелла

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0 \text{ или } \epsilon(\omega) \operatorname{div} \mathbf{E} = 0 \quad (5.51)$$

имеет два типа корней. Для одного типа корней условие $\operatorname{div} \mathbf{E} = 0$ всегда удовлетворяется, если волновой вектор \mathbf{K} перпендикулярен \mathbf{E} , как в случае поперечных оптических колебаний (см. рис. 5.19в). Другой тип корней возникает, когда $\epsilon(\omega) = 0$ [соотношение (5.50)]; для этого корня $\mathbf{D} = 0$, что характерно для продольных оптических колебаний¹⁾.

После такого определения корней становится ясным физический смысл величины ω_L [соотношение (5.46)]; итак, имеем:

$$\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)}, \quad (5.52)$$

где ω_T — частота поперечных оптических колебаний, ω_L — частота продольных оптических колебаний; оба значения — для малых K . Соотношение (5.52) известно как *соотношение Лиддайна — Сакса — Теллера*²⁾. Заметим, что $\epsilon(0) \rightarrow \infty$, так как $\omega_T \rightarrow 0$; это существенно в случае сегнетоэлектриков (см. гл. 14).

¹⁾ Для подтверждения этого предлагаем два аргумента. Геометрией продольно поляризованной волны обусловлено наличие деполяризующего поля $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}$ (этот вопрос обсуждается в гл. 13). Таким образом, $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = 0$. В системе СИ $\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} = 0$.

Второе соображение заключается в том, что продольная волна не имеет магнитной компоненты, так что уравнение Максвелла

$$(\text{СГС}) \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = -\frac{i\omega\epsilon(\omega)}{c} \mathbf{E}; \quad (\text{СИ}) \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = -i\omega\epsilon(\omega)\epsilon_0\mathbf{E}$$

удовлетворяется для \mathbf{H} , только если $\epsilon(\omega) = 0$. В уравнении, записанном в системе СИ, через $\epsilon(\omega)$ обозначается относительная диэлектрическая проницаемость, или диэлектрическая функция; она имеет ту же величину, что и в уравнении, записанном в СГС.

²⁾ Распространение указанного рассмотрения на сложные структуры сделано несколькими учеными; особенно интересна работа Баркера [25]. В ней приводится интересный вывод соотношения Лиддайна — Сакса — Теллера, основанный на соображениях причинности.

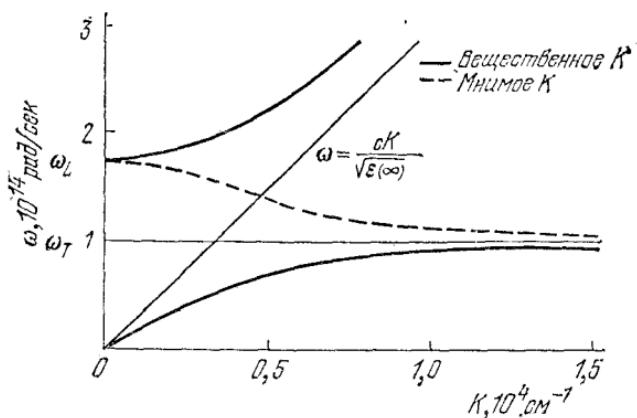


Рис. 5.20. Связанные колебания фотонов и поперечных оптических фононов в кристалле. Тонкая горизонтальная линия отвечает колебаниям частоты ω_L в отсутствие взаимодействия с электромагнитным полем, а тонкая линия, помеченная надписью $\omega = cK/\sqrt{\epsilon(\infty)}$, соответствует электромагнитным волнам в кристалле, не связанным с колебаниями решетки ω_T . Жирные линии представляют дисперсионные соотношения при наличии взаимодействия между колебаниями решетки и электромагнитной волной. Взаимодействие увеличивает диэлектрическую функцию в соответствии с выражением

$$\frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)],$$

как в уравнении (5.45). Одним из следствий этого взаимодействия является возникновение интервала запрещенных частот между ω_L и ω_T : внутри этого интервала волновой вектор является чисто мнимой величиной; на рисунке это показано прерывистой линией. В запрещенном интервале волна затухает по закону $\exp\{-|K|x\}$, и из графика видно, что затухание намного сильнее вблизи ω_T , чем вблизи ω_L . Область изменения значений K на графике — порядка 10^4 см^{-1} , что соответствует крайней левой области значений K для дисперсионных зависимостей, приведенных на рис. 5.17а и соответствующих колебаниям, не зависящим от электромагнитных волн. На данном рисунке не показаны ни акустические, ни продольные оптические фононы; ни те, ни другие не связаны с поперечным электромагнитным полем. Квант связанных фотон-фононных колебаний называется *поляритоном*.

Каков физический смысл полюса диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$? Мы видели, что полюс при $\omega = \omega_T$ является частотой поперечных оптических колебаний, пока нет взаимодействия с поперечными электромагнитными волнами. При наличии взаимодействия смысл полюса при ω_T сохраняется неизменным при условии, что мы находимся в районе волновых векторов, достаточно больших для того, чтобы не находиться в области пересечения, где фононы и фотоны сильно взаимодействуют друг с другом (см. рис. 5.20).

Для свободных механических поперечных колебаний поляризация P будет намного больше, чем электрическое поле E , так как в поперечно поляризованной волне электрическое поле воз-

никает в сочетании с электромагнитным полем и этот эффект значителен только вблизи области пересечения. А поскольку

$$(\text{СГС}) \quad P = \frac{\epsilon(\omega) - 1}{4\pi} E; \quad (\text{СИ}) \quad P = [\epsilon(\omega) - 1] \epsilon_0 E, \quad (5.53)$$

то мы получаем «механические» колебания, когда $\epsilon(\omega) \gg 1$, т. е. по существу полюс функции $\epsilon(\omega)$. Таким образом, *полюсы диэлектрической функции связаны с поперечными оптическими фононами* для значений волновых чисел выше 10^4 см^{-1} .

Сопоставим отношения ω_L/ω_T , полученные с помощью неупругого нейтронного рассеяния [15, 26], с экспериментальными значениями $[\epsilon(0)/\epsilon(\infty)]^{1/2}$, полученными из диэлектрических измерений:

	NaI	KBr	GaAs
ω_L/ω_T	$1,44 \pm 0,05$	$1,39 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,02$
$[\epsilon(0)/\epsilon(\infty)]^{1/2}$	$1,45 \pm 0,03$	$1,38 \pm 0,03$	1,08

Видно, что соответствие с расчетной формулой (5.52) очень хорошее.

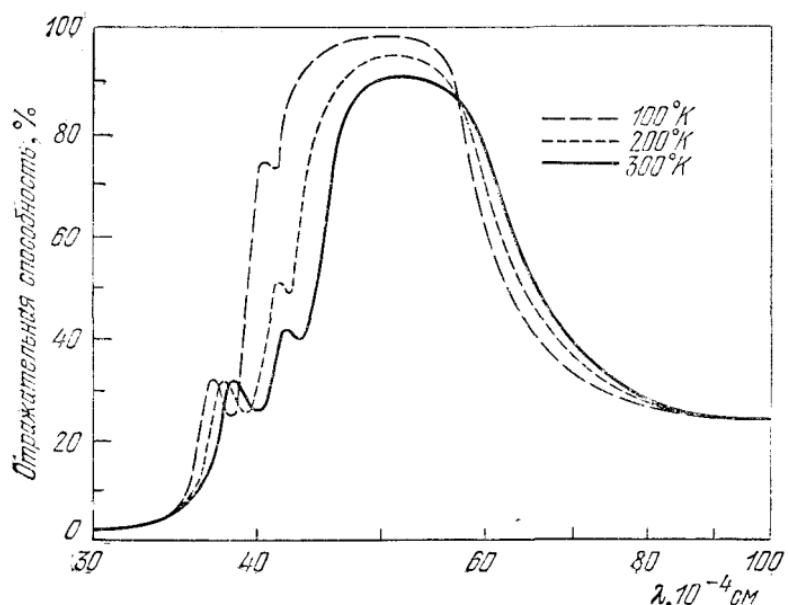


Рис. 5.21. Отражательная способность кристалла NaCl большой толщины при нескольких температурах в зависимости от длины волны [27]. Номинальные величины ω_L и ω_T при комнатной температуре соответствуют длинам волн $38 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ и $61 \cdot 10^{-4} \text{ см}$.

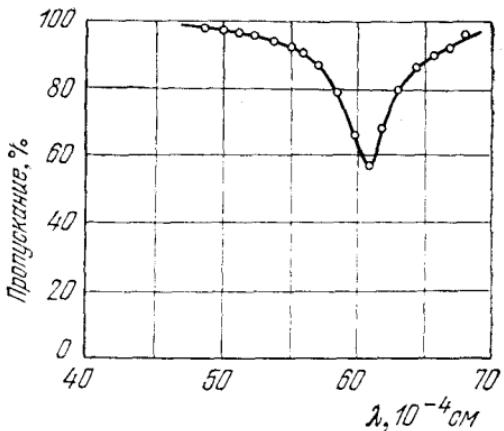


Рис. 5.22. Спектр пропускания инфракрасного излучения при нормальном падении на тонкую пленку ($0,17 \cdot 10^{-4}$ см) NaCl [28]. Минимум определяет частоту ω_T .

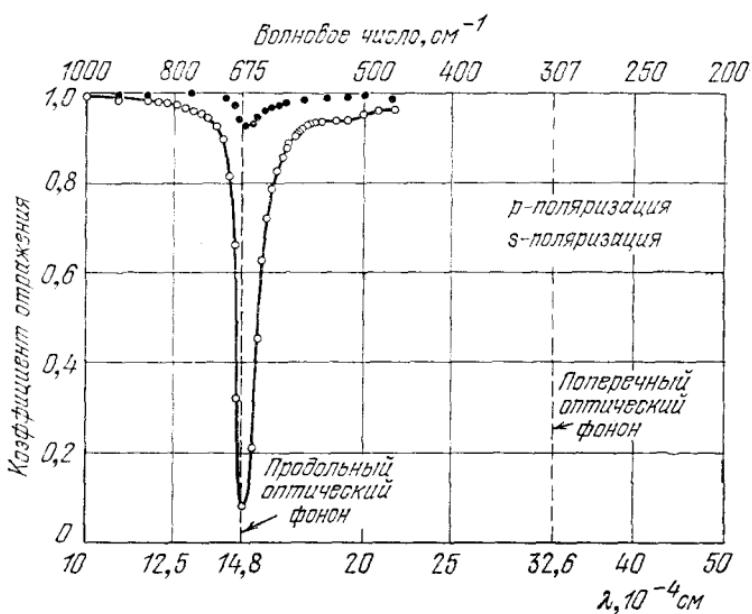


Рис. 5.23. Коэффициент отражения пленки LiF, нанесенной на серебро, в зависимости от длины волны для излучения с углом падения примерно 30° [29]. Продольный оптический фонон сильно поглощает излучение p , поляризованное в плоскости, нормальной к пленке, но слабо поглощает излучение s , поляризованное параллельно пленке.

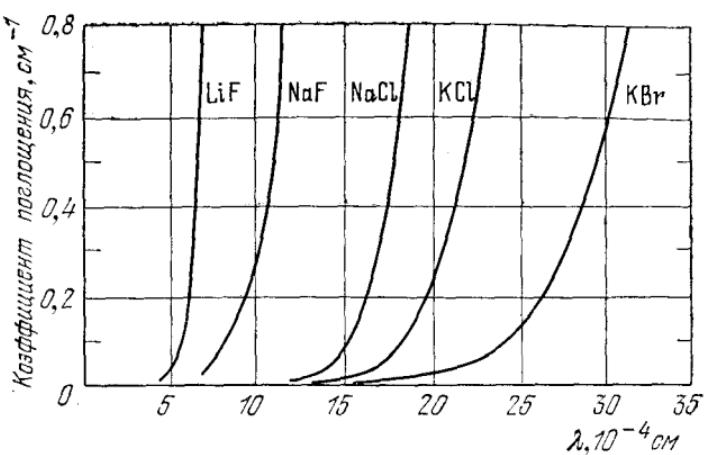


Рис. 5.24. Инфракрасное поглощение кристаллов. На графике коэффициент поглощения — это величина α в выражении $I(x) = I_0 \cdot 10^{-\alpha x}$ для интенсивности. (G. Joos.)

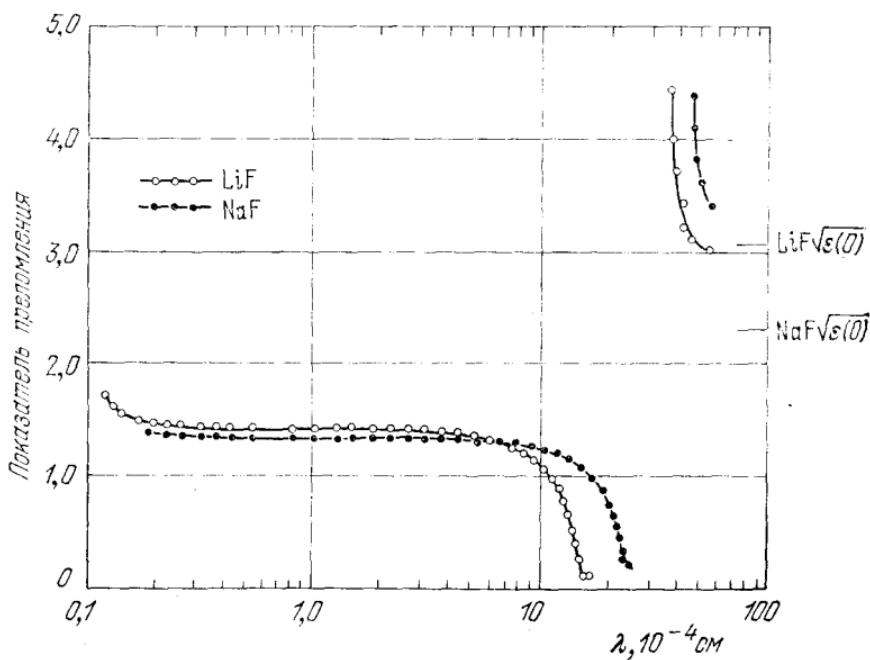


Рис. 5.25. Зависимость показателя преломления от длины волны для кристаллов LiF и NaF [30].

На рис. 5.20 графически показаны решения дисперсионного соотношения $\omega^2 \epsilon(\omega) = c^2 K^2$ (дисперсионные кривые) для электромагнитных волн в веществе. Видно, что имеются две ветви и запрещенный интервал частот между ω_T и ω_L . Электромагнитные волны, имеющие частоты, лежащие в этом интервале, не могут распространяться в кристалле большой толщины. Отражение от поверхности кристалла, как ожидается, будет в этой области частот высоким (рис. 5.21).

Для пленок с толщиной меньшей, чем длина волны, ситуация изменяется: так как для частот, лежащих в указанном интервале, волна затухает по закону $\exp\{-|K|x\}$, то возможно, что при малых величинах $|K|$ излучение будет проходить через пленку. Для больших величин $|K|$ вблизи ω_T волна будет отражаться (рис. 5.22). При отражении излучения, падающего не перпендикулярно к поверхности кристалла, может наблюдаться частота ω_L продольных оптических фононов, что видно из рис. 5.23.

ТАБЛИЦА 5.1

Параметры колебаний кристаллической решетки в инфракрасной области для ряда кристаллов со структурой NaCl или CsCl
(при комнатной температуре)

Кристалл	Статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon(0)$	Оптическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\infty)$	ω_T , 10^{13} рад/сек (экспериментальные значения)	ω_L , 10^{13} рад/сек
LiH	12,9	3,6	11	21
LiF	8,9	1,9	5,8	12
LiCl	12,0	2,7	3,6	7,5
LiBr	13,2	3,2	3,0	6,1
NaF	5,1	1,7	4,5	7,8
NaC	5,9	2,25	3,1	5,0
NaBr	6,4	2,6	2,5	3,9
KF	5,5	1,5	3,6	6,1
KCl	4,85	2,1	2,7	4,0
KI	5,1	2,7	1,9	2,6
RbF	6,5	1,9	2,9	5,4
RbI	5,5	2,6	1,4	1,9
CsCl	7,2	2,6	1,9	3,1
CsI	5,65	3,0	1,2	1,6
TlCl	31,9	5,1	1,2	3,0
TlBr	29,8	5,4	0,81	1,9
AgCl	12,3	4,0	1,9	3,4
AgBr	13,1	4,6	1,5	2,5
MgO	9,8	2,95	7,5	14

Значения ω_L рассчитаны из соотношения Лиддейна — Сакса — Теллера с использованием данных из первых трех столбцов таблицы.

Длина волны, соответствующая ω_T , известна как длина волны остаточных лучей (Reststrahl). Дисперсия оптических свойств ионных кристаллов используется в инфракрасной спектроскопии для изготовления специальных призм. Зависимость коэффициентов поглощения и показателей преломления от длины волны для ряда кристаллов показана на рис. 5.24 и 5.25. Для изготовления призм, а также оптических окон и линз наложен промышленный выпуск больших монокристаллов. Для некоторых целей желательно иметь как можно более низкое значение ω_T : тогда атомы, из которых состоит кристалл, должны быть как можно тяжелее. Так, смешанный кристалл бромид галлия — иодид галлия, известный под названием KRS-5, широко используется, так как он состоит из тяжелых атомов.

Экспериментальные величины $\epsilon(0)$, $\epsilon(\infty)$ и ω_T приведены в табл. 5.1. Эти величины взяты главным образом из обзора E. Burstein. Величины ω_L рассчитаны по другим данным с помощью соотношения Лиддайна — Сакса — Теллера, формула (5.52). Величины ω_T при температуре 4 °К даны в работе Джонса и др. [31].

ЛОКАЛЬНЫЕ ФОНОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Фононный спектр кристалла может изменяться в присутствии дефектов решетки и примесных атомов. Рассмотрим замену тяжелого иона легким, например, замену иона Cl^- в кристалле KCl на ион H^- (рис. 5.26). Этот дефект называется *U-центром*. Физически картина выглядит так: легкий ион H^- колебляется с высокой частотой в окружении тяжелых ионов K^+ . При этих колебаниях образуется электрический дипольный момент. Кристаллическая решетка вблизи иона H^- будет слегка деформироваться в процессе движения, но величина деформации должна быстро уменьшаться с увеличением расстояния от иона H^- . Такое колебание называется *локальным фононом*. Наиболее раннее теоретическое изучение локальных фононов сделано И. М. Лифшицем¹⁾.

Экспериментальное исследование оптического поглощения, обусловленного локальными фононами, связанными с ионами H^- в щелочно-галоидных кристаллах, выполнено Шафером [33]. На рис. 5.27 показаны результаты для KCl. Локальные фононы наблюдались также при помощи нейтронного рассеяния.

Простейшей задачей, в которой рассматривается локальный фонон, является линейная решетка (цепочка) атомов, в которой все атомы, кроме одного, имеют массу M , а один атом имеет массу $M' < M$. Мы покажем, что одно из нормальных колебаний

¹⁾ Все ссылки на работы по теоретическим вопросам можно найти в гл. 5 книги Марадудина, Монтролла и Вейсса [32].

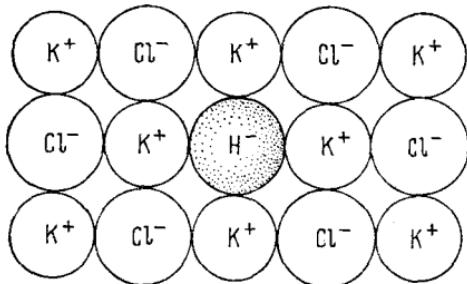


Рис. 5.26. Ион H^- , заместивший ион Cl^- в кристалле KCl ; такой примесный центр называется U -центром. Высокочастотные локальные фононныe колебания обусловлены ионами H^- .

решетки локализуется в районе легкого атома и соответствующая частота увеличивается сверх ω_{\max} ненарушенной (невозмущенной) решетки. Учитываем взаимодействие только ближайших соседей и предполагаем, что это взаимодействие одинаково как для атомов M' и M , так и для атомов M и M .

Расположим легкий атом в начале координат, $s = 0$. Уравнения движения для решетки имеют вид

$$M' \frac{d^2 u_0}{dt^2} = C (u_1 + u_{-1} - 2u_0), \quad (5.54)$$

$$M \frac{d^2 u_1}{dt^2} = C (u_2 + u_0 - 2u_1), \text{ и т. д.} \quad (5.55)$$

Будем искать решение в форме экспоненциально затухающей (по мере удаления от $s = 0$) функции, которая в пределе $M' \rightarrow M$ приближается к форме нормального колебания максимальной частоты для ненарушенной решетки. Решение у границы зоны для невозмущенной решетки имеет вид (5.28):

$$u_s = u(0) \cos s\pi e^{-i\omega t} \equiv u(0) (-1)^s e^{-i\omega t}.$$

Для нарушенной решетки

$$u_s = u_0 (-1)^s e^{-i\omega t} e^{-|s|^\alpha}, \quad (5.56)$$

где величина α должна быть определена. Подставляя (5.56) в (5.55), находим:

$$\omega^2 = (C/M)(2 + e^{-\alpha} + e^\alpha), \quad (5.57)$$

в то время как, подставляя (5.56) в (5.54), находим:

$$\omega^2 = (C/M')(2 + 2e^{-\alpha}). \quad (5.58)$$

Уравнения (5.57) и (5.58) являются совместными, если $e^\alpha = (2M - M')/M'$, откуда

$$\omega^2 = \omega_{\max}^2 \frac{M^2}{2MM' - M'^2}, \quad (5.59)$$

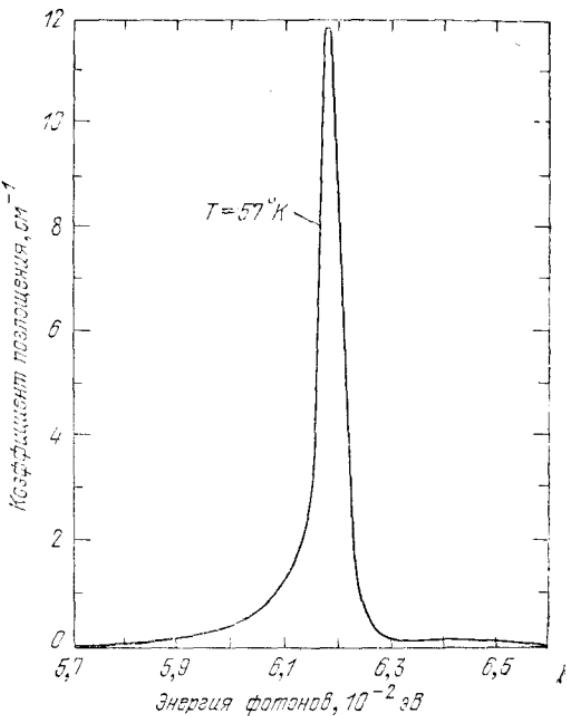


Рис. 5.27. Инфракрасное поглощение, обусловленное присутствием ионов H^+ в KCl [33]. Концентрация ионов H^+ составляла $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Энергия фотона в центре линии соответствует длине волны $\approx 21 \times 10^{-4} \text{ см}$.

где $\omega_{\max} = (4C/M)^{1/2}$ — граничная (пороговая) частота [см. (5.23)] невозмущенной решетки, для которой $M = M'$. Если $M' \ll M$, то соотношение (5.59) сводится к

$$\omega^2 = \omega_{\max}^2 (M/2M').$$

Другие типы примесных колебаний¹⁾ возможны в двухатомном кристалле с двумя атомами разного сорта в примитивной ячейке.

На рис. 5.28 показаны движения атомов при так называемых локальных, промежуточных и резонансных колебаниях. Мы уже видели, что локальное колебание возникает при замене тяжелого иона более легким, например ионом Cl^- ионом H^- в KCl. Частота локального колебания выше максимальной фононной частоты «чистого» (беспримесного) кристалла. Частота промежуточного колебания лежит внутри интервала между акустическими и оптическими ветвями. Промежуточный тип колебания наблюдается, когда ион I^- замещает ион Cl^- в KCl.

¹⁾ Полезные списки литературы по этому вопросу имеются в статьях [34, 35].

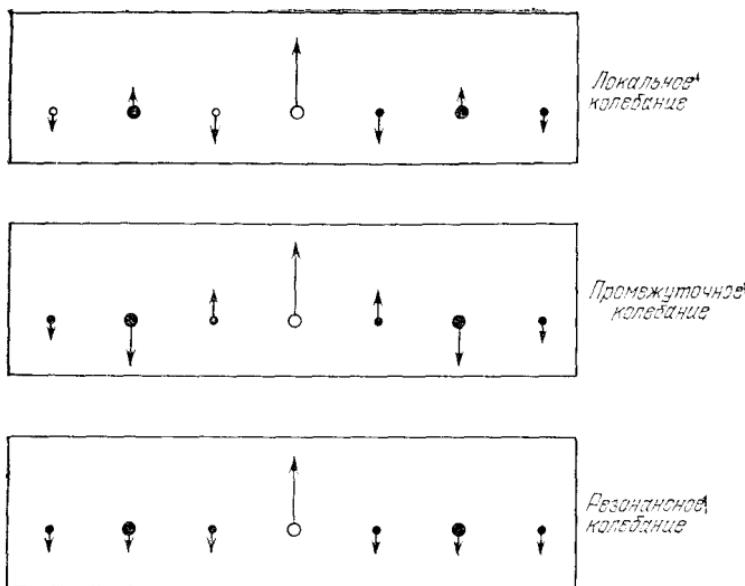


Рис. 5.28. Амплитуды колебаний частиц, связанные с локальным (а), промежуточным (б) и резонансным (в) видами колебаний в кристалле с двумя атомами на примитивную ячейку. Светлым кружком обозначен примесный атом. Расчеты амплитуд смещения для локального и промежуточного вида колебаний даны в работах [35, 36].

Определенные виды примесей, особенно очень тяжелые примеси, могут приводить к квазилокализованным *резонансным колебаниям*, чьи частоты лежат в области разрешенных фононных частот совершенного исходного кристалла; такие колебания характеризуются сильно увеличивающейся амплитудой колебания примесного атома. Это наблюдается, например, когда ион Ag^+ замещает ион K^+ в кристалле KI .

РЕЗЮМЕ

1. Квант энергии колебаний кристаллической решетки называется фононом. Энергия фона равна $\hbar\omega$, где ω — угловая частота.

2. Если в процессе неупругого рассеяния фотона или нейтрона, при котором их волновой вектор изменяется от \mathbf{k} до \mathbf{k}' , образуется фонон с волновым вектором \mathbf{K} , то правило отбора для этого процесса запишется так:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{K} + \mathbf{G},$$

где \mathbf{G} — вектор обратной решетки.

3. Все волны решетки можно описать волновыми векторами, которые лежат внутри первой зоны Бриллюэна в обратном пространстве.

4. Если в примитивной ячейке имеются p атомов, то дисперсионный закон для фононов будет иметь три акустические фононные ветви и $(3p - 3)$ оптические фононные ветви.

5. В двухатомном кристалле имеется запрещенный интервал частот между ω_T и ω_L для связанных фонон-фотонных колебаний. Поперечные волны, имеющие частоты, заключенные в этом интервале, не будут распространяться в кристалле.

6. Соотношение Лиддайна — Сакса — Теллера

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)}$$

связывает величины ω_L и ω_T с диэлектрическими проницаемостями, измеренными на низких и высоких частотах.

7. Нули диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ или $\epsilon(\omega, K)$ связаны с продольными колебаниями, а полюсы функции — с поперечными колебаниями.

8. Локальные фононные колебания связаны с точечными и линейными дефектами кристаллической решетки и с поверхностью кристалла.

ЗАДАЧИ

5.1. Колебания квадратной решетки. Рассмотрим поперечные колебания плоской квадратной решетки, состоящей из рядов и столбцов одинаковых атомов. Обозначим через u_{lm} смещение атома, находящегося на пересечении l -го столбца и m -го ряда, перпендикулярное к плоскости решетки (рис. 5.29). Масса каждого атома равна M , а C — силовая постоянная для атомов, являющихся ближайшими соседями.

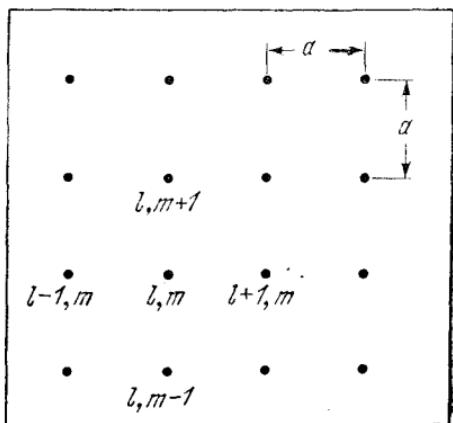


Рис. 5.29. Квадратная решетка с постоянной a . Смещения происходят нормально к плоскости решетки.

а) Показать, что уравнением движения является

$$M \frac{d^2 u_{lm}}{dt^2} = C [(u_{l+1,m} + u_{l-1,m} - 2u_{lm}) + (u_{l,m+1} + u_{l,m-1} - 2u_{lm})].$$

б) Предположить, что решения имеют форму

$$u_{lm} = u(0) \exp \{i(lK_x a + mK_y a - \omega t)\},$$

где a — расстояние между атомами, являющимися ближайшими соседями. Показать, что уравнение движения удовлетворяется, если

$$\omega^2 M = 2C(2 - \cos K_x a - \cos K_y a).$$

Это соотношение есть дисперсионный закон для данной задачи.

в) Показать, что область K -пространства, для которой существуют независимые решения, может быть взята в виде квадрата со стороной $2\pi/a$. Это есть первая зона Бриллюэна квадратной решетки. Начертить график зависимости ω от K для $K = K_x$ с $K_y = 0$ и для $K_x = K_y$.

г) для $Ka \ll 1$ показать, что

$$\omega = (Ca^2/M)^{1/2} (K_x^2 + K_y^2)^{1/2} = (Ca^2/M)^{1/2} K.$$

5.2. Моноатомная линейная решетка.

Рассмотрим продольную волну

$$u_s = u \cos(\omega t - sKa),$$

которая распространяется в моноатомной линейной решетке; масса атома M , расстояние между атомами a , силовая постоянная для атомов, являющихся ближайшими соседями, равна C .

а) Показать, что полная энергия волны равна

$$E = \frac{1}{2} M \sum_s \left(\frac{du_s}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} C \sum_s (u_s - u_{s+1})^2,$$

где индекс s берется по всем атомам.

б) Подстановкой u_s в это выражение показать, что усредненная по времени полная энергия, приходящаяся на атом, равна

$$\frac{1}{4} M \omega^2 u^2 + \frac{1}{2} C (1 - \cos Ka) u^2 = \frac{1}{2} M \omega^2 u^2,$$

где на последней стадии мы использовали дисперсионный закон (5.23а) для этой задачи.

5.3. Волновое уравнение континуума. Показать, что для больших значений длин волн уравнение движения (5.16) приводится к волновому уравнению упругого континуума

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

где v — скорость звука.

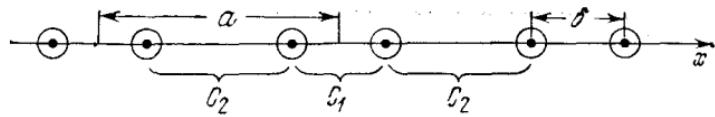


Рис. 5.30. Линейная решетка (цепочка) атомов, имеющих одинаковую массу; примитивный базис состоит из двух атомов, отделенных друг от друга расстоянием δ . Постоянная решетки равна a . Показаны две силовые постоянные.

5.4. Оптические фононы. Для оптических фононов с $K = 0$ относительное смещение соседних атомов в двухатомной решетке дается разностью $u - v$, где u и v — величины, определенные при записи соотношений (5.33). Определить среднеквадратичное значение величины $u - v$ (в Å) для 1 см³ KCl при условии, что в процессе участвуют 100 фононов.

5.5. Импульс фонона. а) Показать из (5.17), что линейный импульс кристалла, в котором возбуждается волна с волновым вектором K , равен

$$\mathbf{p} = -i\omega M \mathbf{u} e^{-i\omega t} \sum_{r=0}^{N-1} e^{irKa},$$

если линейный кристалл состоит из N атомов массы M .

б) Для $K \neq 0$ показать, что сумма в выражении для \mathbf{p} равна

$$\frac{1 - \exp(iNka)}{1 - \exp(ika)}.$$

в) Используя периодическое граничное условие $u_r = u_{r+N}$, показать, что это условие накладывает ограничения на значения K , которые должны быть такими, чтобы выполнялось равенство

$$\exp(iNka) = 1.$$

Используя полученный в (б) результат, мы видим, что $\mathbf{p} = 0$ всегда, кроме случая $K = 0$. Таким образом, фонон действительно имеет нулевой импульс, кроме случая, когда $K = 0$.

5.6. Базис, состоящий из двух одинаковых атомов. Найти и начертить продольный фононный акустический и оптический спектр линейной решетки с постоянной решеткой a , имеющей базис, состоящий из двух одинаковых атомов массы M , равновесное расстояние между которыми равно $\delta < a/2$. Оба атома базиса расположены на прямой. Силовая постоянная равна C_1 для атомов базиса и C_2 для атома базиса и ближайшего из атомов, принадлежащих соседнему базису (рис. 5.30).

Примечание: Структура несколько похожа на линейную решетку молекулярного водорода.

5.7. Базис, состоящий из двух атомов разного сорта. Для проблемы, изложенной в данной главе [см. уравнения от (5.32) до (5.39)], найти отношения амплитуд u/v для двух ветвей при $K_{\max} = \pi/a$. Показать, что при этой величине две решетки действуют, как если бы они не были связаны: одна решетка остается в покое, в то время как другая движется.

5.8. Эффект Кона. Предполагаем, что выражение для межплоскостной силовой постоянной в уравнении (5.15) имеет следующий вид:

$$C_p = A \frac{\sin p k_0 a}{pa},$$

где A и k_0 — постоянные, а индекс p принимает все возможные целые значения. Такое выражение для силовой постоянной, как ожидается, будет справедливо для металлов. Используя это выражение и соотношение (5.21), найти выражение для ω^2 , а также для $\partial\omega^2/\partial K$. Доказать, что $\partial\omega^2/\partial K$ равна бесконечности, когда $K = k_0$. Таким образом, график зависимости ω^2 от K или ω от K при k_0 имеет вертикальную касательную: в дисперсионном законе для фононов $\omega(K)$ при k_0 имеется перегиб. Аналогичный эффект был предсказан Коном [37].

Теплоемкость кристаллической решетки	211
Вывод функции распределения Планка (213). Модель Эйнштейна (214). Подсчет числа нормальных колебаний (215). Функция плотности состояний в одномерном случае (216). Плотность мод в трехмерном случае (221). Вывод выражения для $\mathcal{D}(\omega)$ в общем случае (221). Теория теплоемкости решетки по Дебаю (226). Закон T^3 Дебая (227).	
Ангармонические взаимодействия в кристаллах	230
Тепловое расширение (233).	
Теплопроводность	235
Тепловое сопротивление решетки (236). Процессы переброса (238). Дефекты решетки (241).	
Резюме	246
Задачи	247
Литература	775
<i>Приложение, относящееся к данной главе:</i>	
С. Сингулярности ван Хова в функции плотности состояний	723

В настоящей главе мы изложим приближенные теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая, основанные на рассмотрении колебаний кристаллической решетки, причем будут затронуты также и методы более точных расчетов. Затем мы рассмотрим эффекты, связанные с ангармоническими взаимодействиями в решетке (включая тепловое расширение), формулу Грюнайзена и теплопроводность диэлектриков. Тепловые свойства металлов рассматриваются в гл. 7, сверхпроводников — в гл. 12, особенности тепловых свойств магнитных материалов — в главах 15 и 16.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Говоря о теплоемкости, мы обычно будем иметь в виду теплоемкость при постоянном объеме C_V , которая является более фундаментальной величиной, чем теплоемкость при постоянном давлении C_p , которую обычно определяют в экспериментах¹⁾.

¹⁾ Теплоемкости C_V и C_p связаны между собой простым термодинамическим соотношением:

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 BVT,$$

где α — температурный коэффициент линейного расширения, V — объем, B — модуль всестороннего сжатия. Относительная величина разности между C_p и C_V невелика и ею часто можно пренебречь, в частности при температурах ниже комнатной.

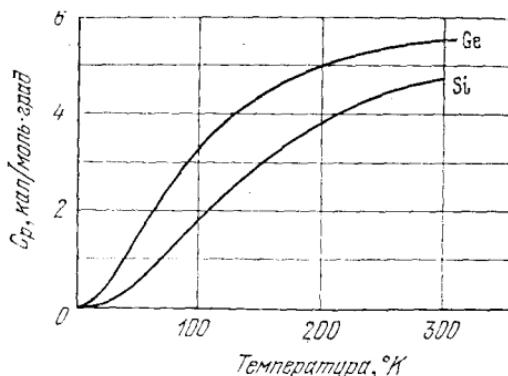


Рис. 6.1. Температурная зависимость теплоемкости кремния и германия. Обратите внимание на спад теплоемкости при понижении температуры. Чтобы перейти к единицам Дж/моль·град, значения по оси ординат надо умножить на 4,186.

Теплоемкость при постоянном объеме определяется соотношением

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, \quad (6.1)$$

где S — энтропия, E — внутренняя энергия, T — абсолютная температура.

Экспериментальные факты, относящиеся к теплоемкости типичных неорганических твердых тел, можно резюмировать в следующих трех пунктах:

1. При комнатных температурах значения теплоемкости почти всех твердых тел близки к $3Nk_B$, т. е. 25 Дж/моль·град, или 6 кал/моль·град.

2. При низких температурах теплоемкость заметно уменьшается (см. рис. 6.1) и в области абсолютного нуля температур приближается к нулю по закону T^3 для диэлектриков и по закону T для металлов. Если металл переходит в сверхпроводящее состояние, то закон уменьшения теплоемкости более резкий, чем T .

3. В твердых магнетиках во всем температурном интервале, где имеет место упорядочение в системе магнитных моментов¹⁾, значительную долю полной теплоемкости составляет вклад, связанный с магнитным порядком. Ниже 0,1 °К упорядочение ядерных моментов также может дать весьма значительный вклад в теплоемкость.

Нормальные колебания решетки являются независимыми, если для данного твердого тела можно считать применимым закон Гука. Энергия нормальных колебаний решетки в этом случае зависит только от их частоты ω , квантовых чисел n фононных состояний и не зависит от заполнения каких-либо других собственных состояний решетки (мод). В состоянии теплового

¹⁾ Изменение степени упорядочения всегда означает изменение величины энтропии, а следовательно, и появление вклада в теплоемкость.

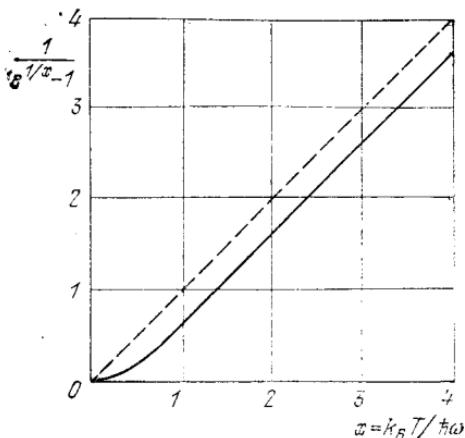


Рис. 6.2. График функции распределения Планка. Видно, что при высоких температурах зависимость среднего значения квантового числа n от температуры имеет линейный характер. График функции $\langle n \rangle + 1/2$, который здесь не изображен, при высоких температурах асимптотически приближается к пунктирной прямой. Пунктирная прямая соответствует классическому пределу.

равновесия при температуре T средние значения квантовых чисел n даются формулой Планка

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}, \quad \text{или} \quad \langle n \rangle + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}, \quad (6.2)$$

представляющей одновременно функцию распределения фононов по частотам; здесь символ $\langle \dots \rangle$ означает среднее при тепловом равновесии, k_B — постоянная Больцмана. График этой функции распределения приведен на рис. 6.2.

Вывод функции распределения Планка¹⁾. Рассмотрим систему идентичных гармонических осцилляторов в состоянии теплового равновесия. Отношение числа осцилляторов в $(n+1)$ -м возбужденном квантовом состоянии (N_{n+1}) к их числу в n -м квантовом состоянии (N_n) равно фактору Больцмана:

$$\frac{N_{n+1}}{N_n} = e^{-\hbar\omega/\tau} \quad (\tau \equiv k_B T). \quad (6.3)$$

Тогда для отношения числа осцилляторов, находящихся в n -м квантовом состоянии, к общему числу осцилляторов имеем:

$$\frac{N_n}{\sum_{s=0}^{\infty} N_s} = \frac{e^{-n\hbar\omega/\tau}}{\sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\omega/\tau}}. \quad (6.4)$$

Из (6.4) видно, что для системы осцилляторов среднее значение квантового числа n , отвечающего возбужденному состоянию, равно:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_s s e^{-s\hbar\omega/\tau}}{\sum_s e^{-s\hbar\omega/\tau}}. \quad (6.5)$$

¹⁾ См. главы 9, 15 и 16 в книге Киттеля [1].

Выполнение суммирования в знаменателе сводится к суммированию членов бесконечной геометрической прогрессии:

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x}, \quad (6.6)$$

где $x = \exp(-\hbar\omega/\tau)$. Легко выполнить и суммирование в числителе, поскольку

$$\sum_s s x^s = x \frac{d}{dx} \sum_s x^s = \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (6.7)$$

Итак, выражение (6.5) можно переписать в виде закона распределения Планка:

$$\langle n \rangle = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}. \quad (6.8)$$

Из графика на рис. 6.2 видно, что при $\hbar\omega < k_B T$ имеем:

$$\langle n \rangle \approx k_B T / \hbar\omega, \quad (6.9)$$

поскольку

$$e^{\hbar\omega/\tau} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{\tau} + \dots \quad (6.10)$$

Когда имеет место (6.9), говорят, что заполнение состояний — классическое, в том смысле, что энергия каждого осциллятора равна $\langle n \rangle \hbar\omega \approx k_B T$. Грубо приближенно это выполняется даже при $\hbar\omega/k_B T \approx 1$. При низких температурах отношение $\hbar\omega/k_B T \gg 1$, и для $\langle n \rangle$ мы имеем:

$$\langle n \rangle \approx e^{-\hbar\omega/\tau}. \quad (6.11)$$

Модель Эйнштейна. Средняя энергия линейного осциллятора с частотой ω равна $\langle n \rangle \hbar\omega$. Энергия E системы из N одномерных линейных осцилляторов, имеющих одну и ту же резонансную частоту ω , равна просто сумме энергий осцилляторов:

$$E = N \langle n \rangle \hbar\omega = \frac{N \hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}. \quad (6.12)$$

Тогда теплоемкость C_V этой системы осцилляторов

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{\tau} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/\tau}}{(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)^2}. \quad (6.13)$$

График этой функции подобен графику, приведенному на рис. 6.3.

Таков, по эйнштейновской модели, вклад, который дают N осцилляторов одинаковой частоты в теплоемкость твердого тела. Если вместо N взять $3N$, поскольку каждый из N атомов имеет три степени свободы, и предельный случай формулы (6.13), отвечающий высоким температурам, то мы получим для C_V значение $3Nk_B$, т. е. значение, соответствующее эмпирическому закону Дюлонга и Пти. При низких температурах результат (6.13) предсказывает уменьшение теплоемкости (см. рис. 6.3), но при этом (6.13) дает закон уменьшения вида

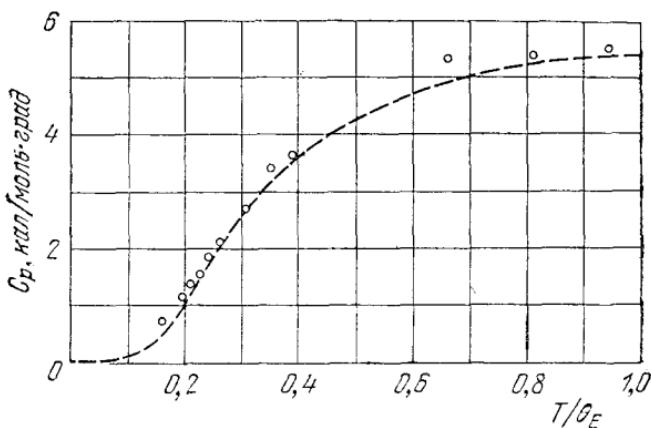


Рис. 6.3. Сопоставление экспериментальных данных для температурной зависимости теплоемкости алмаза с теоретической зависимостью (пунктирная кривая), построенной на основе эйнштейновской модели для случая, когда характеристическая температура $\theta_E = \hbar\omega/k_B$ взята равной 1320°K . Чтобы перейти к единицам Дж/моль · град, значения по оси ординат надо умножить на 4,186. (Из работы Эйнштейна [2].)

$C_V \sim e^{-\hbar\omega/T}$, тогда как эксперимент, как известно, дает для решеточного вклада в теплоемкость закон $C_V \sim T^3$. (Этот закон можно получить из расчета по модели Дебая, рассматриваемой ниже.) Ограниченностю модели Эйнштейна состоит в том, что его предположение о равенстве частот всех упругих волн в твердом теле является слишком сильным. Но тем не менее главное, что хотел показать и показал¹⁾ Эйнштейн, состоит в том, что колебания механических осцилляторов нужно квантовать точно так же, как Планк квантовал осцилляторы излучения. Эйнштейн, применив модель твердого тела как системы осцилляторов, убедительно объяснил, почему при $T \rightarrow 0$ теплоемкость твердых тел резко уменьшается до нуля. Однако роль модели Эйнштейна этим не ограничивается: ее часто используют и теперь для аппроксимации той ветви фононного спектра, которую называют оптической, т. е. для описания оптических фононов.

Подсчет числа нормальных колебаний. При тепловом равновесии энергия E набора осцилляторов с различными частотами ω_K равна сумме их энергий $\hbar\omega_K$:

$$E = \sum_K \langle n_K \rangle \hbar\omega_K, \quad (6.14)$$

где каждое значение $\langle n_K \rangle$ относится к какому-то значению ω_K в распределении Планка. Часто оказывается удобным суммирование в (6.14) заменить интегрированием. Пусть число нор-

¹⁾ См. по этому поводу заметку Клейна, где он касается истории вопроса [3].

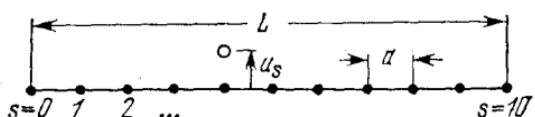


Рис. 6.4. Линейная решетка (цепочка) из $N + 1$ атомов при $N = 10$. Границные условия для конечных атомов отвечают случаю закрепления концов цепочки, т. е. атомов $s = 0$ и $s = 10$. При нормальных колебаниях частицы могут смещаться либо вдоль, либо поперек цепочки; смещение может быть описано функцией $u_s \sim \sin sKa$. Для такой функции граничные условия автоматически выполнены: для $s = 0$ имеем сразу $u_s = 0$, а величину K можно выбрать такой, чтобы смещение обращалось в нуль и на другом конце, т. е. для $s = 10$.

мальных колебаний (мод) в интервале частот между ω и $\omega + d\omega$ равно $\mathcal{D}(\omega)d\omega$. Тогда энергия

$$E = \int d\omega \mathcal{D}(\omega) \langle n(\omega, T) \rangle \hbar\omega. \quad (6.15)$$

Зная E , легко найти теплоемкость простым дифференцированием E по T , что сводится к дифференцированию $\langle n(\omega, T) \rangle$. Главной проблемой станет нахождение $\mathcal{D}(\omega)$ — функции, дающей число состояний на единицу длины интервала частот. Эту функцию называют функцией плотности состояний или плотностью мод.

Функция плотности состояний в одномерном случае. Рассмотрим сначала задачу об упругих колебаниях одномерной цепочки частиц (см. рис. 6.4); пусть $N + 1$ — число частиц, a — расстояние между ними, L — длина цепочки. Предположим, что частицы $s = 0$ и $s = N$ находятся на концах цепочки и закреплены. Каждое нормальное колебание (мода) является стоячей волной:

$$u_s = u(0) e^{-i\omega_K t} \sin sKa, \quad (6.16)$$

где ω_K зависит от K в соответствии с дисперсионным законом в смысле гл. 5. Здесь число допустимых значений K ограничено

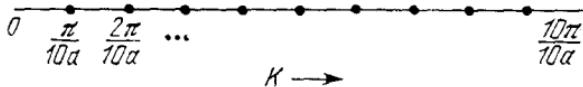


Рис. 6.5. Граничное условие закрепления, т. е. требование, чтобы $\sin sKa = 0$ при $s = 10$, может быть удовлетворено выбором значений $K = \pi/10a, 2\pi/10a, \dots, 9\pi/10a$, где $10a$ — длина цепочки L . На рисунке изображено одномерное K -пространство для цепочки. Здесь точки — не атомы, а допустимые значения K . Из $N + 1$ частиц цепочки перемещаться могут только $N - 1$ частиц и в наиболее общем случае их движение может быть описано при помощи всех $N - 1$ значений K . Квантование K не имеет ничего общего с квантовой механикой; это просто классическое следствие граничных условий для случая закрепления конечных атомов цепочки. Для каждого значения K имеются три типа поляризации: два поперечных (одно — когда частицы перемещаются вверх и вниз в плоскости рисунка, другое — перпендикулярно к этой плоскости) и одно продольное, когда частицы перемещаются влево и вправо вдоль цепочки.

и определяется граничными условиями (в данном случае закреплением конечных частиц цепочки), а именно (см. рис. 6.5) получим следующий набор значений K :

$$K = \frac{\pi}{L}, \quad \frac{2\pi}{L}, \quad \frac{3\pi}{L}, \dots, \quad \frac{(N-1)\pi}{L}. \quad (6.17)$$

Функция, описывающая смещения и дающая решение для случая $K = \pi/L$, имеет вид

$$u_s \sim \sin(s\pi a/L). \quad (6.18)$$

Она обращается в нуль при $s = 0$ и при $s = N$, как того и требуют граничные условия. Для случая $K = N\pi/L = \pi/a = K_{\max}$ имеем:

$$u_s \sim \sin s\pi. \quad (6.19)$$

В этом случае смещения не допускаются ни для одного атома, поскольку $\sin s\pi = 0$ для любого s . Итак, имеем согласно (6.17) $N-1$ допустимых независимых значений K . Это число равно числу частиц, которые могут перемещаться. Каждому такому значению K отвечает решение вида (6.16). В случае одномерной цепочки частиц (одномерная решетка с постоянной решеткой a) имеется одно нормальное колебание (мода) на каждый интервал значений K , равный $\Delta K = \pi/L$, так что число мод на единичный интервал значений K равно L/π для $K \leq \pi/a$ и нулю для $K > \pi/a$.

Имеется и другой прием подсчета числа состояний, часто используемый и по существу вполне эквивалентный. Рассмотрим неограниченно протяженную среду, но потребуем, чтобы решения были периодическими на больших, но конечных расстояниях L , так что функция смещения $u(sa) = u(sa + L)$. Этот подход известен под названием *периодических граничных условий* (см. рис. 6.6 и 6.7); он в случае больших систем ни в чем существенном не меняет физики задачи. При этом решение в виде бегущей волны имеет вид $u_s = u(0) \exp[i(sKa - \omega_k t)]$, а разрешенные значения K таковы:

$$K = 0, \quad \pm \frac{2\pi}{L}, \quad \pm \frac{4\pi}{L}, \quad \pm \frac{6\pi}{L}, \quad \dots, \quad \frac{N\pi}{L}. \quad (6.20)$$

Этот прием дает то же число состояний (по одному на способный смещаться атом), что и (6.18), но теперь K принимает как положительные, так и отрицательные значения, а интервалы между соседними значениями K одинаковы и равны $\Delta K = 2\pi/L$. В случае периодических граничных условий число мод на единичный интервал значений K равно $L/2\pi$ для K в интервале $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$ и нулю для всех остальных значений K . Если для удобства расчета мы хотим ограничиться положительными значениями K , то опять придем к значению L/π . Ситуация в случае двумерной решетки иллюстрируется на рис. 6.8.

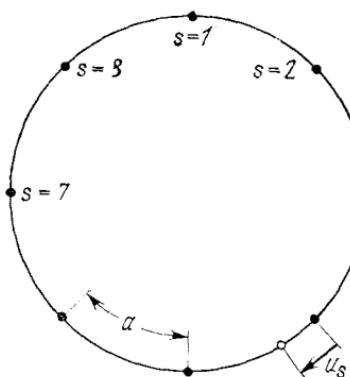


Рис. 6.6. Рассмотрим N частиц, расположенных по кругу на равном расстоянии друг от друга, причем их движение ограничено этим кольцом и сводится к колебаниям относительно положений равновесия, как если бы они были соединены упругими пружинами. Случай нормальных колебаний отвечает перемещению u_s атома s , описываемому функцией $\sin sKa$ или $\cos sKa$; эти колебания независимы. Вследствие периодичности вдоль кольца граничное условие имеет вид: $u_{N+s} = u_s$, т. е. число NKa должно быть целым кратным 2π . Для случая $N=8$ допустимые независимые значения K таковы: $0, 2\pi/8a, 4\pi/8a, 6\pi/8a, 8\pi/8a$. Значение $K=0$ имеет смысл только для функции $\cos sKa$, поскольку $\sin s0a=0$. Значение $K=8\pi/8a$ имеет смысл также только для $\cos sKa$, поскольку $\sin(s8\pi a/8a) = \sin s\pi = 0$. Три остальных значения K годятся как для \sin , так и для \cos и дают в целом восемь допустимых нормальных колебаний (мод) в случае восьми частиц. Итак, *периодические граничные условия* приводят к тому, что число допустимых нормальных колебаний оказывается равным числу частиц, т. е. точно тот же результат, что и для граничных условий закрепления концов цепочки (рис. 6.5). Если функции, описывающие нормальные колебания, записать в комплексной форме: $\exp(isKa)$, то периодические граничные условия привели бы нас опять-таки к восьми нормальным колебаниям со следующими значениями K : $0, \pm 2\pi/Na, \pm 4\pi/Na, \pm 6\pi/Na, 8\pi/Na$ (для $N=8$) — тот же результат, что и (6.20).

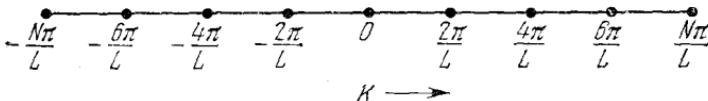


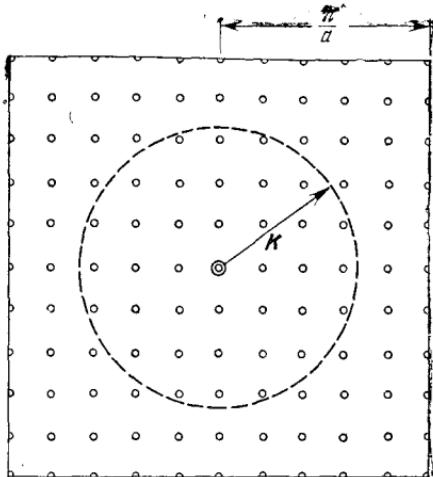
Рис. 6.7. Допустимые значения волнового числа K для периодических граничных условий в случае линейной цепочки длиной L (одномерной решетки) при $N=8$ (из восьми атомов). Решение $K=0$ отвечает однородной моде. Точки $\pm N\pi/L$ отвечают одному и тому же решению ($e^{is\pi}$ совпадает с $e^{-is\pi}$); поэтому имеется восемь разрешенных мод; смещение атома с номером s описывается функциями: 1, $\exp(\pm is\pi/4)$, $\exp(\pm i\pi s/2)$, $\exp(\pm i3\pi s/4)$, $\exp(i\pi s)$.

Нам необходимо знать функцию $\mathcal{D}(\omega)$ — число мод на единицу длины интервала частот. Число состояний $\mathcal{D}(\omega)d\omega$ в интервале $d\omega$ вблизи ω можно записать в виде

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dK}{d\omega} d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{d\omega}{d\omega/dK}. \quad (6.21)$$

Групповую скорость $d\omega/dK$ мы можем получить из закона дисперсии $\omega(K)$. Функция $\mathcal{D}(\omega)$ имеет особенность в тех слу-

Рис. 6.8. Разрешенные значения фонного волнового вектора \mathbf{K} в фурье-пространстве для плоской квадратной решетки с постоянной решетки a . Периодические граничные условия применимы здесь только внутри квадрата со стороной $L = 10a$. Однородной моде отвечает значение K , помеченное двойным кружком. Элементу поверхности с площадью $(2\pi/10a)^2 = (\pi/L)^2$ отвечает одно разрешенное значение K , так что внутри круга с площадью πK^2 имеется окруженно $\pi K^2 (L/2\pi)^2$ разрешенных точек.



чаях, когда график функции $\omega(K)$ идет горизонтально, т. е. на горизонтальном участке групповая скорость равна нулю.

В приближении Дебая, когда среду можно считать непрерывной, полагают $\omega(K) = vK$, так что $d\omega/dK = v$ — постоянная скорость звука. В одномерном случае из (6.21) для $\mathcal{D}(\omega)$ получим:

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{L}{\pi v} \quad \text{при } \omega \leq \frac{\pi v}{a} \quad (6.22)$$

и $\mathcal{D}(\omega) = 0$ в остальных случаях. Спектр обрезается при $\omega_D = \pi v/a$, чтобы полное число нормальных колебаний было правильным, т. е. равным N — числу частиц. Выражение (6.22) есть плотность мод для каждого типа поляризации. Если для каждого значения K имеется три моды (для трех типов поляризации), то и (6.22) надо просуммировать по трем поляризациям, используя соответствующие значения скорости звука v для каждого типа поляризации.

Для N эйнштейновских осцилляторов, имеющих частоту ω_E , получим:

$$\mathcal{D}(\omega) = N \delta(\omega - \omega_E), \quad (6.23a)$$

где δ — дельта-функция Дирака. Она обладает тем свойством, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \delta(x - a) = f(a) \quad (6.23b)$$

для любой функции $f(x)$. В пределе дельта-функцию Дирака можно рассматривать как функцию с единственным очень острым пиком,

Дисперсионный закон для цепочки одинаковых атомов при учете взаимодействия лишь ближайших соседей обязательно имеет вид (5.23) для взаимодействия параллельных слоев:

$$\omega = \omega_{\max} \left| \sin \frac{1}{2} K a \right|, \quad (6.24)$$

где a — межатомное расстояние, ω_{\max} — максимальная частота. Разрешив (6.24) относительно K , мы получим K как функцию ω :

$$K = \frac{2}{a} \arcsin \frac{\omega}{\omega_{\max}}, \quad (6.25)$$

откуда

$$\frac{dK}{d\omega} = \frac{2}{a} \frac{1}{(\omega_{\max}^2 - \omega^2)^{1/2}}. \quad (6.26)$$

Согласно (6.22) для плотности мод получим:

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{L}{\pi} \frac{dK}{d\omega} = \frac{2L}{\pi a} \frac{1}{(\omega_{\max}^2 - \omega^2)^{1/2}}. \quad (6.27)$$

График этой функции приведен на рис. 6.9. Функция имеет особенность (разрыв) вследствие обращения в нуль производной $d\omega/dK$ при $K = \pi/a$.

Дисперсионный закон для линейной цепочки (одномерной решетки), составленной из атомов двух сортов, имеет вид (5.36),

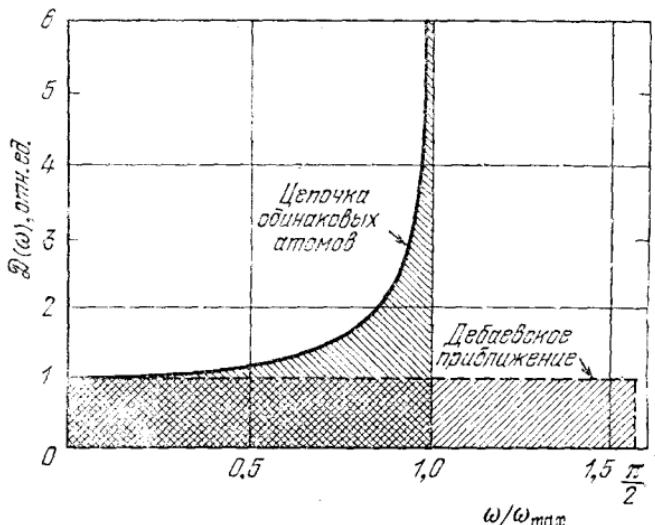


Рис. 6.9. Плотность мод $\mathcal{D}(\omega)$ для фононов в случае модели цепочки одинаковых атомов с учетом взаимодействия лишь ближайших соседей [см. формулу (6.27)]. Пунктиром показана для сравнения плотность состояний в дебаевском (континуальном) приближении, рассчитанная из (6.22) для той же скорости звука в пределе низких частот. Видно, что для цепочечной модели имеет место особенность, которая в дебаевском приближении отсутствует. Дебаевский спектр должен быть обрезан на частоте $\omega_D = \pi \omega_{\max}/2$, поскольку общее число разрешенных состояний должно быть равно числу атомов.

при этом предполагается учет взаимодействий соседей, следующих за ближайшими. Для акустической ветви функция плотности мод будет подобна (6.27); для оптической ветви (той же цепочки) функция плотности мод имеет особенности на предельных (верхнем и нижнем) значениях частот. Если масса одного сорта ионов много больше массы ионов другого сорта, из (5.36) легко заметить, что частота колебаний оптической ветви приближенно не зависит от волнового числа. Здесь производная $d\omega/dK$ близка к нулю, и плотность мод на оптической ветви можно для соответствующего интервала частот аппроксимировать дельта-функцией. Именно в этом случае мы имеем пример возможности использования модели Эйнштейна. Тепловая энергия акустических мод может быть аппроксимирована моделью Дебая, а энергию оптических мод можно трактовать на основе модели Эйнштейна. Энергии и, следовательно, теплоемкости этих двух типов мод аддитивны.

Плотность мод в трехмерном случае. Рассмотрим трехмерный случай, когда модель кристалла представляет собой куб со стороной L , содержащий N^3 элементарных ячеек, и применим периодические граничные условия. Разрешенные значения K в этом случае определяются условиями:

$$\exp [i(K_x x + K_y y + K_z z)] \equiv \\ \equiv \exp \{i[K_x(x + L) + K_y(y + L) + K_z(z + L)]\}, \quad (6.28)$$

откуда получим:

$$K_x, K_y, K_z = 0; \quad \pm \frac{2\pi}{L}; \quad \pm \frac{4\pi}{L}; \quad \dots; \quad \frac{N\pi}{L}. \quad (6.29)$$

Следовательно, на объем $(2\pi/L)^3$ в K -пространстве приходится одно разрешенное значение K , и поэтому число разрешенных значений K на единицу объема в K -пространстве (для каждой ветви и данной поляризации) равно

$$\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{V}{8\pi^3}, \quad (6.30)$$

где $V = L^3$ — объем кристалла.

Вывод выражения для $\mathcal{D}(\omega)$ в общем случае¹⁾. Здесь мы собираемся вывести общее выражение для $\mathcal{D}(\omega)$ — числа мод (нормальных колебаний) на единичный интервал частот при известном законе дисперсии для фононов $\omega(K)$. Число разрешенных значений K , для которых частоты фононов лежат в интервале между ω и $\omega + d\omega$, согласно (6.30) равно

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int_{\text{shell}} d^3 K. \quad (6.31)$$

Здесь интеграл берется по объему слоя (*shell*) в K -пространстве, ограниченного двумя поверхностями, на которых частоты фононов постоянны: на одной

¹⁾ При первом чтении этот вывод можно пропустить.

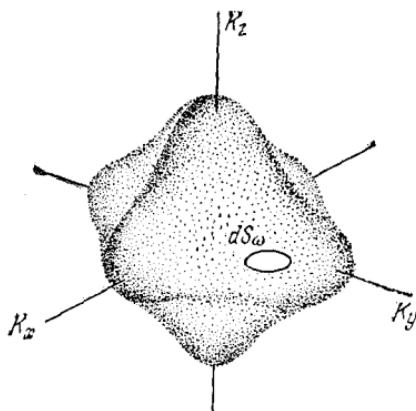


Рис. 6.10а. Элементарная площадка dS_ω на поверхности постоянной частоты в \mathbf{K} -пространстве. Объем слоя между двумя поверхностями постоянной частоты ω и $\omega + d\omega$ равен $\int dS_\omega d\omega / (\text{grad}_K \omega)$.

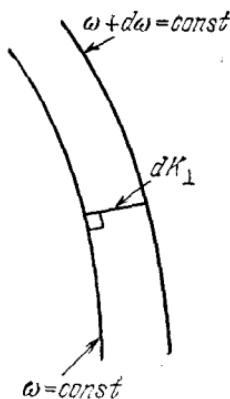


Рис. 6.10б. Величина dK_\perp есть расстояние между поверхностями постоянных частот ω и $\omega + d\omega$, взятое вдоль нормали к ним.

поверхности частота равна ω , на другой $\omega + d\omega$. Задача в сущности сводится к определению объема этого слоя. Пусть dS_ω — элемент площади на поверхности в \mathbf{K} -пространстве (рис. 6.10а), на которой частота постоянна и равна ω . Элементом объема слоя между поверхностями постоянных частот ω и $\omega + d\omega$ будет прямой цилиндр с основанием dS_ω и высотой dK_\perp ; следовательно,

$$\int_{\text{shell}} d^3 K = \int dS_\omega dK_\perp. \quad (6.32)$$

Здесь dK_\perp — расстояние между поверхностями $\omega = \text{const}$ и $\omega + d\omega = \text{const}$, взятое вдоль нормали к ним (рис. 6.10б). Значение dK_\perp при переходе от одной точки поверхности к другой может изменяться. Градиент в \mathbf{K} -пространстве частоты ω , т. е. $\nabla_K \omega$, также направлен вдоль нормали к поверхности $\omega = \text{const}$, и поэтому величина

$$|\nabla_K \omega| dK_\perp = d\omega \quad (6.33a)$$

представляет собой разность значений частот в точках, где нормаль dK_\perp пересекает поверхности. Итак, за элемент объема слоя можно принять произведение

$$dS_\omega dK_\perp = dS_\omega \frac{d\omega}{|\nabla_K \omega|} = dS_\omega \frac{d\omega}{v_g}, \quad (6.33b)$$

где $v_g = |\nabla_K \omega|$ — величина групповой скорости фонона. Тогда (6.31) можно записать в виде

$$\mathcal{D}(\omega) d\omega = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int \frac{dS_\omega}{v_g} d\omega. \quad (6.33b)$$

Разделив на $d\omega$ правую и левую части этого соотношения и вводя $V = L^3$ (объем кристалла), для плотности мод получим:

$$\boxed{\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{v_g}.} \quad (6.34)$$

Здесь интеграл берется по поверхности $\omega = \text{const}$ в \mathbf{K} -пространстве. Этот результат относится к одной ветви дисперсионного закона и может быть использован также в теории электронных энергетических зон (см. главы 9 и 10).

Особенно интересен вклад в $\mathcal{D}(\omega)$ от тех точек, для которых групповая скорость равна нулю. Такие критические точки являются особенностями функции распределения (они известны как сингулярности ван Хова (см. [4], а также [5, 6]). Элементарное рассмотрение вопроса дано в Приложении С, где показано, что седловые точки поверхности $\omega(\mathbf{K})$ имеют особенно важное значение.

В континуальном (дебаевском) приближении скорость звука считается постоянной: $\omega(\mathbf{K}) = vK$. Полное число N мод с волновым вектором, меньшим K , согласно (6.30) равно произведению объема сферы радиуса K на число мод, приходящихся на единицу объема, т. е. на $(L/2\pi)^3$; итак, для каждого типа поляризации имеем:

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} K^3 = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi\omega^3}{3v^3} = \frac{V\omega^3}{6\pi^2 v^3}. \quad (6.35)$$

Следовательно, плотность мод $\mathcal{D}(\omega)$ для каждого типа поляризации равна

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3}. \quad (6.36)$$

Если образец содержит N элементарных ячеек, то общее число мод акустических фононов равно N , и частота ω_D , на которой обрезается непрерывный спектр, определяется соотношением (6.35):

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v^3 N}{V}. \quad (6.37)$$

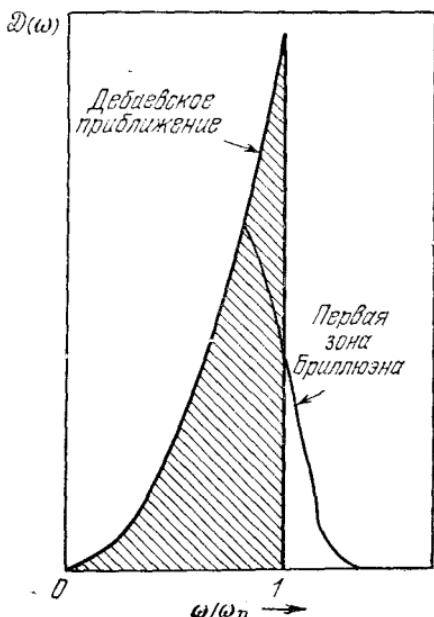


Рис. 6.11. Плотность мод $\mathcal{D}(\omega)$. Если принять скорость фононов постоянной, то при интегрировании в \mathbf{K} -пространстве по сфере Дебая получим заштрихованную область; при интегрировании по первой зоне Бриллюэна (для моноатомной простой кубической решетки) вместо разрыва при $\omega = \omega_D$ получим в этой области показанную тонкой сплошной линией кривую.

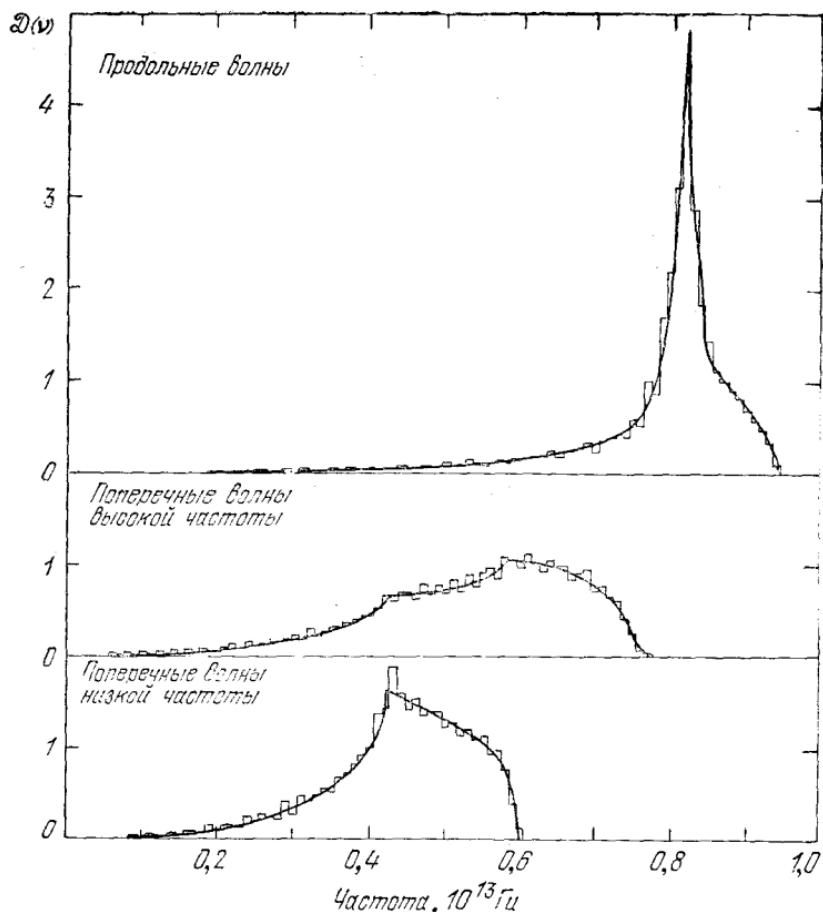


Рис. 6.12. Функция плотности состояний фононов $\mathcal{D}(v)$ в алюминии ($v = \omega/2\pi$). Графики (гистограммы) для каждой из трех ветвей получены вычислением $\mathcal{D}(v)$ по точкам для 2791 волновых векторов. (Из работы Уолкера [7]. О дальнейших результатах для алюминия см. работу Стедмана и др. [8].)

Для волнового числа K_D , соответствующего ω_D , имеем:

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (6.38)$$

В модели Дебая исключены моды с волновыми векторами, длины которых больше K_D ; число мод, имеющих $K \leq K_D$, исчерпывает число степеней свободы моноатомной решетки.

Итак, в дебаевском приближении мы не только заменяем истинную плотность мод величиной (6.38), которая получилась как следствие линейного дисперсионного закона $\omega = vK$, но и заменяем сферой область интегрирования в K -пространстве, которая, строго говоря, должна была бы быть зоной Бриллюэна. Плотность мод (6.36) для дебаевского приближения изображена

графически на рис. 6.11; там же показан ход этой функции в случае «правильной» области интегрирования (зоны Бриллюэна) для простой кубической решетки, но с сохранением предположения о постоянстве скорости звука. Если, например, $v = 5 \cdot 10^5$ см/сек и $N/L^3 = 10^{23}$ атомов на 1 см³, то

$$\omega_D \approx 1 \cdot 10^{14} \text{ рад/сек}$$

и

$$K_D \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1} = 2 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}. \quad (6.39)$$

Функция распределения частот $\mathcal{D}(\omega)$ может быть также вычислена из экспериментальных данных или из достаточно реалистического закона дисперсии, найденного теоретически. Однако затраты труда могут оказаться значительными, и часто для решения задачи прибегают к помощи ЭВМ. Нужно находить значения ω на узлах очень мелкой трехмерной сетки в K -пространстве, а затем воссоздавать гистограмму, дающую число точек в малых одинаковых интервалах значений ω . Примером могут служить расчеты для алюминия, результаты которых в графической форме приведены на рис. 6.12 и 6.13 (эффекты, связанные с сингулярностями ван Хова, здесь очевидны).

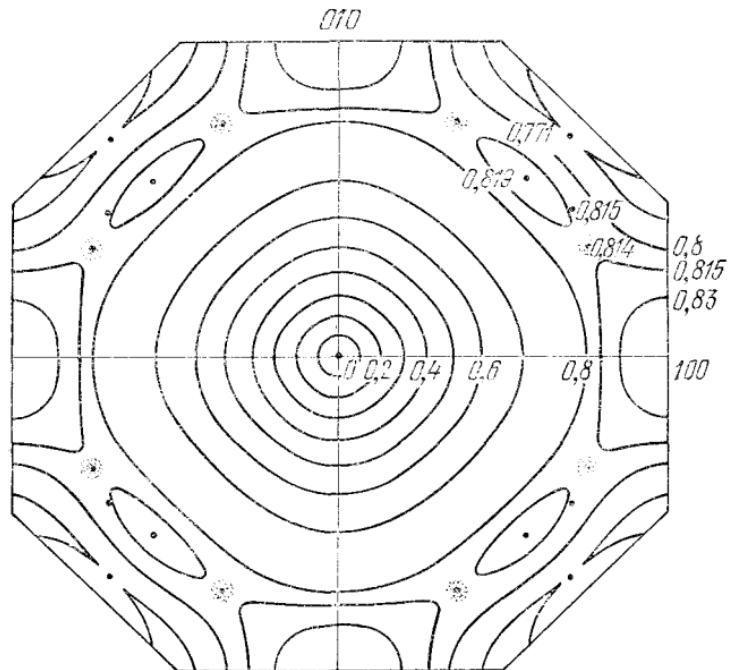


Рис. 6.13. Поверхности постоянной частоты для алюминия (для продольных фононов). Показано сечение, параллельное плоскости (100) обратной решетки. Затененные кружки лежат на одной и той же системе седловых точек. (По Уолкеру.)

Теория теплоемкости решетки по Дебаю. Энергию (6.15) для каждого типа поляризации можно представить выражением

$$E = \int d\omega \mathcal{D}(\omega) n(\omega) \hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{\omega^2 V}{2\pi^2 v^3} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right). \quad (6.40)$$

Для простоты мы предполагаем, что скорости фононов для всех трех типов поляризации одинаковы, и поэтому, чтобы получить полную энергию, просто утроим энергию (6.40):

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (6.41)$$

где введены обозначения: $x \equiv \hbar\omega/\tau \equiv \hbar\omega/k_B T$ и

$$x_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{0}{T}. \quad (6.42)$$

Соотношение (6.42) является определением температуры Дебая θ через предельную частоту ω_D , введенную условием (6.37). Для θ можно записать выражение

$$\theta = \frac{\hbar v}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (6.43)$$

и переписать (6.41) в виде

$$E = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1}, \quad (6.44)$$

где N — число атомов образца, $x_D = \theta/T$.

Теперь теплоемкость найти очень просто: нужно лишь про-

дифференцировать по температуре первое из выражений для E

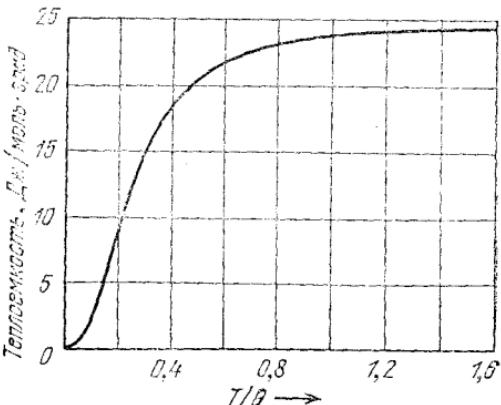


Рис. 6.14. Температурная зависимость теплоемкости C_V твердого тела согласно приближенной теории Дебая. По горизонтальной оси отложена нормированная температура (отношение T/θ , θ — температура Дебая). Область, где осуществляется закон T^3 , лежит ниже 0,10. Асимптотическое значение C_V при больших T/θ (высоких температурах) равно 24,943 Дж/моль · град.

в (6.41). Тогда получим:

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2} = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (6.45)$$

Значения E , C_V и другие величины дебаевской теории были вычислены и табулированы; они приведены в справочниках Ландольта-Бернштейна и Янке — Эмде — Лёше. График зависимости теплоемкости от отношения T/θ дан на рис. 6.14. Видно, что при $T \gg \theta$ теплоемкость приближается к классическому значению $3Nk_B$.

Закон T^3 Дебая. При очень низких температурах приближенное выражение для энергии можно получить из (6.44), положив верхний предел интеграла равным бесконечности. Тогда интеграл вычисляется, и мы получим:

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} dx x^3 \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = \frac{\pi^4}{15}, \quad (6.46)$$

где величина суммы s^{-4} берется из любых математических таблиц. Итак, для E имеем:

$$E \approx \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta^3} \quad \text{при } T \ll \theta,$$

а для теплоемкости C_V

$$C_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3. \quad (6.47)$$

Это и есть приближенный закон T^3 Дебая. При достаточно низких температурах приближенный закон Дебая соблюдается вполне хорошо, поскольку в этой области температур возбуждены лишь колебания акустической ветви, отвечающие длинным волнам. Это именно те колебания, которые можно трактовать как упругие колебания непрерывной упругой среды (континуума), описываемой макроскопическими упругими постоянными. Энергии коротковолновых фононов слишком велики, чтобы они в сколько-нибудь заметном числе могли согласно (6.11) заселять соответствующие уровни при низких температурах.

Закон T^3 можно пояснить на основе следующих простых соображений (см. рис. 6.15). При низких температурах возбуждаются в заметном количестве лишь те моды решетки, энергия которых $\hbar\omega \leq k_B T$. Характер возбуждения этих мод приближенно классический, поскольку их энергии близки к $k_B T$, и описываются законом (6.9) (см. рис. 6.2). Объем K -пространства, содержащий точки, отвечающие этим возбужденным модам, занимает

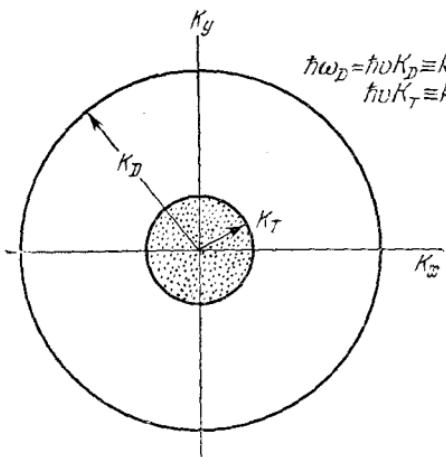


Рис. 6.15. Наглядное пояснение закона T^3 Дебая. Предположим, что все фоновые моды с волновым вектором, длина которого меньше K_T , имеют энергию, равную классическому тепловому значению $k_B T$, а моды с волновыми векторами в интервале между K_T и K_D не возбуждаются вообще. Из $3V$ возможных мод доля возбужденных равна $(K_T/K_D)^3 = (T/\theta)^3$, поскольку эта величина равна отношению объема внутренней сферы радиуса K_T к объему сферы радиуса K_D . Для энергии в этом случае имеем $E \approx k_B T \times 3V (T/\theta)^3$, а для теплоемкости $C_V = \partial E / \partial T \approx 4Nk_B (T/\theta)^3$.

долю порядка $(K_T/K_D)^3$, где K_T — волновой вектор, определяемый соотношением $\hbar v K_T = k_B T$, а K_D — величина волнового вектора, характеризующая дебаевское приближение и определяемая соотношением (6.38). Эта доля составляет $(T/\theta)^3$ всего объема \mathbf{K} -пространства. Число возбужденных мод будет порядка $N(T/\theta)^3$, а энергия каждого состояния $\sim k_B T$. Тогда внутренняя энергия $\sim Nk_B T(T/\theta)^3$, а теплоемкость $\sim 4Nk_B (T/\theta)^3$. Большой численный множитель, равный 234 в (6.47), появляется по тем же причинам, что и множитель $(6\pi^2)^{1/3}$ в определении дебаевской температуры θ в формуле (6.43).

Методы выбора подходящего среднего значения скорости звука, нужного для вычисления θ , обсуждаются в работе Блекмана [9]¹⁾. Для реальных кристаллов температуры, при которых справедливо приближение, приводящее к закону T^3 , относятся к области достаточно низких температур. Необходимо понизить температуру ниже $T = \theta/50$, чтобы ход изменения теплоемкости был достаточно близким к закону T^3 . Заметим, однако, что теплоемкость относительно мало чувствительна к изменениям функции плотности мод.

В практике расчетов лучшим способом определения функции плотности мод является использование измерений, дающих дисперсионный закон для выбранных направлений в кристалле, например неупругого рассеяния нейтронов; затем из этих данных можно, используя теоретические соображения и аналитические методы, определить вид дисперсионного закона для произвольного направления, а уже из последнего, используя ЭВМ, можно вычислить вид функции $\mathcal{D}(\omega)$.

Некоторые типичные значения θ приведены в табл. 6.1. Отметим, что, например, у щелочных металлов чешеобразной атомной

¹⁾ Сравнение значений дебаевской температуры, вычисленных из упругих постоянных, с одной стороны, и из калориметрических данных, с другой, имеется в обзоре [10].

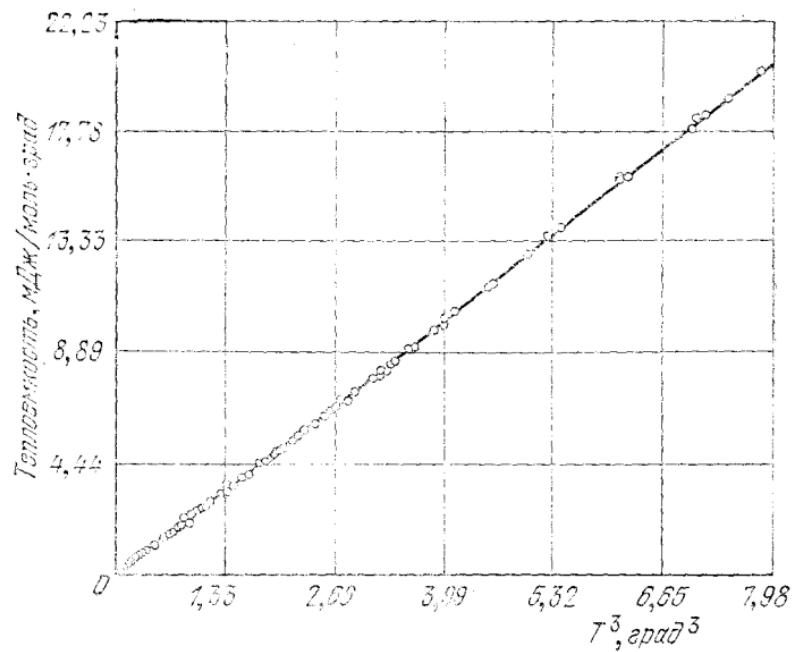


Рис. 6.16. Теплоемкость твердого аргона (низкие температуры) как функция T^3 . В этой области температур экспериментальные данные находятся в превосходном согласии с законом T^3 Дебая, если положить $\theta_0 = 92,0^\circ\text{K}$. (L. Finegold, N. E. Phillips.)

номер, тем меньше величина θ ; дело в том, что скорость звука при возрастании плотности уменьшается.

Экспериментальные данные для твердого аргона — диэлектрического кристалла с одним атомом на элементарную ячейку — приведены на рис. 6.16.

АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ

При рассмотрении теории колебаний решетки в предыдущих главах и в данной главе в выражении для потенциальной энергии мы ограничивались членами, квадратичными по межатомным смещениям. Построенную на этой основе теорию называют гармоническим приближением. Отметим следующие ее следствия и особенности:

1. Термическое расширение отсутствует.
2. Адиабатические и изотермические упругие константы соответственно равны между собой.
3. Упругие константы не зависят от давления и температуры.
4. Теплоемкость при высоких температурах ($T > \theta$) становится постоянной.
5. Две упругие волны в решетке не взаимодействуют между собой, отдельная волна с течением времени не распадается и не изменяет своей формы.

В реальных кристаллах ни одно из этих следствий точно не выполняется. Эти отклонения связаны с тем, что в гармоническом приближении мы пренебрегли ангармоническими членами (т. е. более высокими, чем квадратичные) по межатомным смещениям. Ниже мы рассмотрим лишь некоторые простейшие явления, связанные с ангармоничностью. За более полными и подробными сведениями читателю следует обратиться к другим источникам, указанным в списке литературы к данной главе.

Эффектной демонстрацией ангармонических эффектов могут служить эксперименты по взаимодействию двух фононов с образованием третьего фона на с частотой ω_3 , равной сумме частот исходных фононов: $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. В работе Ширена [12] описан эксперимент, в котором пучок продольных фононов с частотой 9,20 ГГц взаимодействует в кристалле MgO с параллельным пучком продольных фононов, имеющих частоту 9,18 ГГц. В результате взаимодействия двух пучков (см. рис. 6.17) образуется третий пучок продольных фононов с частотой $9,20 + 9,18 = 18,38$ ГГц.

Роллинс и др. [13] поставили изящный эксперимент, суть которого ясна из рис. 6.18 и подписан к нему. Два пучка ультразвуковых волн вступают во взаимодействие вблизи центра большого круглого диска. Авторы установили, что третий пучок образуется внутри объема в зоне взаимодействия только в том случае, когда для всех трех пучков выполняются законы сохранения для энергии и волновых векторов (см. рис. 6.19).

Трехфононные процессы обусловлены кубическими членами в выражении для потенциальной энергии. Типичным таким членом может быть, например, член вида

$$U_{\text{куб}} = A e_{xx} e_{yy} e_{zz}, \quad (6.48)$$

где e_{xx} , e_{yy} , e_{zz} — диагональные компоненты тензора деформаций, A — константа. Коэффициенты A имеют ту же размерность, что и упругие постоянные, введенные в гл. 4, но по порядку величины они больше, чем константы C . Физический смысл явления фононного взаимодействия может быть выяснен без особого труда: наличие фона на вызывает периодическую упругую деформацию, которая (вследствие ангармонического взаимодействия) модулирует по объему и во времени величины



Рис. 6.17. Коллинеарное взаимодействие двух продольных фононов, K_1 и K_2 , в результате которого возникает третий продольный фона K_3 . На том участке фононного спектра, где дисперсия не проявляется, можно одновременно удовлетворить обоим законам сохранения: и энергии, и волнового вектора, т. е. $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ и $K_1 + K_2 = K_3$. В эксперименте Ширена [12] обусловленное взаимодействием преобразование мощности порядка 70% наблюдалось на участке пути длиной 2 см; уровень выходной мощности составлял $\approx 0,5$ Вт/см².

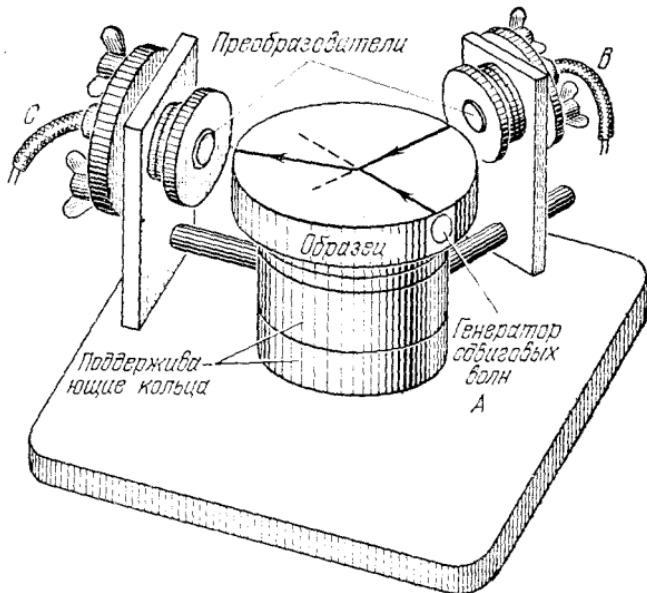


Рис. 6.18. Схема ультразвуковой установки, на которой проводился эксперимент, демонстрирующий трехфононое взаимодействие [13]. В типичном опыте генератор *A* возбуждал сдвиговые волны частотой 10 МГц, которые взаимодействовали вблизи центра образца (имевшего форму диска) с продольными волнами частотой 15 МГц, которые возбуждались генератором *B*. Возникающая в результате взаимодействия продольная волна частотой 25 МГц регистрировалась приемником *C*: $L(15) + T(10) \rightarrow L(25)$. При этом удовлетворялось соотношение для волновых векторов: $K_{15} + K_{10} = K_{25}$. Угол φ вычисляется легко, если использовать соотношение для волновых векторов (при известных скоростях распространения волн). Вся установка помещается внутри сосуда, заполненного какой-либо подходящей жидкостью, обес печивающей связь между иммерсионными преобразователями и образцом.

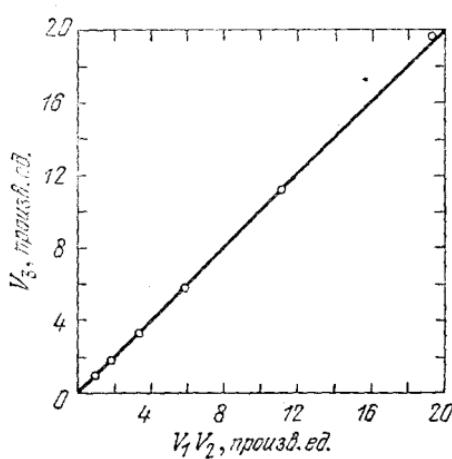


Рис. 6.19. Амплитуда смещений генерируемого пучка должна быть пропорциональной произведению амплитуд двух исходных пучков. Приведенный график зависимости V_3 от $V_1 V_2$ (по работе Роллинса и др. [13]) построен по данным опыта и подтверждает, что зависимость действительно линейная. Здесь V_1 и V_2 — напряжения, приложенные к преобразователям, генерирующим исходные фононные пучки, V_3 — регистрируемое приемником напряжение, создаваемое пучком, образовавшимся в результате взаимодействия двух первичных пучков.

упругих постоянных кристалла. Второй фонон «ощущает» модуляцию упругих постоянных и поэтому испытывает рассеяние, так же как если бы он столкнулся с движущейся трехмерной решеткой. Если ангармонические члены не играют роли, подобная акустическая модуляция не имеет места.

Тепловое расширение. Причины теплового расширения можно легко понять, рассматривая классический осциллятор с учетом ангармонических членов в выражении для потенциальной энергии, записанном через средние смещения пар атомов при температуре T . Обозначим через x смещение атома из его положения равновесия при 0°K ; тогда потенциальную энергию можно представить в виде

$$U(x) = cx^2 - gx^3 + fx^4, \quad (6.49)$$

где c , g и f — положительные константы. Член с x^3 описывает асимметрию взаимного отталкивания атомов, член с x^4 — сглаживание колебаний при больших амплитудах. Минимум функции (6.49) при $x = 0$ не абсолютный, но при малых колебаниях функция (6.49) хорошо описывает межатомный потенциал типа приведенного на рис. 3.5.

Среднее значение смещения вычислим, используя функцию распределения Больцмана, которая позволяет учесть возможные значения x в соответствии с их термодинамической вероятностью:

$$\langle x \rangle = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-U(x)/\tau} \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-U(x)/\tau} \right)^{-1}, \quad (6.50)$$

где $\tau \equiv k_B T$. Если смещения таковы, что ангармонические члены в выражении для энергии можно считать малыми по сравнению с $k_B T$, то подинтегральные функции в (6.50) можно разложить в ряд:

$$\begin{aligned} \int dx x e^{-U(x)/\tau} &\approx \int dx e^{-cx^2/\tau} \left(x + \frac{1}{\tau} gx^4 + \frac{1}{\tau} fx^5 \right) = \\ &= \frac{3\pi^{1/2}}{4} \frac{g}{c^{5/2}} \tau^{3/2}, \end{aligned} \quad (6.51)$$

$$\int dx e^{-U(x)/\tau} \approx \int dx e^{-cx^2/\tau} = \left(\frac{\pi\tau}{c} \right)^{1/2}, \quad (6.52)$$

и тогда в классическом случае для $\langle x \rangle$ получим¹⁾:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^{5/2}} k_B T. \quad (6.53)$$

¹⁾ Сравните с рассмотрением ангармонического осциллятора в Берклиевском курсе физики, том I [14].

Коэффициенты линейного теплового расширения вблизи комнатной температуры*)

Металл	$\alpha \cdot 10^6$, град $^{-1}$	Металл	$\alpha \cdot 10^6$, град $^{-1}$
Li	45	Fe	11,7
Na	71	Ni	12,5
K	83	Cr	7,5
Cs	97	Mo	5,2
Cu	17,0	Ta	6,6
Ag	18,9	W	4,6
Au	18,9	Ir	6,5
Ca	22,5	Pd	11,6
Al	23,6	Pt	8,9
Pb	28,8		

*) См. справочник Пирсона [16]. Данные для области низких температур имеются в работе Андрея [17].

Заметим, что в (6.51) квадратичный член cx^2 у нас оставлен в экспоненте, а разложили мы

$$\exp\left[\frac{1}{\tau}(gx^3 + fx^4)\right] \approx 1 + \frac{1}{\tau}gx^3 + \frac{1}{\tau}fx^4 + \dots$$

Значения коэффициентов линейного теплового расширения $\alpha = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial T}$ для ряда металлов приведены в табл. 6.2. Результаты измерений температурной зависимости параметра решетки (и соответственно плотности) для твердого аргона приведены на рис. 6.20.

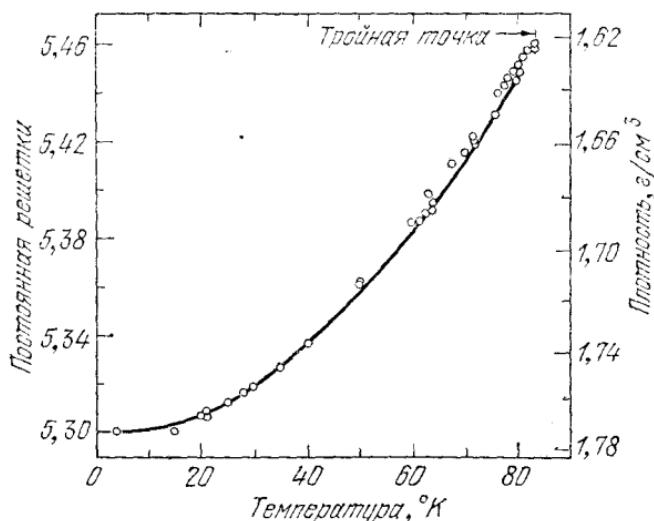


Рис. 6.20. Межатомное расстояние в решетке твердого аргона как функция температуры по данным ряда авторов [15].

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Коэффициент теплопроводности твердого тела K легче всего определить, рассматривая стационарный поток тепла Q в длинном стержне, в котором создан градиент температуры dT/dx . Тогда имеет место соотношение

$$Q = K \frac{dT}{dx}, \quad (6.54)$$

где Q — поток тепловой энергии (это энергия, проходящая через поперечное сечение стержня в единицу времени), K — коэффициент теплопроводности.

Вид соотношения (6.54), определяющего теплопроводность, содержит в себе утверждение, что процесс распространения тепловой энергии является случайным процессом. Нельзя считать, что тепловая энергия просто поступает с одного конца стержня и, прославав вдоль него, доходит до другого конца. Механизм распространения энергии сходен с диффузионным, и энергия на своем пути в образце как бы испытывает многократные столкновения. Если бы энергия распространялась без отклонений прямо через образец, то выражение для теплового потока зависело бы не от градиента температуры, а лишь от разности температур ΔT на концах образца, при любой его длине. Градиент температуры в выражении для теплового потока и для средней длины свободного пробега появляется именно потому, что теплопроводность по своей природе является случайным процессом.

Из кинетической теории газов в известном приближении легко получить для теплопроводности следующее выражение:

$$K = \frac{1}{3} C v l, \quad (6.55)$$

где C — теплоемкость единицы объема, v — средняя скорость частицы, l — средняя длина свободного пробега между двумя последующими столкновениями. Для описания теплопроводности твердых диэлектриков выражение (6.55) было впервые использовано Дебаем; при этом величина C рассматривалась как теплоемкость фононного газа, v — как средняя скорость распространения фононов, а l — как средняя длина свободного пробега фонона. В табл. 6.3 приведены для примера типичные значения средней длины свободного пробега l фононов в кварце и в каменной соли (NaCl).

Прежде всего приведем вывод формулы (6.55), основанный на элементарной кинетической теории газов. Поток частиц (молекул), движущихся в направлении оси \hat{x} , равен $\frac{1}{2} n \langle |v_x| \rangle$, где n — число молекул в единице объема; при равновесии потоки в прямом и обратном направлениях одинаковы. Угловыми скобками $\langle \dots \rangle$ обозначено среднее значение. Если c — теплоемкость, отнесенная к одной частице, то при движении из области объема с локальной температурой $T + \Delta T$ в область с локальной

Средняя длина свободного пробега фононов

Кристалл	$T, ^\circ\text{C}$	$C, \text{Дж}/(\text{см}^3 \cdot \text{град})$	$K, \text{Вт}/(\text{см} \cdot \text{град})$	$l, 10^{-8} \text{ см}$
Кварц (параллельно оптической оси)	0	2,00	0,13	40
	-190	0,55	0,50	540
Каменная соль NaCl	0	1,88	0,07	23
	-190	1,00	0,27	100

Значения l вычислены по формуле (6.55), причем для v принято типичное значение скорости звука, равное $5 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$. Полученные таким путем значения l относятся к случаю процессов переброса, определяемых законом сохранения волнового вектора (5.61).

температурой T частица потеряет энергию, равную $c\Delta T$. Разность локальных температур ΔT на концах интервала, равного средней длине свободного пробега, дается выражением:

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l = \frac{dT}{dx} v_x \tau, \quad (6.56)$$

где τ — среднее время между столкновениями.

Для полного потока энергии (создаваемого потоками частиц в обоих направлениях), следовательно, имеем:

$$Q = n \langle v_x^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx} = \frac{1}{3} n \langle v^2 \rangle c \tau \frac{dT}{dx}. \quad (6.57)$$

В случае же фононов, когда скорость v постоянна, (6.57) можно переписать в виде

$$Q = \frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dx}, \quad (6.58)$$

где $l \equiv vt$, $C \equiv nc$. Итак, выражение (6.55) получено: $K = \frac{1}{3} C v l$.

Тепловое сопротивление решетки. Величина средней длины свободного пробега фононов l определяется в основном двумя процессами: геометрическим рассеянием и рассеянием фононов на фонах. Если силы взаимодействия между атомами чисто гармонические, то никакого механизма фонон-фононных столкновений не существовало бы и средняя длина свободного пробега определялась бы только отражениями фононов от граничных поверхностей кристалла и рассеянием на дефектах решетки (это мы и назвали геометрическим рассеянием). Возможны ситуации, для которых эти эффекты являются доминирующими.

Если же силы взаимодействия ангармонические, например типа (6.48), то между фононами имеется взаимодействие, которое ограничивает возможные значения средней длины свободного пробега. В этом случае точные моды ангармонической системы уже непохожи на обычные фононы. Прежде всего мы рассмотрим тепловое сопротивление, обусловленное взаимодействиями в решетке.

Построение теории, объясняющей влияние ангармонической связи на тепловое сопротивление, является сложной проблемой. Приближенное решение было дано Дебаем [18]; позднее Пайерлс [19] рассмотрел эту задачу весьма детально¹⁾. Было показано, что величина l при высоких температурах пропорциональна $1/T$, что согласуется с результатами многих экспериментов. Это можно объяснить, исходя из следующей картины. Некоторое число фононов взаимодействует с данным фононом; при высоких температурах полное число возбужденных фононов, согласно (6.9), пропорционально T . Частота столкновений данного фонона должна быть пропорциональна числу фононов, с которыми он может столкнуться, следовательно $l \sim 1/T$.

Чтобы теплопроводность могла вообще осуществиться, в кристалле должен существовать механизм, который обеспечивал бы установление локального теплового равновесия в распределении фононов. Без такого механизма нельзя говорить о тепловом равновесии фононов при температуре T_2 на одном конце кристалла и тепловом равновесии при температуре T_1 на противоположном конце. Для осуществления теплопроводности недостаточно иметь лишь механизм ограничения средней длины свободного пробега, нужен еще механизм установления истинно равновесного распределения фононов.

Столкновения фононов со статическими дефектами или границами кристалла сами по себе еще не обеспечивают установления теплового равновесия, поскольку такие столкновения не изменяют энергии отдельных фононов: частота ω_2 рассеянного фонона равна частоте ω_1 падающего (исходного).

Заметим также, что трехфононные процессы, когда при столкновении волновой вектор сохраняется, т. е.

$$\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3, \quad (6.59)$$

не приводят к установлению равновесия, но причина этого довольно тонкая: при таких столкновениях полный импульс фононного газа не изменяется. Равновесное распределение фононов при температуре T совместимо с перемещением кристалла,

¹⁾ См. также работы Херринга [20], Каллауэя [21], Неттлтона [22] и обзоры в списке литературы к данной главе. В [21, 22] было установлено, что на рассматриваемый эффект влияют одновременно и решетка, и рассеяние на примесях; см. также работы Холланда [23] и Эрдеша [24].

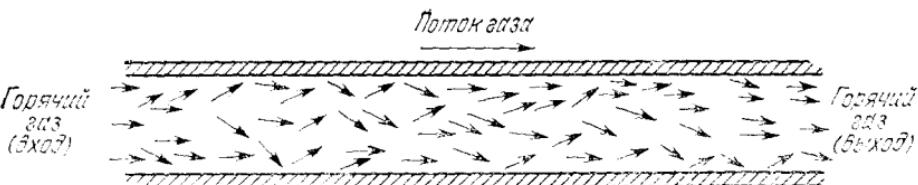


Рис. 6.21а. Схема потока молекул газа в длинной открытой трубе (трение у стенок отсутствует). Упругие столкновения молекул газа между собой не изменяют полного импульса и энергии потока газа, поскольку при каждом столкновении скорость центра масс сталкивающихся частиц и их полная энергия остаются неизменными. Поэтому энергия распространяется от левого конца трубы к правому не за счет градиента температуры. Следовательно, тепловое сопротивление равно нулю и теплопроводность бесконечно велика.

но при этом трехфононные столкновения типа (6.59) не испытывают возмущений¹⁾. При таких столкновениях полный импульс системы фононов

$$\mathbf{J} = \sum_{\mathbf{K}} \hbar K n_{\mathbf{K}} \quad (6.60)$$

сохраняется, поскольку при столкновениях изменение \mathbf{J} обусловлено полной суммой $K_3 - K_2 - K_1 = 0$. Здесь $n_{\mathbf{K}}$ есть число фононов с волновым вектором \mathbf{K} . Для распределения с $\mathbf{J} \neq 0$ столкновения типа (6.59) не способны к установлению полного теплового равновесия, так как они оставляют \mathbf{J} неизменным. Если мы создадим в стержне распределение «горячих» фононов с $\mathbf{J} \neq 0$, то это распределение будет распространяться вдоль стержня при неизменном \mathbf{J} . Следовательно, никакого теплового сопротивления не возникает.

Проблему можно иллюстрировать схемами на рис. 6.21а—6.21г, где столкновения между фононами в кристалле имитируются столкновениями молекул газа в длинной прямой трубе с абсолютно гладкими стенками (нет трения).

Процессы переброса. Пайерлс показал, что для теплопроводности существенны трехфононные процессы не типа (6.59), т. е. $K_1 + K_2 = K_3$, а типа

$$K_1 + K_2 = K_3 + \mathbf{G}, \quad (6.61)$$

где \mathbf{G} — вектор обратной решетки (рис. 6.22). Напомним, что вектор \mathbf{G} может появляться во всех законах сохранения импульса, относящихся к кристаллической решетке. В главах 2 и 5 мы уже встречались с такими процессами взаимодействия волн в кристаллах, при которых полное изменение волнового вектора не обязательно равно нулю, а может оказаться равным вектору

¹⁾ См. книгу Пайерлса [25]. Тот же результат справедлив для процессов столкновений с участием любого числа фононов.

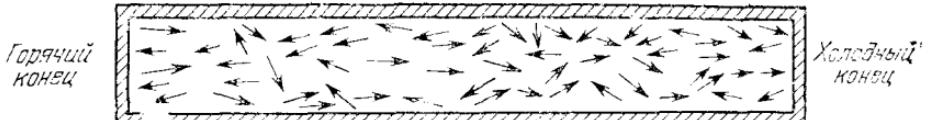


Рис. 6.21б Схема, иллюстрирующая обычное определение теплопроводности газа в случае, когда перенос массы отсутствует. Здесь оба конца трубы закрыты; молекулы не покидают трубу и не появляются там извне. При наличии градиента температуры сталкивающиеся частицы, центр масс которых имеет скорость выше средней, будут проявлять тенденцию перемещаться к правому концу трубы, а имеющие скорость центра масс ниже средней — к левому. Небольшой градиент концентраций (больший справа) будет способствовать тому, чтобы суммарный перенос массы уменьшился до нуля, создавая в то же время результатирующий перенос энергии от горячего конца к холодному



Рис. 6.21в В длинном кристалле можно создавать фононы главным образом на одном из концов, как если бы мы «освещали», например, левый конец «фононной лампой». От этого конца в кристалле к правому его концу потечет поток фононов. Если в кристалле происходят только обычные (нормальные) процессы рассеяния (N -процессы), при которых $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3$, то поток фононов сохранит при столкновениях неизменный полный импульс и часть фононов пройдет через кристалл на всю длину. Большую часть энергии фононов, приходящих к правому концу, можно, в принципе, преобразовать в излучение, создавая тем самым «сток» для потока фононов. Так же как и в случае (а), тепловое сопротивление равно нулю.



Рис. 6.21г. В случае, когда при рассеянии имеют место процессы переброса (U -процессы), при которых $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3 + \mathbf{G}$ (см. рис. 6.22, б), в каждом акте рассеяния импульс фононов может сильно изменяться. Первичный поток фононов при движении вправо будет быстро распадаться. Концы кристалла могут служить как источниками, так и стоками. Результирующий перенос энергии при наличии градиента температуры будет иметь место аналогично случаю (б).

обратной решетки. Такие процессы всегда возможны в периодических решетках, тогда как в модели твердого тела как непрерывной среды вектор \mathbf{G} всегда равен нулю.

Процессы или столкновения, в которых $\mathbf{G} \neq 0$, называются *процессами переброса*. В литературе на английском языке их называют umklapp processes. Термин происходит от немецкого слова Umklapp — переброс, хотя в английском языке есть для

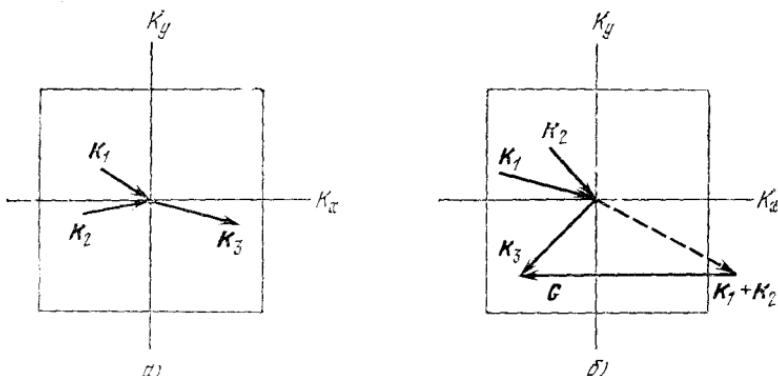


Рис. 6.22. а) Схема нормального процесса рассеяния (N -процесса), при котором $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = \mathbf{K}_3$, и б) схема процесса переброса, при котором $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = -\mathbf{K}_3 + \mathbf{G}$. Для простоты взят случай двухмерной прямоугольной решетки в \mathbf{K} -пространстве. Квадрат изображает первую зону Бриллюэна в \mathbf{K} -пространстве фононов. Точки внутри этой зоны отвечают всем возможным независимым волновым векторам фононов. Волновые векторы, направленные к центру зоны, описывают фононы, поглощаемые при столкновении; волновые векторы, направленные из центра зоны, описывают фононы, испускаемые при столкновении. Видно, что в случае б в процессах переброса направление x -компоненты фонового потока обращается. Вектор обратной решетки \mathbf{G} , показанный на схеме б, имеет длину $2\pi/a$, где a — расстояние между соседними атомами кристаллической решетки (постоянная решетки); вектор \mathbf{G} параллелен оси \mathbf{K}_x . Для обоих типов процессов рассеяния (N - и U -процессов) энергия сохраняется, и поэтому $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$.

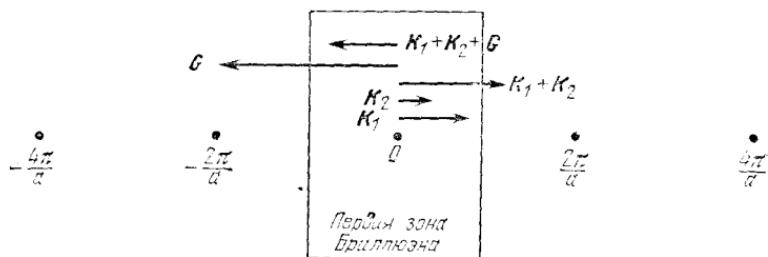


Рис. 6.23. Точки обратной решетки в случае моноатомного одномерного кристалла (линейной цепочки) с постоянной решетки a . Показан типичный процесс переброса: фонон с волновым вектором \mathbf{K}_1 сталкивается с фононом, имеющим волновой вектор \mathbf{K}_2 . Векторная сумма $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2$ есть вектор, оканчивающийся в обратной решетке вне первой зоны Бриллюэна; однако в силу (5.24) такой вектор всегда эквивалентен вектору $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 + \mathbf{G}$, лежащему внутри первой зоны (здесь \mathbf{G} — какой-либо подходящий вектор обратной решетки). В случае, изображенном на схеме, $\mathbf{G} = -2\pi/a$. Для явления теплопроводности имеется различие между процессами, в которых $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2$ лежит внутри первой зоны Бриллюэна, и процессами, в которых $\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2$ лежит вне ее и нужно добавлять подходящий вектор \mathbf{G} , чтобы результативный волновой вектор лежал внутри первой зоны.

него подходящий перевод: *flipping over*. Понятие «процесса переброса» относится к ситуациям (таким, как описываемая схемой рис. 6.22, б), когда столкновение двух фононов, которые оба имеют положительные относительно оси \mathbf{K}_x волновые векторы, может в результате переброса дать после столкновения фонон с отрицательным волновым вектором (относительно оси \mathbf{K}_x). Процессы переброса называют иногда также *U-процессами*. Столкновения, в которых $\mathbf{G} = 0$, называют *нормальными процессами* (*normal processes*); их иногда называют также *N-процессами*.

Типичный случай процесса переброса иллюстрируется схемой на рис. 6.23 для случая линейной цепочки (одномерной решетки).

При высоких температурах ($T > 0$) возбуждаются все фононы, поскольку $k_B T > \hbar\omega_{\max}$. Существенную долю в процессах столкновения фононов будут тогда составлять *U-процессы* с относительно большими изменениями импульса при столкновении. Мы можем оценить тепловое сопротивление, не учитывая различий между *U-* и *N-процессами*. Исходя из приведенных выше соображений относительно нелинейных эффектов, можно ожидать, что при высоких температурах тепловое сопротивление решетки окажется пропорциональным температуре T .

Энергии фононов с такими волновыми векторами \mathbf{K}_1 и \mathbf{K}_2 , которые отвечают процессам переброса, окажутся порядка $k_B 0/2$, потому что у фононов 1 и 2 величины волновых векторов должны быть порядка $G/2$ для того, чтобы оказалось возможным столкновение типа (6.61). (Если оба фонона имеют малые K и, следовательно, низкие энергии, то не существует никакого способа получить в результате их столкновения величину волнового вектора, сравнимую с $G/2$. В процессах переброса энергия должна сохраняться, так же как и в нормальных процессах.)

При низких температурах можно ожидать, что число фононов достаточно большой энергии порядка $k_B 0/2$, требующейся для осуществления таких процессов, определяется грубо приближенно фактором Больцмана $\exp(-\theta/2T)$. Экспоненциальная зависимость такого типа находится в хорошем согласии с опытом. В итоге мы приходим к заключению, что средняя длина свободного пробега фононов, фигурирующая в (6.55), относится именно к столкновениям между фононами типа процессов переброса, а не ко всем столкновениям между фононами.

Дефекты решетки. В ограничении величины среднего свободного пробега могут играть важную роль геометрические эффекты. Из них следует рассмотреть рассеяние на граничных поверхностях кристалла, учесть распределение в решетке одинаковых атомов разных масс (изотопов) (т. е. распространенность изотопов в природных химических элементах), примеси иной, чем матрица, химической природы, нарушения идеальной

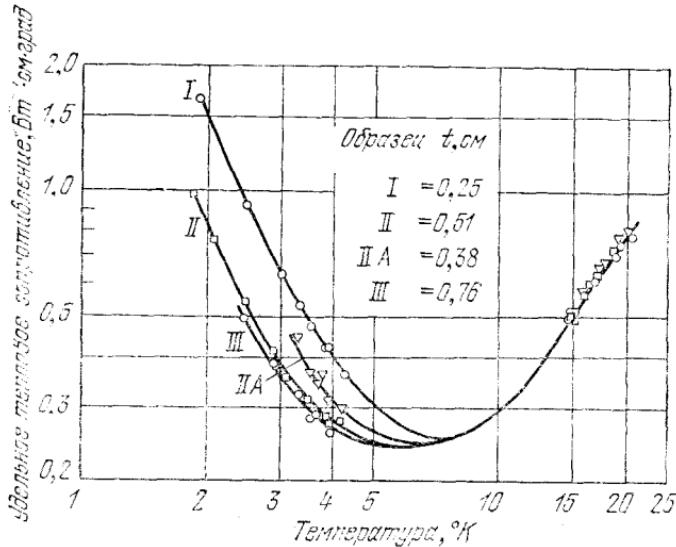


Рис. 6.24. Температурная зависимость теплового сопротивления кристаллов хлорида калия (KCl) разной толщины, установленная в измерениях Бирмаса и де Хааса [26]. Ниже 5°K тепловое сопротивление зависит от толщины кристалла t , поскольку средняя длина свободного пробега фононов определяется размерами кристалла. Возрастание теплового сопротивления при низких температурах вызвано уменьшением теплоемкости решетки. Увеличение теплового сопротивления выше 10°K вызвано экспоненциальным возрастанием числа процессов переброса.

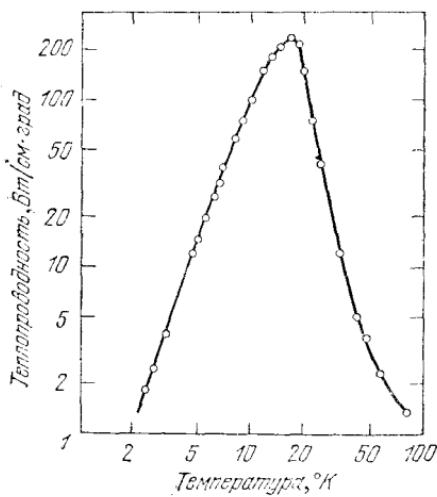


Рис. 6.25. Теплопроводность кристаллов фторида натрия (NaF) высокой чистоты как функция температуры [27]. Этот кристалл использовался в исследованиях распространения тепловых импульсов и второго звука. (Распространение второго звука в кристаллах рассмотрено в книге автора [28].)

структуры реальной кристаллической решетки и аморфные структуры.

Когда при низких температурах средняя длина свободного пробега l становится сравнимой с толщиной изучаемого образца t , то значения l становятся зависимыми от толщины t и теплопроводность становится функцией размеров образца. Этот эффект был открыт де Хаасом и Бирмасом [26] (см. также работу Бермана [29]), а его объяснение было предложено Пайерлсом и развито Казимирам [30] (см. также работу Макинсона [31]). Результаты измерений на кристаллах хлорида калия приведены на рис. 6.24. Прекращение уменьшения теплопроводности чистых кристаллов при низких температурах вызвано размерными эффектами. При низких температурах процессы переброса становятся несущественными с точки зрения их влияния на уменьшение теплопроводности, а размерные эффекты — доминирующими, как можно видеть также из рис. 6.25. Тогда следует ожидать, что средняя длина свободного пробега фононов станет постоянной и по порядку величины сравнимой с диаметром образца D ; для коэффициента теплопроводности можно записать:

$$K \approx CvD. \quad (6.62)$$

В правой части (6.62) лишь один сомножитель зависит от температуры — это теплоемкость C ; при низких температурах эта зависимость кубическая, т. е. $C \sim T^3$. Размерные эффекты проявляются во всех тех случаях, когда средняя длина свободного пробега фононов становится сравнимой с диаметром образца.

В кристалле, идеальном во всех отношениях за исключением того, что составляющие его атомы для каждого химического элемента имеют разброс по массам (изотопное распределение), часто имеет место важный механизм фононного рассеяния, связанный именно с этим обстоятельством. (Случайное распределение изотопов фактически нарушает идеальную периодичность решетки и, очевидно, картину упругих волн.) В некоторых веществах рассеяние фононов, связанное с изотопным распределением, сравнимо с рассеянием фононов на фонах при комнатных температурах (см. книгу Займана [32]). Результаты для германия приведены на рис. 6.26.

В стеклах при понижении температуры теплопроводность уменьшается (см. рис. 6.27) даже при комнатных температурах. Сами значения коэффициента теплопроводности при комнатных температурах у кристаллов выше, чем у стекол. Средний свободный пробег в кварцевом стекле при комнатной температуре равен 8 Å, т. е. по порядку величины сравним с размерами тетраэдра двуокиси кремния (7 Å). Стекла, такие как плавленый кварц, имеют неупорядоченную атомную структуру, но непрерывающуюся сеть кремний-кислородных связей, как показано на рис. 6.28, б (см. работы Захариазена [34], Уоррена [35],

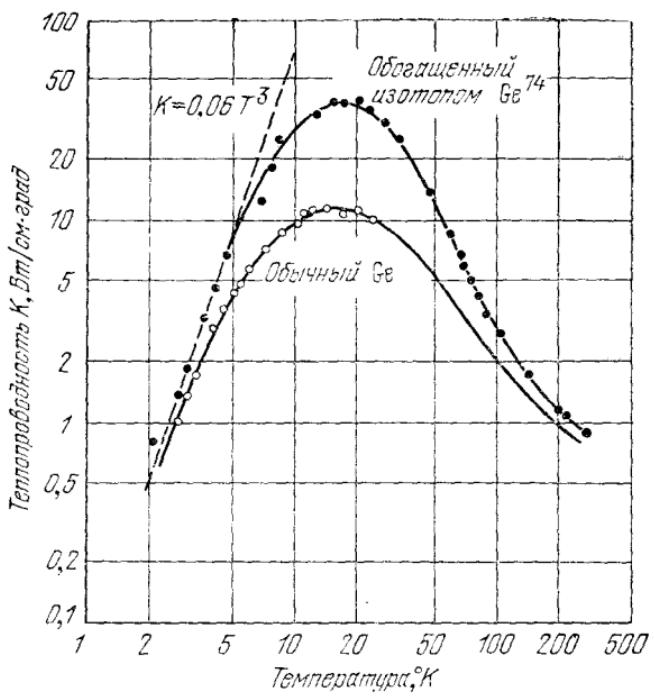


Рис. 6.26 Влияние изотопного состава на температурный ход теплопроводности (изотопный эффект) в кристаллах германия [33]. Видно, что величина максимума увеличивается более чем втрое. Изотопный состав образца обычного германия: 20% Ge⁷⁰, 27% Ge⁷², 8% Ge⁷³, 37% Ge⁷⁴, 8% Ge⁷⁶; обогащенный изотопом Ge⁷⁴ образец содержит 96% Ge⁷⁴. Ниже 5°К в случае обогащенного образца для коэффициента теплопроводности имеем $K = 0,06T^3$, что согласуется с предложенной Казимиром [30] теорией теплового сопротивления, вызванного рассеянием на границах кристалла. Данные по теплопроводности приводят для случая рассеяния на границах к средней длине свободного пробега 1,80 мм, тогда как расчет из площади поперечного сечения дает 1,57 мм.

Кондона [36]). Эффективные размеры кристаллитов в таком веществе того же порядка, что и отдельные тетраэдры. Можно ожидать, что в этом случае (за исключением области низких температур, где длины волн фононов столь велики, что структуру можно игнорировать и считать твердое тело однородным) длина свободного пробега фононов будет постоянной, ограниченной лишь размерами кристаллитов, и уменьшение коэффициента теплопроводности при понижении температуры можно приписать лишь уменьшению теплоемкости.

Диэлектрические кристаллы могут обладать столь же высокой теплопроводностью, что и металлы. Синтетический сапфир (Al_2O_3) имеет одно из самых высоких значений теплопроводности, а именно около 200 Вт/см·град при 30°К. У стекол теплопроводность понижается до $5 \cdot 10^{-4}$ Вт/см·град при 2°К; Берман [37] предположил, что теплопроводность микрокристаллического

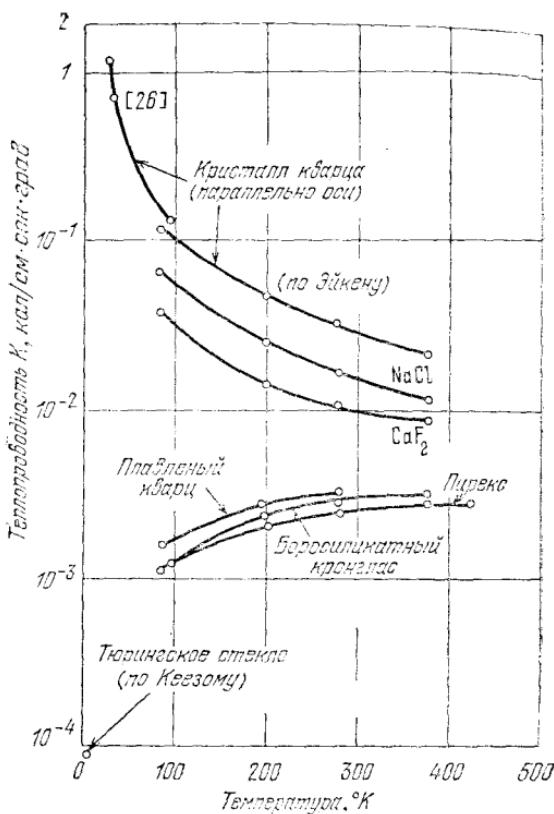


Рис. 6.27. Температурная зависимость теплопроводности некоторых кристаллов и стекол.

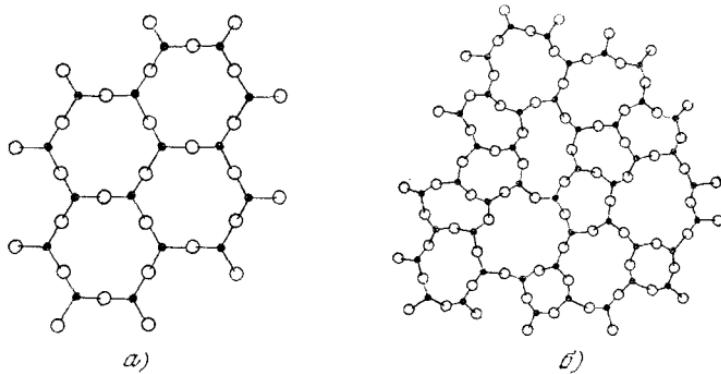


Рис. 6.28. Двумерная схема, иллюстрирующая различие между кристаллом и стеклом (предложена Захариазеном): а — регулярно повторяющаяся структура атомов в кристалле, б — хаотическое расположение атомов в стекле. Материал — кварц, линии показывают направления связей; черные кружки — атомы кислорода.

графита при 1°К может достигать 10^{-5} Вт/см·град. Максимум теплопроводности сапфира (при ≈ 40 °К) оказывается выше максимума для меди, равного 50 Вт/см·град (при ≈ 20 °К) [38]. Однако металлический галлий при 1,8°К имеет теплопроводность 845 Вт/см·град [39]. Максимальная теплопроводность NaF (измеренная в опытах, результаты которых приведены на рис. 6.25) равна 240 Вт/см·град.

Электронный вклад в теплопроводность металлов рассмотрен в следующей гл. 7.

РЕЗЮМЕ

Теорию Дебая можно изложить иным путем¹⁾, используя представление о стоячих волнах в образце в виде куба со стороной L , а в качестве граничных условий вводя требование отсутствия смещений на всех гранях. В изотропном случае волновое уравнение имеет вид

$$\nabla^2 u = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}; \quad v — \text{скорость звука.}$$

Решение для смещений u берется в форме

$$u = A e^{-i\omega t} \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L},$$

где A — постоянная, а частота ω удовлетворяет соотношению

$$\omega^2 = \left(\frac{v\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \left(\frac{v\pi}{L}\right)^2 n^2.$$

Здесь n_x, n_y, n_z — тройки положительных целых чисел. Максимальное значение n определяется условием

$$\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} n_{\max}^3 = N,$$

где слева стоит объем положительного октанта сферы в пространстве n_x, n_y, n_z . Полное число мод какого-либо одного типа поляризации равно N — числу атомов.

Для тепловой энергии фононов (полагая $\tau \equiv k_B T$) имеем:

$$E = \sum_{n_x n_y n_z} \frac{\hbar \omega_n}{e^{\hbar \omega_n / \tau} - 1} = \frac{3}{8} \cdot 4\pi \int_0^{n_{\max}} n^2 dn \frac{\hbar \omega_n}{e^{\hbar \omega_n / \tau} - 1}.$$

¹⁾ Здесь мы следуем изложению, использованному в главах 10 и 16 книги автора [1].

Вводя обозначения $\omega_n = v\pi n/L$ и $x = (\pi v\hbar/L\tau)n$, запишем:

$$E = \frac{3\pi}{2} \tau^4 \left(\frac{L}{\hbar\pi v} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1},$$

где

$$x_{\max} = \frac{\pi v \hbar}{L k_B T} n_{\max} = \frac{\hbar v}{k_B T} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = \frac{0}{T}.$$

Другие основные вопросы настоящей главы могут быть резюмированы в следующем перечне:

a) $\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\omega}{v_g}; \quad v_g = |\nabla_K \omega|.$

- б) Сингулярности ван Хова.
- в) Эффекты ангармонических взаимодействий в кристаллах.
- г) Теплопроводность $K = 1/3 C v l$.
- д) Роль столкновений, приводящих к процессам переброса, в явлениях теплопроводности.

ЗАДАЧИ

6.1. Теплоемкость одномерной решетки (линейной цепочки). Показать, что в дебаевском приближении теплоемкость одномерной решетки из одинаковых атомов пропорциональна T/θ при низких температурах ($T \ll 0$). Здесь θ — эффективная дебаевская температура одномерной решетки, определяемая соотношением $\theta = \hbar\omega_{\max}/k_B = \hbar\pi v_0/k_B a$, где k_B — постоянная Больцмана, a — межатомное расстояние.

6.2. Энергия и функция распределения. Показать, что выражение для средней энергии системы можно представить в следующем виде:

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT},$$

где Z — интеграл состояний, который для классической одномерной системы по определению равен

$$Z = \iint \exp [-E(p, x)/k_B T] dp dx;$$

здесь p — импульс.

6.3. Теплоемкость ангармонического осциллятора. Исходя из выражения для ангармонического потенциала $U(x) = cx^2 - gx^3 + fx^4$, показать, что теплоемкость классического ангармонического осциллятора описывается приближенным выражением

$$C \approx k_B \left[1 + \left(\frac{3f}{2c^2} + \frac{15g^2}{8c^3} \right) k_B T \right].$$

Указание: Использовать приближенное соотношение $\ln(1 + \delta) \approx \delta - \frac{1}{2}\delta^2$ для $\delta \ll 1$. Расчет упрощается, если воспользоваться интегралом состояний (см. задачу 6.2). Предполагается, что колебания осциллятора относительно точки $x = 0$ малы и поэтому член $c x^2$ в выражении для потенциала является доминирующим. Удобно член $-c x^2/\tau$ оставить в экспоненте, а экспоненту с другими степенями разложить в ряд. Если окажется необходимым, сохранить в разложениях члены порядка g^3 . Здесь $\tau = k_B T$.

6.4. Трехфононное взаимодействие. Рассмотрим кристалл, для которого $\omega_L = v_L K$, $\omega_T = v_T K$, где v_L , v_T не зависят от K . Индексы L , T относятся, соответственно, к продольным и поперечным волнам. Для случая $v_L > v_T$ показать, что нормальный трехфононный процесс $T + L \leftrightarrow T$ не удовлетворяет ни закону сохранения энергии, ни закону сохранения волнового вектора.

Г л а в а 7. СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ ФЕРМИ. I

Энергетические уровни и плотность состояний в одномерном случае	252
Температурная зависимость функции распределения Ферми — Дирака	255
Свободный электронный газ в трехмерном случае	257
Теплоемкость электронного газа	261
Экспериментальные данные по электронной теплоемкости металлов (265). Ферми-жидкость (268).	
Электропроводность и закон Ома	269
Экспериментальные данные об электросопротивлении металлов (273).	
Теплопроводность металлов	275
Снижение коэффициента теплопроводности к удельной проводимости (276).	
Задачи	278
Литература	776
Приложение, относящееся к данной главе:	
Е. Функция распределения Ферми — Дирака	731

«В теории, которая дает подобные результаты, несомненно должна быть большая доля истины».

Г. А. Лоренц

Основываясь на модели свободных электронов, мы можем объяснить целый ряд важных физических свойств металлов, и особенно простых металлов. Согласно этой модели наиболее слабо связанные (валентные) электроны составляющих металл атомов могут довольно свободно перемещаться в объеме кристаллической решетки. Эти валентные электроны становятся носителями электрического тока в металле, и поэтому их называют электронами проводимости. В приближении свободных электронов можно пренебречь силами взаимодействия между валентными электронами и ионными остовами и вести все расчеты так, как если бы электроны были действительно свободными и без всяких ограничений могли перемещаться в любой области образца. Их полную энергию можно считать равной их кинетической энергии, а потенциальной можно пренебречь.

Однако даже для тех металлов, для которых модель свободных электронов «работает» хорошо, известно, что на истинном распределении заряда электронов проводимости сказывается

сильный электростатический потенциал ионных остовов. Модель свободных электронов в высшей степени полезна при интерпретации экспериментов, поскольку она существенно связана с кинетическими свойствами электронов проводимости. Ниже в главах 9 и 10 мы затронем эффекты взаимодействия электронов проводимости с решеткой.

К простым металлам относят щелочные металлы (литий, натрий, калий, цезий и рубидий). Во всех металлах электроны проводимости ведут себя почти так же, как свободные электроны. Исключение составляют металлы, где имеет место перекрытие d -оболочек или где энергия электронов близка к зоне проводимости. Электроны d -оболочки обычно сильнее локализованы и менее подвижны, чем s - и p -электроны. К числу простых металлов (кроме упомянутых) относят также Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Zn, Cd, Hg и Pb. К числу простых не относят благородные металлы (Cu, Ag, Au), переходные металлы, лантаноиды и актиноиды.

В простых металлах электроны проводимости образуются из валентных электронов атомов, составляющих металл. В атоме натрия валентный электрон находится в $3s$ -состоянии, в металлическом состоянии этот электрон становится электроном проводимости и свободно «стремится» по кристаллу. Кристалл одновалентного металла, состоящий из N атомов, содержит N электронов проводимости и N положительных ионных остовов. Десять электронов иона Na^+ находятся последовательно в состояниях $1s$, $2s$ и $2p$ свободного иона. Распределение электронов по состояниям в ионном остове в основном точно то же, что и в атоме металла.

Ионные остовы занимают в кристалле Na лишь 15% его объема (см. рис. 7.1). Радиус свободного иона Na^+ (см. табл. 3.8) равен 0,98 Å, а в кристалле половина расстояния до ближайшего соседа составляет 1,83 Å (см. табл. 1.5).

Интерпретация свойств металлов, основанная на модели свободных электронов, была развита задолго до создания квантовой механики. На этом пути классическая теория имела ряд выдающихся успехов и одновременно несколько серьезных пропалов. К успехам относился вывод закона Ома, который устанавливал связь тока с величиной электрического поля, и вывод соотношения между электропроводностью и теплопроводностью. В то же время классическая теория оказалась полностью неспособной объяснить температурное поведение теплоемкости и параметрнитной восприимчивости электронов проводимости.

Имелась и еще одна трудность. Используя классическую теорию, мы не можем объяснить, почему столь велики длины свободного пробега электронов. Самые различные эксперименты с несомненностью показывают, что электроны проводимости в металле могут свободно перемещаться, не испытывая столкновений с другими электронами проводимости или с ионными остовами.

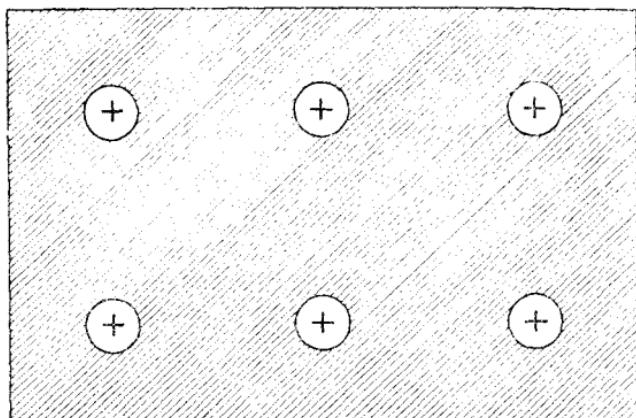


Рис. 7.1 Модель кристалла металлического натрия. Светлые кружки изображают ионные остовы, т. е. ионы Na^+ ; они «погружены» в электронную жидкость, образованную электропами проводимости. Электропы проводимости — бывшие валентные электроны атомов Na. В изолированных атомах эти электроны находились в $3s$ -состоянии. Ионные остовы сохраняют 10 электронов в конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6$. В полном объеме кристалла щелочного металла суммарный объем ионных остовов составляет относительно малую часть ($\approx 15\%$), но в благородных металлах (Cu, Ag, Au) ионные остовы относительно больше и соприкасаются один с другим. Как правило, кристаллы щелочных металлов при комнатной температуре имеют объемно-центрированную кубическую структуру, а благородные — гранецентрированную кубическую.

вами и не отклоняясь от прямолинейного пути, на расстояния, составляющие много постоянных решетки. В наиболее чистых образцах при низких температурах средняя длина свободного пробега может достигать 10^8 — 10^9 межатомных расстояний (более 1 см), что намного превышает ожидаемые классические оценки, основанные на том, что известно об атомах. Требовалось ответить на вопрос, почему конденсированная среда столь прозрачна для электронов проводимости? Почему электроны проводимости ведут себя в этом отношении как газ невзаимодействующих частиц?

Ответ на эти вопросы состоит из двух частей: а) Электроны проводимости не отклоняются ионами потому, что ионы расположены в правильной *периодической* решетке, в которой волны (в данном случае электронные волны), как во всякой периодической структуре, распространяются свободно. В гл. 2 мы уже обсуждали свободное распространение в периодических решетках рентгеновских лучей; в гл. 9 будут рассмотрены электронные волны. б) Электроны проводимости лишь редко испытывают рассеяние на других электронах проводимости. Это свойство электронов является следствием принципа Паули.

Газ свободных, невзаимодействующих электронов, подчиняющихся принципу Паули, мы будем называть *свободным электронным газом Ферми*.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ В ОДНОМЕРНОМ СЛУЧАЕ

Прежде всего рассмотрим поведение газа свободных электронов в одномерном случае, исходя при этом из квантовой теории и учитывая принцип Паули. Пусть движение электрона массы m ограничено прямой, имеющей длину L ; на концах этого отрезка имеются бесконечной высоты потенциальные барьеры (см. рис. 7.2). Волновая функция электрона $\psi_n(x)$ определяется уравнением Шредингера $\mathcal{H}\psi = \epsilon\psi$; потенциальной энергией мы пренебрегаем и поэтому гамильтониан $\mathcal{H} = p^2/2m$, где p — импульс электрона. В квантовой механике импульс p есть оператор $-i\hbar \frac{d}{dx}$. Тогда

$$\mathcal{H}\Psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_n(x)}{dx^2} = \epsilon_n \Psi_n, \quad (7.1)$$

где ϵ_n — энергия электрона в состоянии n , описываемом волновой функцией (орбиталью) Ψ_n ¹⁾. Границные условия имеют вид

$$\Psi_n(0) = 0, \quad \Psi_n(L) = 0, \quad (7.2)$$

в силу того, что на концах прямой имеются потенциальные барьеры бесконечной высоты. Границные условия удовлетворяются автоматически, если волновая функция имеет синусоид-

¹⁾ Мы будем пользоваться термином «орбital» для волновой функции, являющейся любым решением волнового уравнения системы с одним электроном. Это позволяет отличать волновую функцию, являющуюся точной решением волнового уравнения для системы N электронов, от любого приближенного решения этого уравнения. Приближенное решение можно построить, например, комбинируя N различных орбиталей, соотнося каждому из N электронов системы орбital, являющуюся одним из решений волнового уравнения для одного электрона. Модель электронной системы, описываемая при помощи орбиталей, является точной, если считать, что электроны вовсе не взаимодействуют между собой.

[Термин «орбital» в смысле, близком к указанному, широко используется в квантовой химии; в изложении своего курса физики твердого тела автор ввел его впервые в настоящем (четвертом) издании. При переводе в связи с этим возникли трудности. Такие словосочетания, как, например, «the electron in the orbital» или «each orbital can be occupied», естественные для английского языка (в буквальном переводе: «электрон в орбитали», «каждая орбital может быть занята»), оказываются чуждыми русской научной фразеологии. Кроме того, в этом случае (и многих подобных) автор подразумевает под термином «орбital» не волновую функцию, а квантовое состояние, описываемое этой волновой функцией, или энергетический уровень, соответствующий энергии этого состояния. Очевидно, что «механическое» перенесение в перевод термина «орбital» явно нанесло бы ущерб точности и стилю изложения. Однако в каждом конкретном случае обычно из контекста ясно, что речь идет об одноэлектронной волновой функции (состоянии, уровне), независимо даже от того, вводит автор термин «орбital» или нет. Таких случаев тоже достаточно. И, наконец, автор наряду с термином orbital использует термины state (состояние) и level (уровень). Все это дало переводчикам основания относительно свободно использовать в каждом конкретном случае тот русский термин, который казался наиболее подходящим. — Прим. перев.]

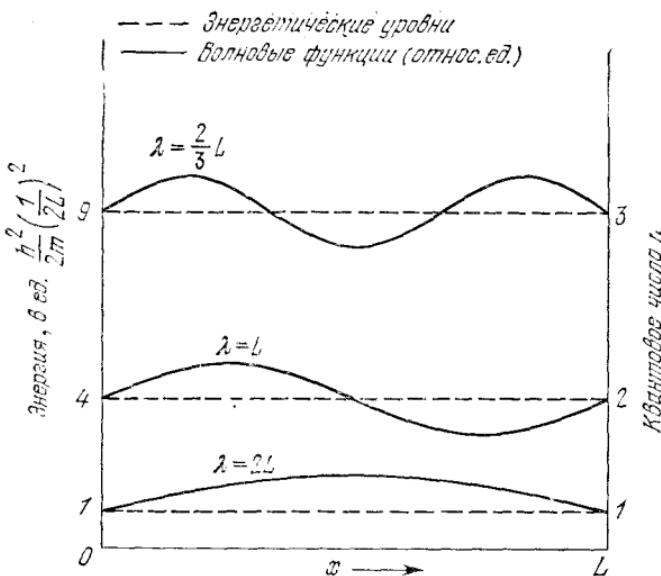


Рис. 7.2. Первые три энергетических уровня свободного электрона массы m , движение которого ограничено отрезком прямой линии длиной L . Уровни изображены пунктирными прямыми. Сплошными кривыми показаны графики волновых функций соответствующих состояний. Каждому энергетическому уровню отвечает квантовое число n , равное числу полуволн, укладывающихся на длине L (числа n показаны на правой оси ординат). Энергии уровней даны на левой оси ординат. Длины волн, выраженные в долях L , приведены у графиков соответствующих волновых функций. Энергия произвольного уровня с квантовым числом n равна $(\hbar^2/2m)(n/2L)^2$.

дальную форму, а n есть целое число полуволн, укладывающихся на интервале от 0 до L . Действительно,

$$\Psi_n \sim \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_n} x\right), \quad \frac{1}{2} n \lambda_n = L. \quad (7.3)$$

Итак, волновая функция

$$\Psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right), \quad (7.4)$$

где A — константа. Ясно, что функция (7.4) удовлетворяет уравнению Шредингера, поскольку

$$\frac{d\Psi_n}{dx} = A \frac{n\pi}{L} \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right), \quad \frac{d^2\Psi_n}{dx^2} = -A\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right),$$

и, следовательно, собственные значения энергии в одномерном случае даются формулой

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2. \quad (7.5)$$

Энергия есть квадратичная функция квантового числа n (см. рис. 7.3).

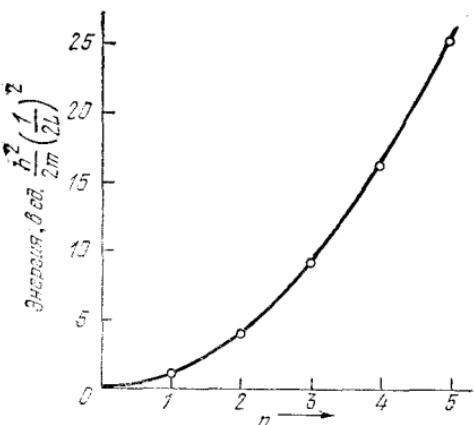


Рис. 7.3. Зависимость энергии электрона от квантового числа n (квадратичная функция) для случая одномерной модели свободных электронов.

Пусть в нашей системе на отрезке $(0, L)$ имеется N электронов. В простейшей формулировке *принцип Паули* утверждает, что *никакие два электрона в такой системе не могут иметь одинаковые квантовые числа*. Это означает, что каждая волновая функция (орбиталь) описывает состояние, которое может быть занято не более чем одним электроном¹). Это утверждение справедливо для электронных систем атомов, молекул и твердых тел. В одномерном твердом теле квантовые числа электрона (в данном случае электрона проводимости) есть n и m_s , где n — целое положительное число, а число $m_s = \pm 1/2$ соответствует двум ориентациям спина. В паре состояний (орбиталей), имеющих общее квантовое число n , электроны находятся в разных состояниях: один со спином «вверх», другой со спином «вниз». Если в системе восемь электронов, то в основном состоянии системы заполнение индивидуальных состояний, описываемых орбиталями, будет соответствовать следующей таблице:

n	1 1 2 2 3 3 4 4 5 5
m_s	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓
Наличие электрона	1 1 1 1 1 1 1 1 0 0

Обозначим через n_F квантовое число наивысшего занятого энергетического уровня; отсчет заполненных уровней мы ведем снизу (от дна, отвечающего значению $n = 1$) и, продвигаясь далее вверх, заполняем электронами уровень за уровнем до тех

¹) Число волновых функций (орбиталей), отвечающих данной величине энергии, может быть больше единицы. Число волновых функций (орбиталей), описывающих состояния с одинаковой энергией, называется *вырождением*.

пор, пока не будут размещены все N электронов. Удобно предположить, что N — четное число. Тогда число n_F , т. е. число n для высшего заполненного уровня, определится условием $2n_F = N$.

Энергию Ферми ε_F мы определяем как энергию электронов на высшем еще заполненном уровне. Согласно (7.5) при $n = n_F$ в одномерном случае имеем:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_F \pi}{L} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N \pi}{2L} \right)^2. \quad (7.6)$$

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ — ДИРАКА

Основное состояние системы — это состояние при абсолютном нуле. Что будет происходить при повышении температуры? Эта задача принадлежит к числу стандартных задач элементарной статистической механики, и ее решением (см. Приложение Е) в данном случае является функция распределения Ферми — Дирака. Кинетическая энергия электронного газа увеличивается при повышении температуры; при этом некоторые энергетические уровни, которые при абсолютном нуле были вакантными, оказываются занятыми, и одновременно часть уровней, которые при абсолютном нуле были заняты, становятся вакантными. Этую

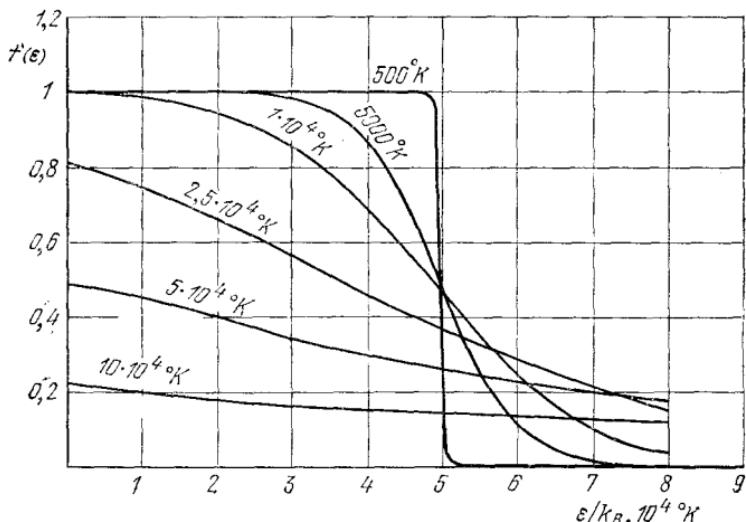


Рис. 7.4. Функция распределения Ферми — Дирака при различных температурах для случая $T_F = \varepsilon_F/k_B = 50000^\circ\text{K}$. Графики относятся к случаю трехмерного электронного газа. Полное число частиц постоянно и не зависит от температуры. (B. Feldman.)

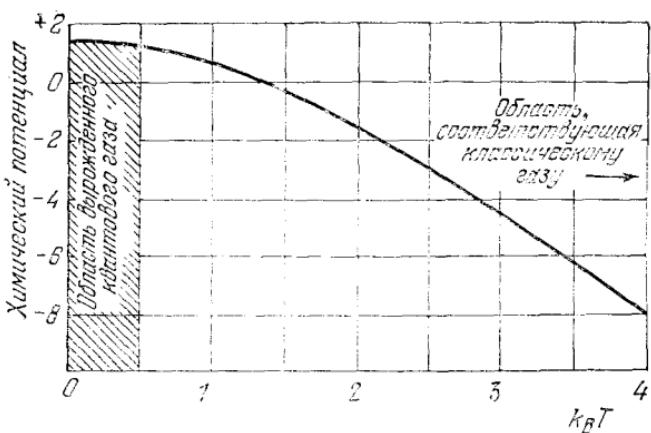


Рис. 7.5. Температурная зависимость химического потенциала для газа не-взаимодействующих фермионов (трехмерный случай). Для удобства построения графика концентрация частиц выбрана такой, что $\mu(0) = \epsilon_F = (3/2)^{2/3}$.

ситуацию иллюстрирует рис. 7.4, где изображены графики

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (7.7)$$

Это функция распределения Ферми — Дирака, которая дает вероятность того, что в состоянии теплового равновесия идеального электронного газа при температуре T состояние с энергией ϵ занято электроном.

Величина μ является функцией температуры; в каждой конкретной задаче величина μ определяется из условия постоянства полного числа электронов в системе, т. е. из условия, что число электронов равно N^1). При абсолютном нуле $\mu = \epsilon_F$, так как в пределе $T \rightarrow 0$ функция $f(\epsilon)$ изменяется скачком от значения, равного 1 (заполненный уровень), до значения 0 (вакантный уровень) при $\epsilon = \epsilon_F = \mu$. При любой температуре $T > 0$ при $\epsilon = \mu$ функция $f(\epsilon)$ равна 1/2, поскольку знаменатель (7.7) при

¹) Если ϵ_i — один из разрешенных уровней, то при любой температуре должно иметь место равенство

$$\sum_i f(\epsilon_i) = N,$$

или в интегральной форме:

$$\int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) = N,$$

где $\mathcal{D}(\epsilon)$ — функция плотности состояний, определенная ниже в основном тексте.

$\varepsilon = \mu$ равен 2. Величина μ называется *химическим потенциалом*¹⁾; при абсолютном нуле химический потенциал, как легко видеть, равен энергии Ферми. При низких температурах величина μ близка к значению ε_F (см. рис. 7.5).

Приведенные соображения делают очевидным введенное выше определение энергии Ферми как энергии наиболее высокого занятого электронами состояния при абсолютном нуле.

Область функции распределения, соответствующая большим значениям энергии («хвост» распределения), когда $\varepsilon - \mu \gg k_B T$, отвечает большим значениям экспоненты в знаменателе (7.7); тогда единицей в знаменателе можно пренебречь и приближенно положить $f(\varepsilon) \approx \exp[(\mu - \varepsilon)/k_B T]$. Эта функция практически близка к классической функции распределения Больцмана.

СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ В ТРЕХМЕРНОМ СЛУЧАЕ

Уравнение Шредингера для свободной частицы в трехмерном случае имеет следующий вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi_k(r) = \varepsilon_k \Psi_k(r). \quad (7.8)$$

Если электроны заключены в ограниченном объеме, имеющем форму куба со стороной L , то решением уравнения (7.8) будет функция, представляющая собой аналог волновой функции (7.4) для одномерного случая, а именно:

$$\Psi_n(r) = A \sin\left(\frac{\pi n_x}{L} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L} z\right), \quad (7.9)$$

где n_x, n_y, n_z — положительные целые числа. Это стоячая волна.

Удобно ввести также волновые функции, которые удовлетворяют периодическим граничным условиям, подобно тому как это сделано для фононов в гл. 6. Потребуем, чтобы волновые функции были периодическими функциями по x, y и z с периодом L , т. е.

$$\Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y, z), \quad (7.10)$$

и аналогичные условия для координат y и z . Волновые функции, удовлетворяющие уравнению Шредингера для свободной

¹⁾ При наличии внешнего поля ε изменяется, и μ тоже изменяется. Это новое значение μ обычно называют электрохимическим потенциалом. Термин «химический потенциал» часто сохраняют для величины, являющейся разностью между электрохимическим потенциалом и потенциальной энергией частицы, приобретаемой во внешнем поле. Такое словоупотребление обычно применяется в физике полупроводников при описании полупроводниковых приборов с электронно-дырочными переходами. В книге автора [1] понятия «химический потенциал» и «электрохимический потенциал» не различаются.

частицы (7.8) и периодическим граничным условиям (7.10), представляют собой бегущие плоские волны:

$$\boxed{\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}, \quad (7.11)$$

при условии, что компоненты волнового вектора \mathbf{k} принимают следующий набор значений:

$$k_x = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (7.12)$$

и аналогичные наборы для k_y и k_z . Иначе говоря, любая компонента вектора \mathbf{k} имеет вид $2n\pi/L$, где n — целое положительное или отрицательное число. Компоненты \mathbf{k} являются квантовыми числами рассматриваемой задачи наряду с квантовыми числами m_s , задающими направление спина. Нетрудно убедиться в том, что при значениях k_x , задаваемых набором (7.12), условия (7.10) удовлетворяются; действительно,

$$\exp[ik_x(x + L)] = \exp[i2n\pi(x + L)/L] = \\ = \exp(i2n\pi x/L) \exp(i2n\pi) = \exp(i2n\pi x/L) = \exp(ik_x x). \quad (7.13)$$

Подставляя (7.11) в (7.8), получим:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (7.14)$$

т. е. собственные значения энергии $\epsilon_{\mathbf{k}}$ состояний с волновым вектором \mathbf{k} .

Величина (длина) волнового вектора связана с длиной волны λ известным соотношением

$$k = 2\pi/\lambda. \quad (7.15)$$

Импульсу \mathbf{p} в квантовой механике отвечает оператор $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$; если подействовать этим оператором на волновую функцию (орбиталь), описывающую состояние (7.11), то получим:

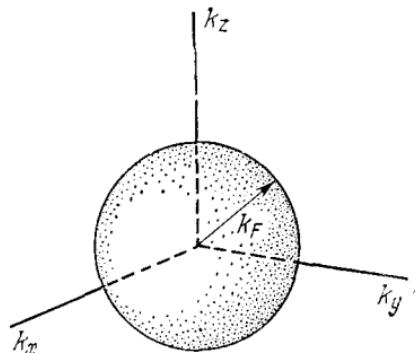
$$\hat{\mathbf{p}}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar\mathbf{k}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (7.16)$$

Отсюда следует, что плоская волна $\Psi_{\mathbf{k}}$ является собственной функцией оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$, причем собственными значениями оператора импульса служат $\hbar\mathbf{k}$. Скорость частицы в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} определяется соотношением

$$\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/m. \quad (7.17)$$

В основном состоянии системы из N свободных электронов занятые состояния можно описывать точками внутри сферы в \mathbf{k} -пространстве. Энергия, соответствующая поверхности этой сферы, является энергией Ферми. Волновые векторы, «упирающиеся» в поверхность этой сферы, имеют длины, равные k_F , а

Рис. 7.6. В системе из N свободных электронов в основном состоянии занятые индивидуальные электронные состояния (точки в \mathbf{k} -пространстве) занимают сферическую область с радиусом k_F . Этот радиус определяется соотношением $\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$, где ϵ_F — энергия электрона с волновым вектором длиной k_F , оканчивающимся на поверхности сферы.



сама поверхность называется поверхностью Ферми (в данном случае она является сферой, см. рис. 7.6). Следовательно, для энергии Ферми ϵ_F имеем:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2. \quad (7.18)$$

Из условий для k_x , k_y , k_z (7.12) вытекает, что каждому разрешенному волновому вектору, т. е. каждой тройке квантовых чисел k_x , k_y , k_z , отвечает элемент объема в \mathbf{k} -пространстве величиной $(2\pi/L)^3$. Поэтому в сфере объемом $4\pi k_F^3/3$ число точек, описывающих разрешенные состояния, равно числу ячеек объемом $(2\pi/L)^3$, и поэтому число разрешенных состояний равно

$$2 \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 = N, \quad (7.19)$$

где множитель 2 в левой части учитывает два допустимых значения спинового квантового числа m_s для каждого разрешенного значения \mathbf{k} . Полное число состояний мы положили равным числу электронов N . Итак, из (7.19) имеем:

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (7.20)$$

Отметим, что радиус сферы Ферми k_F зависит лишь от концентрации частиц N/V и не зависит от массы m . Подставляя (7.20) в (7.18), получим энергию Ферми ϵ_F :

$$\boxed{\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}.} \quad (7.21)$$

Это соотношение устанавливает зависимость энергии Ферми от концентрации электронов N/V и от их массы m . Для скорости электронов на поверхности Ферми v_F из (7.17) получим:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (7.22)$$

ТАБЛИЦА 7.1

Параметры поверхности Ферми ряда металлов, вычисленные для модели свободных электронов

[Все значения приведены для комнатной температуры, за исключением Na, K, Rb, Cs (при 5 °К) и Li (при 78 °К).]

Пояснение: Концентрация электронов N/V определяется произведением валентности металла на число атомов в 1 см³ (из табл. 1.5). Если выражать k_F в см⁻¹, v_F — в см/сек, V — в см³, то получим следующие соотношения:

$k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3} = (29,699 N/V)^{1/3}$; $v_F = \hbar k_F/n = 1,157 k_F$; $\epsilon_F = 1/2 m v_F^2$, или, если ϵ_F выразить в эВ, то ϵ_F (эВ) = $0,284 \cdot 10^{-15} v_F^2$; T_F (°К) = $1,16 \cdot 10^4 \epsilon_F$ (эВ).

Валентность	Металл	Концентрация электронов N/V , см ⁻³	Параметр r_s^*	Волновой вектор Ферми k_F , см ⁻¹	Скорость Ферми v_F , см/сек	Энергия Ферми ϵ_F , эВ	Температура Ферми $T_F = \epsilon_F/k_B$, °К
1	Li	$4,70 \times 10^{22}$	3,25	$1,11 \times 10^8$	$1,29 \times 10^8$	4,72	$5,48 \times 10^4$
	Na	2,65	3,93	0,92	1,97	3,23	3,75
	K	1,40	4,86	0,75	0,86	2,12	2,46
	Rb	1,15	5,20	0,70	0,81	1,85	2,15
	Cs	0,91	5,63	0,64	0,75	1,58	1,83
	Cu	8,45	2,67	1,36	1,57	7,00	8,12
	Ag	5,85	3,02	1,29	1,39	5,48	6,36
	Au	5,90	3,01	1,20	1,39	5,51	6,39
2	Be	24,2	1,88	1,93	2,23	14,14	16,41
	Mg	8,60	2,65	1,37	1,58	7,13	8,27
	Ca	4,60	3,27	1,11	1,28	4,68	5,43
	Sr	3,56	3,56	1,02	1,18	3,95	4,58
	Ba	3,20	3,69	0,98	1,13	3,65	4,24
	Zn	13,10	2,31	1,57	1,82	9,39	10,90
	Cd	9,28	2,59	1,40	1,62	7,46	8,66
3	Al	18,06	2,07	1,75	2,02	11,63	13,49
	Ga	15,30	2,19	1,65	1,91	10,35	12,01
	In	11,49	2,41	1,50	1,74	8,60	9,98
4	Pb	13,20	2,30	1,57	1,82	9,37	10,87
	Sn (w)	14,48	2,23	1,62	1,88	10,03	11,64

*) Безразмерный параметр $r_s = r_0/a_H$, где a_H — боровский радиус ($0,529 \cdot 10^{-8}$ см), а r_0 — радиус сферы, содержащей один электрон.

Значения k_F , v_F и ε_F , вычисленные для ряда металлов, приведены в табл. 7.1. Там же приведены и значения температуры Ферми T_F , определяемой отношением ε_F/k_B (величина T_F не имеет, разумеется, никакого отношения к температуре электронного газа!).

Выведем теперь выражение для числа состояний на единичный энергетический интервал $\mathcal{D}(\varepsilon)$, часто называемого плотностью состояний. Используем (7.21) для нахождения полного числа состояний с энергией меньшей или равной ε_F :

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} \right)^{1/2}, \quad (7.23)$$

так что для плотности состояний при энергии Ферми получим:

$$\mathcal{D}(\varepsilon_F) \equiv \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \varepsilon_F^{1/2}. \quad (7.24)$$

Этот результат можно получить из (7.23) в более простой форме:

$$\ln N = \frac{3}{2} \ln \varepsilon_F + \text{const}; \quad \frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \frac{d\varepsilon_F}{\varepsilon_F}, \quad (7.25)$$

откуда

$$\mathcal{D}(\varepsilon_F) \equiv \frac{dN}{d\varepsilon_F} = \frac{3N}{2\varepsilon_F}. \quad (7.25)$$

С точностью до коэффициента порядка единицы число состояний на единичный энергетический интервал вблизи энергии Ферми равно отношению числа электронов проводимости к энергии Ферми.

Эти результаты верны также и для свободных электронов, для которых ε пропорционально k^2 . Мы можем исходить из общего выражения для $\varepsilon(k)$ и действовать в полной аналогии с расчетом, примененным при выводе (6.34), т. е. записать $\mathcal{D}(\varepsilon)$ в виде

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_\varepsilon}{|\text{grad}_k \varepsilon|}, \quad (7.26)$$

где множитель 2 учитывает две возможные ориентации спина, V — объем образца, dS_ε — площадь элементарной площадки на поверхности постоянной энергии ε .

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Проблема теплоемкости электронов проводимости на раннем этапе развития электронной теории металлов оказалась для этой теории непреодолимо трудной. Классическая статистическая механика предсказывала, что на свободную точечную частицу

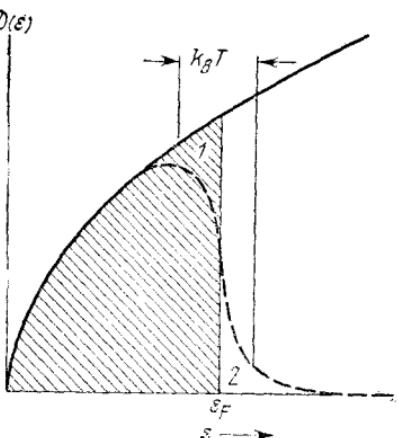


Рис. 7.7. Плотность состояний $\mathcal{D}(\epsilon)$ как функция энергии ϵ для газа свободных электронов в трехмерном случае. Заштрихованная область ограничивает состояния, занятые при абсолютном нуле (ϵ энергиями от 0 до ϵ_F). Пунктирная кривая соответствует области энергий шириной $k_B T$, где плотность состояний равна $f(\epsilon, T)\mathcal{D}(\epsilon)$, и описывает характер заполнения состояний электронами при некоторой конечной температуре $T > 0$, но такой, что $k_B T \ll \epsilon_F$. При повышении температуры системы от 0 до T средняя энергия электронов возрастает за счет термического возбуждения электронов из области 1 в область 2.

должна приходиться теплоемкость, равная $3/2k_B$, где k_B — постоянная Больцмана. Если каждый из N атомов металла «отдает» в электронный газ один валентный электрон и эти электроны свободно движутся в металле, то вклад электронов в теплоемкость металла в целом должен составлять $3/2Nk_B$. Однако эксперименты показывали, что электронный вклад в теплоемкость при комнатной температуре составляет обычно не более 1/100 от указанной величины. Это вопиющее расхождение теории и опыта приводило в отчаяние исследователей того времени, например Лоренца. Как может быть, рассуждали они, что электроны, участвующие в процессах электрической проводимости так, как будто они свободно движутся, в то же время фактически не имеют вклада в теплоемкость? Ответ на этот вопрос мог быть дан лишь после открытия принципа Паули и функции распределения Ферми.

Ферми получил правильное выражение и поэтому с полным основанием писал: «Можно утверждать, что теплоемкость при абсолютном нуле обращается в нуль, а при низких температурах пропорциональна абсолютной температуре».

Когда мы нагреваем образец от абсолютного нуля, не каждый электрон в нем приобретает энергию $\sim k_B T$, как следовало бы согласно классической теории газов; испытывают тепловое возбуждение и, следовательно, приобретают энергию лишь электроны, находящиеся в состояниях с энергиями в интервале $k_B T$ вблизи уровня Ферми. Количество приобретаемой этими электронами избыточной энергии само порядка $k_B T$, как и показано на рис. 7.7. Это сразу позволяет дать качественное решение проблемы теплоемкости газа электронов проводимости. Если N — полное число электронов, то тепловое возбуждение при повышении температуры от 0 до T может испытывать лишь часть их порядка отношения T/T_F , потому что приблизительно именно такая их доля обладает энергиями в энергетическом интервале $k_B T$ в верхней части энергетического распределения. Каждый

из NT/T_F электронов обладает избыточной тепловой энергией порядка $k_B T$, а полная энергия ΔE теплового возбуждения электронов составляет величину порядка

$$\Delta E \approx \frac{NT}{T_F} k_B T.$$

Электронную теплоемкость C_{el} получим обычным путем, взяв производную по абсолютной температуре:

$$C_{el} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \approx N k_B \frac{T}{T_F}; \quad (7.27)$$

видно, что электронная теплоемкость прямо пропорциональна температуре T , в полном соответствии с результатами экспериментов (обсуждение будет дано в следующем разделе). При комнатной температуре величина C_{el} согласно (7.27) много меньше значения $3/2 N k_B$, даваемого классической теорией, причем составляет примерно 1/100 этого значения или меньше, если положить $T_F \sim 5 \cdot 10^4$ град (см. табл. 7.1: типичное значение отношения $\epsilon_F/k_B \equiv T_F \sim 5 \cdot 10^4$ К).

Получим теперь более точное выражение для электронной теплоемкости, справедливое для области низких температур; низкими будем считать температуры, удовлетворяющие условию $k_B T \ll \epsilon_F$. Путь расчета прост, но остроумен. Полное изменение ΔE (увеличение) энергии системы N электронов (см. рис. 7.7) при повышении температуры от 0 до T состоит из двух частей:

$$\Delta E = \int_0^\infty f(\epsilon) \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon - \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon. \quad (7.28)$$

Здесь $f(\epsilon)$ — функция распределения Ферми—Дирака (7.7), $\mathcal{D}(\epsilon)$ — число состояний на единичный энергетический интервал. Число частиц

$$N = \int_0^\infty f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon$$

умножим на ϵ_F ; получим:

$$\epsilon_F N = \epsilon_F \int_0^\infty f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon. \quad (7.29)$$

Теперь продифференцируем (7.28) и (7.29) по T :

$$C_{el} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int_0^\infty \epsilon \mathcal{D}(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon, \quad (7.30)$$

$$0 = \epsilon_F \frac{\partial N}{\partial T} = \int_0^\infty \epsilon_F \mathcal{D}(\epsilon) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon \quad (7.31)$$

и вычетом (7.31) из (7.30); тогда для электронной теплоемкости получим:

$$C_{el} = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = \int_0^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) \frac{\partial f}{\partial T} \mathcal{D}(\epsilon) d\epsilon. \quad (7.32)$$

При низких температурах ($k_B T / \epsilon_F < 0,01$), для которых и ведется рассмотрение, производная $\partial f / \partial T$ велика только при энергиях ϵ , близких к ϵ_F , и поэтому вместо функции $\mathcal{D}(\epsilon)$ можно взять ее значение при $\epsilon = \epsilon_F$ и вывести ее из-под знака интеграла; получим:

$$C_{el} \approx \mathcal{D}(\epsilon_F) \int_0^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) \frac{\partial f}{\partial T} d\epsilon. \quad (7.32)$$

Изучение графиков на рис. 7.4 дает основания предположить¹⁾, что в приближении первого порядка по T в выражении для функции распределения (7.7) химический потенциал μ можно заменить постоянной величиной — энергией Ферми ϵ_F , положив $\epsilon_F \equiv \mu(0)$. Тогда

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T^2} \cdot \frac{\exp\{(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T\}}{[\exp\{(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T\} + 1]^2};$$

вводя далее сокращенное обозначение

$$x \equiv (\epsilon - \epsilon_F)/k_B T,$$

можно переписать (7.33) в следующей форме:

$$C_{el} = \mathcal{D}(\epsilon_F) (k_B^2 T) \int_{-\epsilon_F/k_B T}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx. \quad (7.34)$$

Поскольку величина e^x в подинтегральном выражении при $x = -\epsilon_F/k_B T$ пренебрежимо мала, то нижний предел в интеграле можно без опасений заменить на $-\infty$. Получающийся в результате определенный интеграл принадлежит к числу табличных²⁾:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}, \quad (7.35)$$

¹⁾ Проведенный вывод был предложен Дж. Твиделлом (J. Twidell) в частном сообщении автору.

²⁾ Заметим, кстати, что подинтегральная функция является четной функцией x (см. также книгу автора [1]).

и, следовательно, для C_{el} получим:

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D}(\epsilon_F) k_B^2 T. \quad (7.36)$$

Из (7.25) для свободного электронного газа имеем:

$$\mathcal{D}(\epsilon_F) = \frac{3N}{2\epsilon_F} = \frac{3N}{2k_B T_F}, \quad (7.37)$$

где $k_B T_F \equiv \epsilon_F$. Спиновое вырождение в (7.37) уже учтено. Из (7.36) нетрудно, используя (7.37), получить еще одно выражение для C_{el} :

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \cdot \frac{k_B T}{\epsilon_F} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{T}{T_F}, \quad (7.38)$$

которое находится в полном согласии с полученным ранее качественным результатом (7.27).

Экспериментальные данные по электронной теплоемкости металлов. При температурах много ниже температуры Дебая и тем более значительно ниже температуры Ферми теплоемкость металлов (при постоянном объеме) может быть записана в виде суммы из двух членов, один из которых описывает вклад электронов проводимости, а второй — вклад решетки:

$$C = \gamma T + AT^3,$$

где γ и A — постоянные, характерные для данного материала; явный вид γ ясен из формулы (7.36), а вид A дается полученной ранее формулой (6.47).

Электронная часть теплоемкости (первый член) линейно зависит от температуры T и поэтому доминирует при достаточно низких температурах. Полученные экспериментально значения C удобно интерпретировать, строя график зависимости величины C/T от T^2 :

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2. \quad (7.39)$$

Удобство состоит в том, что при таком построении экспериментальные точки располагаются вдоль прямой, наклон которой (тангенс угла с осью абсцисс) как раз оказывается равным постоянной A , а точка пересечения продолжения этой прямой с осью ординат дает непосредственно величину γ . Такая прямая для калия, построенная по данным эксперимента, показана на рис. 7.8. Схема установки, которая использовалась для этих измерений, приведена на рис. 7.9.

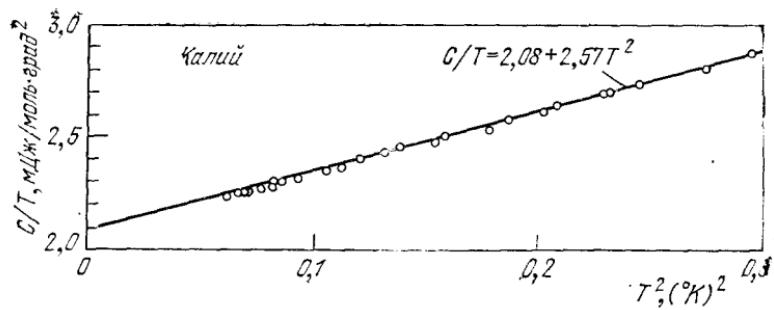


Рис. 7.8. Результаты измерений теплоемкости калия: график зависимости C/T от T^2 . Экспериментальные точки на графике нанесены по данным адиабатического размагничивания [2].

Экспериментальные значения γ (отнесенные к одному моль) для ряда металлов даны в табл. 7.2. Значения температур Дебая θ , определенные по измеренным значениям постоянной A , были даны в табл. 6.1.

Приведенные значения постоянной γ (на один моль), если и расходятся с истинными, то не более, чем на 2%.

Наблюдаемые значения γ_{obs} дают некоторое среднее, но оно часто оказывается не слишком близким к теоретическому значению γ_{free} , вычисленному по формуле (7.38) для свободных

ТАБЛИЦА 7.2
Значения постоянной γ в выражении $C_{\text{el}} = \gamma T$ для электронной теплоемкости металлов

Li	Be											B	C	N
1.63	0.17											Al		
0.749	0.500											Si		
2.18	0.34											P		
Na	Mg													
1.38	1.3											1.35		
1.094	0.992											0.912		
1.26	1.3											1.43		
← Эксп. значения γ , мДж/(моль·град^2)														
← Рассчит. значения γ , мДж/(моль·град^2)														
→ $t^*/t = (\text{эксп. } \gamma) / (\text{рассчит. } \gamma)$														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn(?)	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
2.08	2.9	10.7	3.35	9.26	1.40	9.20	4.98	4.73	7.02	0.595	0.64	0.596		0.19
1.668	1.511									0.505	0.753	1.025		
1.25	1.9									1.38	0.65	0.58		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn (*)	Sb
2.41	3.6	10.2	2.80	7.79	2.0	—	3.3	4.9	9.42	0.646	0.688	1.69	1.78	0.11
1.911	1.790									0.645	0.948	1.233	1.410	
1.26	2.0									1.00	0.73	1.37	1.26	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg(?)	Tl	Pb	Bi
3.20	2.7	10.	2.16	5.9	1.3	2.3	2.4	3.1	6.8	0.729	1.79	1.47	2.98	
2.238	1.937									0.642	0.952	1.29	1.509	
1.43	1.4									1.14	1.68	1.14	1.97	

Данные взяты из сводки Н. Филлипса и Н. Пирлмана.

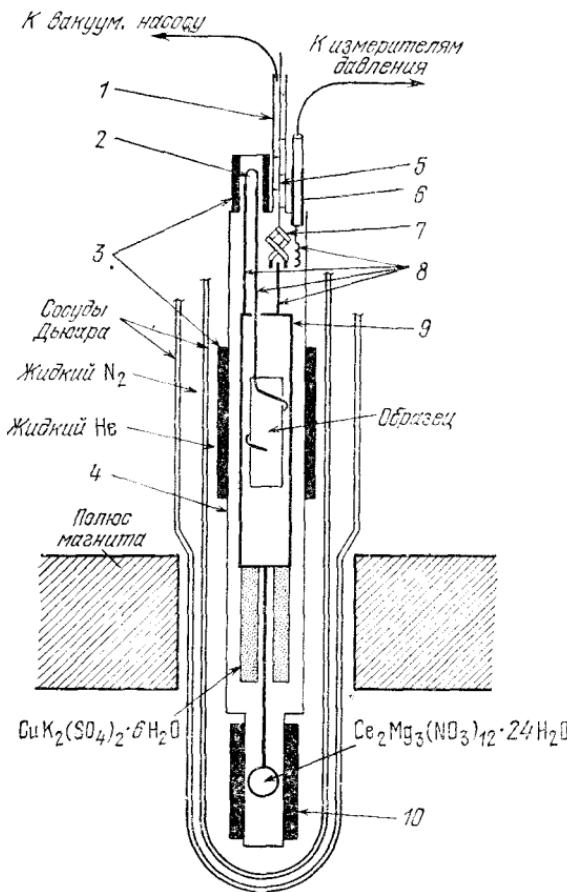


Рис. 7.9. Устройство установки для измерения теплоемкости в интервале температур от 0.05°К до 1°К. Механический тепловой ключ используется для охлаждения образца и парамагнитной соли до 1°К путем испарения жидкого гелия. Температуры ниже 1°К достигаются путем адабатического размагничивания (см. гл. 15) соли $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и определяются из измерений магнитной восприимчивости другой соли $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, поскольку в данной области температур восприимчивость этой соли следует закону Кюри. Термовой контакт между образцом и парамагнитной солью осуществляется при помощи сверхпроводящего теплового ключа, изготовленного из свинцовой проволоки, которая в нормальном (не сверхпроводящем) состоянии является хорошим проводником тепла, а в сверхпроводящем состоянии — плохим; регулировка производится изменением величины тока в сверхпроводящем соленоиде, внутри которого помещен образец. Термометр сопротивления, проградуированный по магнитному термометру, и электронагреватель соединены непосредственно с образцом.

1 — отражатель излучения; 2 — сверхпроводящий тепловой ключ; 3 — сверхпроводящие соленоиды; 4 — стена вакуумной камеры; 5 — подвес механического теплового ключа; 6 — баллон, датчик давления пара; 7 — механический тепловой ключ; 8 — тепловые соединения (из меди); 9 — медный экран; 10 — катушка, датчик для измерения восприимчивости.

электронов массы m (на один моль):

$$\gamma_{\text{free}} = \frac{1}{3} \pi^2 \mathcal{D}(\epsilon_F) k_B^2 = \frac{\pi^2 N_0 k_B^2 z}{2e_F}, \quad (7.40)$$

где N_0 — число Авогадро, а z — валентность элемента. Обычно для описания степени отклонения электронной теплоемкости реальной системы электронов проводимости в металле от модели газа свободных электронов вводят отношение *термической эффективной массы* электрона m_{th}^* к массе электрона m , которое определяется отношением экспериментального значения γ_{obs} к теоретическому значению γ_{free} (для свободных электронов):

$$\frac{m_{\text{th}}^*}{m} \equiv \frac{\gamma_{\text{obs}}}{\gamma_{\text{free}}}. \quad (7.41)$$

Это соотношение возникает вполне естественно, поскольку e_F в выражении (7.40) для γ обратно пропорционально массе электрона и, следовательно, $\gamma \sim m$. Значения отношения (7.41) приведены в табл. 7.2. Отклонения величины отношения m_{th}^*/m от единицы обусловлены следующими эффектами.

1. Взаимодействие электронов проводимости с периодическим потенциалом неподвижной (жесткой) кристаллической решетки. Эффективную массу электрона в таком потенциальном поле называют зонной эффективной массой. Она рассматривается в главах 9 и 10.

2. Взаимодействие электронов проводимости с фононами. Электрон «стремится» поляризовать или искажить кристаллическую решетку вокруг себя, так что движущийся электрон как бы «тянет за собой» ионы, встречающиеся на его пути, что проявляется в возрастании его эффективной массы¹⁾. В ионных кристаллах это явление носит название поляронного эффекта (т. е. проявляется в образовании поляронов; см. гл. 11).

3. Взаимодействие электронов проводимости между собой. Движущийся электрон действует на электроны окружающего его электронного газа, что также приводит к возрастанию его эффективной массы. Эффекты взаимодействия между электронами обычно описываются в рамках теории ферми-жидкости Ландау.

Ферми-жидкость. Ферми-газ есть система невзаимодействующих одинаковых частиц, подчиняющихся принципу Паули. Та же система с взаимодействием называется *ферми-жидкостью*. Электроны проводимости в металле образуют ферми-жидкость; жидкий He^3 также является ферми-жидкостью.

¹⁾ См., например, подробное рассмотрение свойств Zn и Cd в работе Аллена и др. [3].

Теория ферми-жидкости разработана Ландау [4]¹⁾. Цель теории — объяснить с единой точки зрения влияние взаимодействия между частицами на свойства системы фермионов. Результаты теории выражаются через макроскопические параметры, которые иногда могут быть вычислены «из первых принципов», а иногда могут быть определены экспериментально²⁾.

Теория ферми-жидкости Ландау дает хорошие результаты при учете низколежащих одночастичных возбуждений системы взаимодействующих электронов. Эти одночастичные возбуждения называются *квазичастицами*. Они однозначно соответствуют одночастичным возбуждениям свободного электронного газа. Квазичастицу можно представлять себе как дискретную частицу, окруженную облаком возмущенного электронного газа. Одно лишь кулоновское взаимодействие в электронном газе должно изменить эффективную массу электрона; в щелочных металлах эффективная масса электронов возрастает примерно на 25 %. В других металлах, у которых параметр r_s (см. табл. 7.1) меньше, чем у щелочных, возрастание эффективной массы, связанное с наличием кулоновского взаимодействия, может быть несколько меньше (оставаясь положительным), а у некоторых металлов эффективная масса может даже оказаться несколько меньше массы свободного электрона.

Теория предсказывает возможность двух типов коллективных возбуждений (волн), распространяющихся в ферми-жидкости³⁾; один из этих типов назвали нулевым звуком (в этом случае возбуждения связаны с отклонением формы поверхности Ферми от сферической), второй тип аналогичен спиновым волнам (см. гл. 16).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЗАКОН ОМА

Импульс свободного электрона связан с волновым вектором соотношением (7.17):

$$mv = \hbar k. \quad (7.42)$$

Со стороны электрического поля E и магнитного поля B на электрон⁴⁾ действует сила F , равная $-e(E + \frac{1}{c}v \times B)$, и поэтому по второму закону Ньютона уравнение движения электрона имеет вид

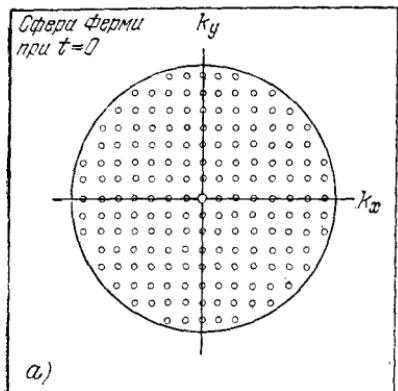
$$(СГС) \quad F = m \frac{dv}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = -e(E + \frac{1}{c}v \times B). \quad (7.43)$$

¹⁾ См. также книгу Пайнса и Нозьера [5].

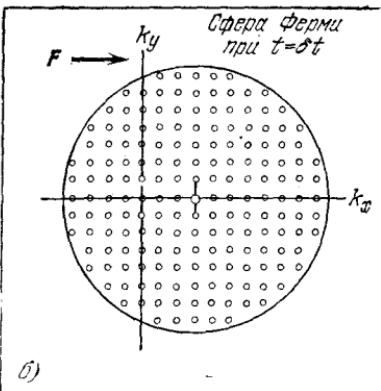
²⁾ См., например, анализ свойств Na и K в работах Райса [6].

³⁾ См. работы Л. Д. Ландау [4].

⁴⁾ Заряд электрона обозначим $-e$, заряд протона e .



а)



б)

Рис. 7.10. а) Двумерная схема поверхности Ферми (светлые точки изображают точки в \mathbf{k} -пространстве, т.е. разрешенные состояния, занятые электронами), когда электронный газ находится в наименшем энергетическом состоянии (при 0°K). Суммарный полный импульс равен нулю, поскольку для каждого занятого состояния с волновым вектором \mathbf{k} имеется занятое состояние с волновым вектором $-\mathbf{k}$. б) Под действием постоянной силы \mathbf{F} , действующей в течение промежутка времени δt , каждый электрон, находившийся до включения силы в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} , изменит свое состояние так, что его волновой вектор увеличится на $\delta\mathbf{k} = \mathbf{F}\delta t/\hbar$. Это эквивалентно смещению сферы Ферми, как целого, на «расстояние» $\delta\mathbf{k}$. Теперь полный импульс равен $N\hbar\delta\mathbf{k}$, если число имеющихся в системе электронов равно N . Включение постоянного внешнего поля (силы \mathbf{F}) увеличивает энергию системы на величину $N(\hbar\delta\mathbf{k})^2/2m$.

В отсутствие столкновений внешнее постоянное электрическое поле однородно смещает все точки сферы Ферми в \mathbf{k} -пространстве (см. рис. 7.10). Мы пронтегрируем (7.43) при $\mathbf{B} = 0$; получим:

$$\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0) = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar}t. \quad (7.44)$$

Если поле \mathbf{E} включено в момент времени $t = 0$, то электроны электронного газа, заполнившие сферу Ферми в момент включения поля так, что ее центр находился в начале координат \mathbf{k} -пространства, спустя время δt окажутся в других точках \mathbf{k} -пространства; они по-прежнему заполняют сферу, но теперь ее центр окажется смещенным из начала координат на «расстояние» $\delta\mathbf{k}$, причем

$$\delta\mathbf{k} = -e\mathbf{E}\delta t/\hbar. \quad (7.45)$$

Вследствие столкновений электронов с примесями, дефектами решетки или фононами сфера Ферми может стационарно сохранять свое смещенное положение при заданном электрическом поле. Влияние столкновений на распределение при наличии постоянного электрического поля как бы выключается, поскольку после смещения сфера остается сферой, что иллюстрируется двумерной схемой на рис. 7.11.

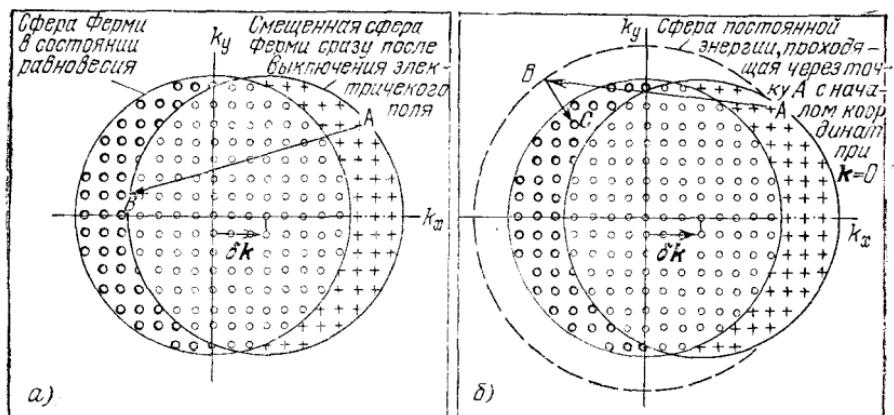


Рис. 7.11. а) Когда внешнее поле (сила F) выключается, процессы столкновений стремятся вернуть систему в основное состояние. Электроны, которые при наличии внешнего поля занимают состояния, отмеченные крестиками, за счет столкновений должны переходить в состояния, показанные светлыми кружками (слева). Например, электрон, «находящийся» в точке A , может совершить переход в вакантное состояние, скажем в точку B , за счет испускания фона, имеющего надлежащие волновой вектор и частоту. б) Упругое рассеяние электрона (находящегося в состоянии A) на статическом дефекте решетки или на примесном атоме может привести к переходу электрона в любую точку на поверхности постоянной энергии ϵ_3 (скажем, в точку B). Упругое рассеяние приведет к уменьшению полного импульса до нуля за счет перераспределения занятых состояний ($+$), но для возвращения системы к распределению, отвечающему основному состоянию, необходимы также фоновые процессы, такие, как переход $B \rightarrow C$.

Если среднее время между столкновениями равно τ , то стационарное в данном поле смещение сферы Ферми δk определяется выражением (7.45). Для приращения скорости δv имеем:

$$\delta v = -eE\tau/m. \quad (7.46)$$

Если в единице объема мы имеем n электронов, каждый с зарядом $q = -e$, то в постоянном электрическом поле E согласно (7.46) плотность электрического тока, вызванного полем E , равна

$$j = nq \delta v = ne^2\tau E/m. \quad (7.47)$$

Это выражение имеет форму закона Ома. Электропроводность σ есть по определению коэффициент пропорциональности между плотностью тока j и полем E , т. е. $j = \sigma E$; следовательно, из (7.47) имеем для σ :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

$$(7.48)$$

Удельное электросопротивление ρ есть по определению величина, обратная электропроводности, т. е.

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m}{ne^2\tau}. \quad (7.49)$$

ТАБЛИЦА 7.3

Проводимость и удельное сопротивление металлов при 295 °К

	B	C	N	O	F	Ne
	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Li	1.07	3.08				
Be	9.32	3.25				
Na	2.11 4.75	2.33 4.30	— Электропроводность, $10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ — Удельное сопротивление, $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$		3.65 2.74	
Mg						
K	1.39	2.78	0.21	0.23	0.50	0.78
	7.19	3.6	46.8	23.1	19.9	12.9
Ca	0.47	0.17	0.24	0.69	1.89	~0.7
	12.5	21.5	58.5	42.4	14.5	5.3
Sc	0.26	0.13	0.33	0.76	1.89	0.54
	20.0	39.	79.	30.6	13.1	5.3
Ti	0.12	0.15	0.17			
	31.	67.	59.			
V						
Cr						
Mn						
Fe						
Co						
Ru						
Rh						
Pd						
Ag						
Cd						
In						
Ga						
Ge						
Zn						
As						
Se						
Br						
Kr						
Xe						
Rb	0.80	0.47	0.17	0.24	0.69	1.89
	12.5	21.5	58.5	42.4	14.5	5.3
Sr	0.50	0.26	0.13	0.33	0.76	1.89
	20.0	39.	79.	30.6	13.1	5.3
Y						
Zr						
Nb						
Mo						
Tc						
Re						
Os						
Ir						
Pt						
Au						
Hg						
Tl						
Pb						
Bi						
Po						
At						
Rn						
Fr						
Ra						
Ac						
Ce						
Pr						
Nd						
Pm						
Sm						
Eu						
Gd						
Tb						
Dy						
Ho						
Er						
Tm						
Yb						
Lu						
Th	0.66	15.2	0.39	0.085	0.070	
		25.7	11.5	14.3		
Pa						
U						
Np						
Am						
Cm						
Bk						
Cf						
Es						
Fm						
Md						
No						
Lw						

Значения удельного сопротивления взяты из книги Миллена [9]; остаточное сопротивление во всех случаях вычленено.

Значения ρ и σ ряда химических элементов приведены в табл. 7.3.

Полученное для электропроводности выражение (7.48) поддается простой интерпретации. Естественно, что перемещающийся заряд пропорционален плотности заряда ne ; множитель e/m появляется потому, что ускорение заряда в данном электрическом поле E пропорционально величине заряда электрона e и обратно пропорционально его массе m , а параметр τ (его называют временем релаксации) характеризует время, в течение которого поле действует на «свободный» носитель заряда. (Мы предполагаем, что каждое последующее столкновение полностью «стирает» у электрона «память» о всех предыдущих, формируя, таким образом, среднюю, так называемую дрейфовую, скорость.)

Можно изготовить столь чистый кристалл меди, что его проводимость при температуре жидкого гелия (4°K) будет почти в 10^5 раз больше, чем при комнатной температуре. В последнем случае время релаксации $\tau \approx 2 \cdot 10^{-9}$ сек.

Можно также ввести среднюю длину свободного пробега l электрона проводимости, определив ее соотношением

$$l = v_F \tau, \quad (7.50)$$

где v_F — скорость электрона на поверхности Ферми. Из рис. 7.11 видно, что все столкновения приходятся на долю лишь тех электронов, которые в k -пространстве лежат вблизи поверхности Ферми. Из табл. 7.1 мы можем узнать, что для меди $v_F = 1,57 \cdot 10^8$ см/сек, и, таким образом, средняя длина свободного пробега для меди

$$l(300^{\circ}\text{K}) \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}; \quad l(4^{\circ}\text{K}) \approx 0,3 \text{ см}. \quad (7.51)$$

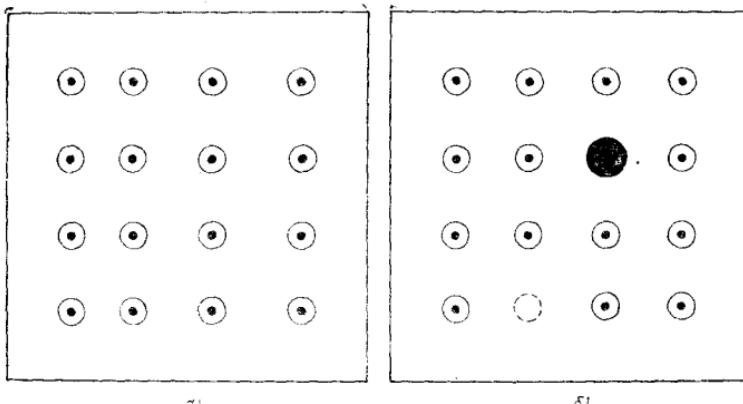
При температурах жидкого гелия у ряда очень чистых металлов наблюдалась средняя длина свободного пробега порядка 10 см.

Экспериментальные данные об электросопротивлении металлов. Электросопротивление большинства металлов при комнатных температурах ($\sim 300^{\circ}\text{K}$) обусловлено в основном столкновениями электронов проводимости с решеточными фононами, а при температуре жидкого гелия (4°K) — столкновениями с примесными атомами и механическими дефектами решетки (см. рис. 7.12).

Удельное сопротивление ρ металла, содержащего примесные атомы, можно обычно записать в виде суммы

$$\rho = \rho_L + \rho_i, \quad (7.52)$$

где ρ_L — часть удельного сопротивления, обусловленная тепловым движением атомов решетки, а ρ_i — часть, обусловленная рассеянием электронных волн на примесных атомах, которые



а)

б)

Рис. 7.12. Электросопротивление большинства металлов обусловлено столкновениями электронов с нарушениями регулярной структуры решетки. а) Нарушения, связанные с тепловыми колебаниями атомов (фононы); б) нарушения типа вакантного узла (пунктирный кружок) и примесного атома замещения (черный кружок).

нарушают периодичность решетки. Если концентрация примесных атомов невелика, то часть ρ_i оказывается не зависящей от температуры. Это утверждение называется *правилом Матиссена*.

Величина, известная под названием *остаточного сопротивления*, получается путем экстраполяции кривой температурной зависимости сопротивления к $T = 0^\circ\text{K}$. Эта величина эквивалентна ρ_i , поскольку ρ_L при $T \rightarrow 0$ обращается в нуль. На рис. 7.13 приведены результаты измерений сопротивления на трех образцах Na; видно, что остаточное сопротивление меняется от образца к образцу, тогда как сопротивление, обусловленное

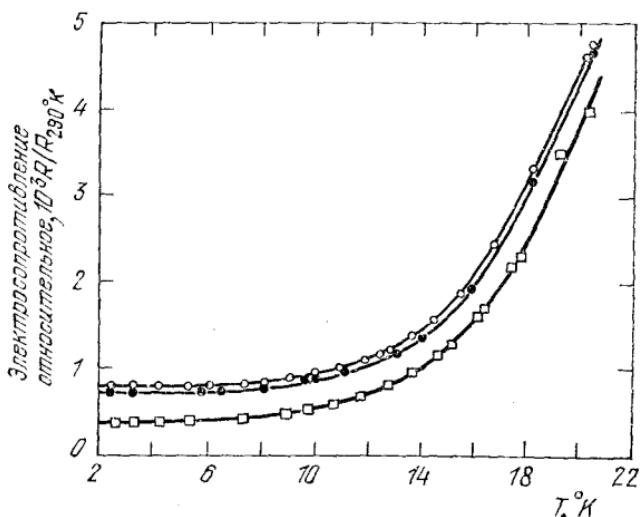


Рис. 7.13. Температурный ход электросопротивления натрия при температурах ниже 20°K . Представлены результаты измерений на трех образцах [7].

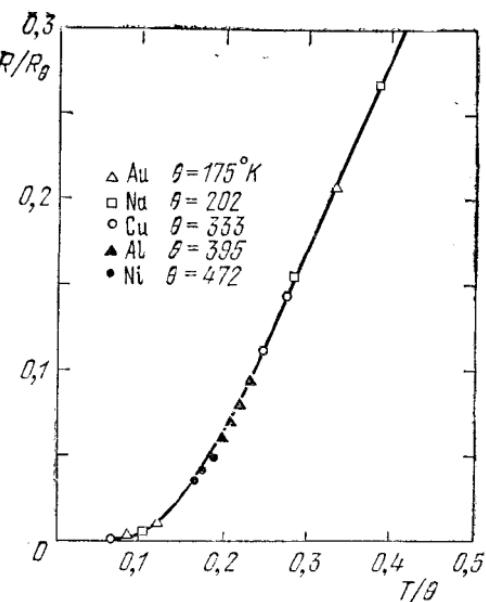


Рис. 7.14. Температурная зависимость относительного электросопротивления (R/R_θ), построенная по полуэмпирической формуле Грюнайзена (сплошная кривая), и экспериментальные точки для нескольких металлов. (По Бардину [8].)

тепловым движением атомов решетки, не зависит от типа образца, т. е. одно и то же у всех образцов.

Для характеристики температурной зависимости сопротивления иногда используют отношение *удельных сопротивлений* данного образца при комнатной температуре и при температуре жидкого гелия. В исключительных случаях в уникальных образцах это отношение может быть огромным, достигая 10^5 и даже 10^6 , в то время как существуют сплавы, в которых это отношение может быть довольно низким, например около 2.

Решеточный (т. е. фононный) вклад в электросопротивление в простых металлах зависит от температуры по-разному: при высоких температурах в основном по закону $\rho_L \sim T$. При $T \ll \theta$, где θ — температура Дебая, имеем: $\rho_L \approx T^5$. Экспериментальные результаты приведены на рис. 7.14. Линейная зависимость ρ_L от T при высоких температурах есть следствие того факта, что вероятность рассеяния любого электрона пропорциональна числу фононов. (При высоких температурах число фононов служит мерой среднеквадратичной локальной деформации.) Работы, в которых даны детальные теоретические расчеты, цитируются в книге Мидена [9]; см., в частности, работу [10].

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

В гл. 6 было установлено выражение для коэффициента теплопроводности K газа: $K = 1/3 C v l$, где v — скорость частиц газа, C — теплоемкость единицы объема газа, l — средняя длина свободного пробега. Теплопроводность газа Ферми можно

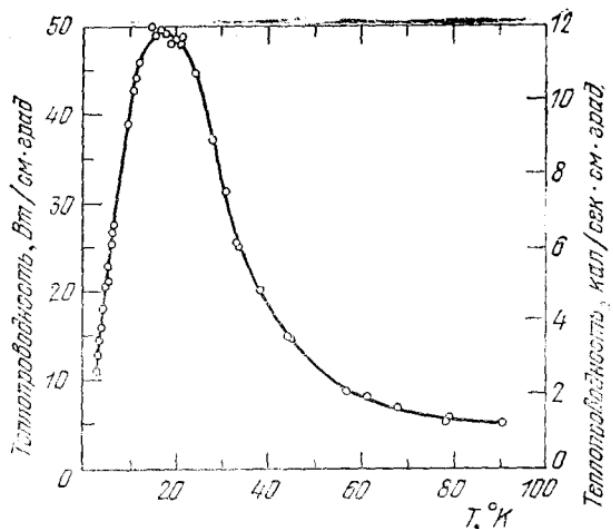


Рис. 7.15. Температурная зависимость теплопроводности меди [11].

получить, воспользовавшись выражением (7.38) для теплоемкости электронного газа Ферми и полагая $\epsilon_F = \frac{1}{2}n v_F^2$; тогда для коэффициента теплопроводности электронного газа K_{el} получим:

$$K_{el} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{n k_B^2 T}{m v_F^2} \cdot v_F \cdot l = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3 m}, \quad (7.53)$$

где $l = v_F \tau$, τ — среднее время между столкновениями, n — концентрация электронов.

Возникает естественный вопрос: что является переносчиком большей части теплового потока в металлах — электроны или фононы? Известно, что нормальные чистые металлы при комнатных температурах имеют теплопроводность на один-два порядка величины большую, чем твердые диэлектрики, а следовательно, при этих условиях почти весь поток тепла должны переносить электроны. В чистых металлах теплопроводность обусловлена в основном электронами при любых температурах. В металлах с примесями, а также в неупорядоченных сплавах вклад фонон в теплопроводность может быть сравнимым с вкладом электронов.

Результаты измерений на меди приведены на рис. 7.15. Экспериментальные кривые для многих металлов приведены в статье Розенберга [12] и сводке Паузеля и Бленпайда [13].

Отношение коэффициента теплопроводности к удельной проводимости. Закон Видемана — Франца утверждает, что для металлов при не очень низких температурах отношение коэффициента теплопроводности к удельной электрической проводимости прямо пропорционально температуре, причем коэффициент

Экспериментальные значения чисел Лоренца

Металл	$L \cdot 10^8$, Вт·Ом/град ²		$L \cdot 10^8$, Вт·Ом/град ²	
	0 °C	100 °C	0 °C	100 °C
Металл				
Ag	2,31	2,37	Pb	2,47
Au	2,35	2,40	Pt	2,51
Cd	2,42	2,43	Sn	2,52
Cu	2,23	2,33	W	3,04
Ir	2,49	2,49	Zn	2,31
Mo	2,61	2,79		2,33

пропорциональности является универсальной постоянной (не зависит от химической индивидуальности металла). Этот результат был весьма важным этапом истории развития теории металлов, так как свидетельствовал в пользу модели электронного газа. Закон Видемана — Франца можно легко объяснить и получить, если воспользоваться выражениями (7.48) для σ и (7.53) для K :

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2 T n \tau / 3m}{n e^2 \tau / m} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T. \quad (7.54)$$

В связи с этим законом часто вводят число Лоренца L , определяемое соотношением

$$L = K/\sigma T, \quad (7.55)$$

Согласно (7.54) число Лоренца должно иметь следующее значение:

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,72 \cdot 10^{-13} \text{ электростат. ед./град}^2 = \\ = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом/град}^2. \quad (7.56)$$

Это выражение для L замечательно тем, что не содержит ни концентрации n , ни массы m . Оно не содержит и τ , если времена релаксации одно и то же для электронных и тепловых процессов. Экспериментальные значения L для 0°C и 100°C приведены в табл. 7.4; эти значения хорошо согласуются с (7.56).

По чисто классической теории с максвелловским распределением скоростей для L получим: $L = 3(k_B/e)^2$; этот результат очень близок к (7.56) и находится в прекрасном согласии с опытом. Цитата из Лоренца, вынесенная в эпиграф к этой главе, относится к этому счастливому совпадению.

При низких температурах ($T \ll 0$) значения L обнаруживают тенденцию к уменьшению; для чистой меди вблизи 15°К экспериментальное значение на порядок величины меньше, чем значение, предсываемое формулой (7.56). Причины этого приписывают различию типов столкновений, обусловливающих процессы теплопроводности (т. е. величину K) и процессы электропроводности (т. е. величину σ). Времена релаксации для этих двух типов процессов (τ_{th} и τ_{el}) различны.

ЗАДАЧИ

7.1. Частица в ящике. а) Используя граничное условие $\psi=0$ на поверхности куба со стороной L , найти все волновые функции для первых трех различных по величине уровней энергии.

- б) Записать выражения для величин энергий каждого уровня.
 в) Чему равно вырождение каждого уровня, т. е. каково число независимых волновых функций, соответствующих состояниям с одной и той же энергией? (При подсчете вырождения пренебречь наличием спина у электрона.)

7.2. Кинетическая энергия электронного газа. Показать, что при абсолютном нуле кинетическая энергия электронного газа (в трехмерном случае) равна

$$E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F,$$

где N — число электронов в системе, ε_F — энергия Ферми.

7.3. Давление и модуль всестороннего сжатия электронного газа. а) Вывести формулу, связывающую давление и объем электронного газа при 0°K .

Указание: Воспользоваться результатом задачи 7.2 и формулой для ε_F , содержащей концентрацию электронов n . Результат можно записать в виде: $P = \frac{2}{3} E_0 / V$.

б) Показать, что модуль всестороннего сжатия $B = -V(\partial P / \partial V)$ электронного газа при 0°K равен $B = \frac{5}{3} E_0 = 10 E_0 / 9V$.

в) Пользуясь данными из табл. 7.1, оценить для лития вклад в модуль B , связанный с наличием в металле электронного газа, и сравнить результат с экспериментально измеренным значением модуля B , используя формулу (4.29) и величины из табл. 4.2.

7.4. Химический потенциал. Найти точное трансцендентное уравнение для химического потенциала $\mu(T)$ газа Ферми в двумерном случае. **Указание:** Плотность состояний свободного электронного газа в двумерном случае не зависит от энергии: $\mathcal{D}(\epsilon) = m/\pi\hbar^2$ на единицу поверхности (двумерного) образца.

7.5. Границные условия и волновые функции. Пусть в кристалле введена система координат с неортогональными единичными векторами $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Показать, что граничные условия на поверхностях параллелепипеда с ребрами $N_1 \mathbf{a}, N_2 \mathbf{b}, N_3 \mathbf{c}$ дают для решений волнового уравнения свободного электрона функции вида

$$\Psi \sim \exp \left[i \left(\frac{l}{N_1} \mathbf{A} + \frac{m}{N_2} \mathbf{B} + \frac{n}{N_3} \mathbf{C} \right) \cdot \mathbf{r} \right],$$

где l, m, n — положительные или отрицательные целые числа; N_1, N_2, N_3 — также целые числа; $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ — векторы обратной решетки.

7.6. Ферми-газы в астрофизике. а) Масса Солнца $M_\odot = 2 \cdot 10^{33}$ г. Оценить число электронов в веществе Солнца. В звездах типа белых карликов вследствие ионизации электроны свободны, а поскольку плотность таких звезд очень велика, то же количество электронов разместилось бы в объеме шара радиусом $2 \cdot 10^9$ см. Определить энергию Ферми электронов в этом случае.

б) В релятивистском пределе $\epsilon \gg mc^2$ энергия электрона ϵ связана с волновым числом k соотношением $\epsilon \approx pc = \hbar ck$. Показать, что в этом случае энергию Ферми электрона ϵ можно грубо приближенно оценить из соотношения $\epsilon_F \approx \hbar c (N/V)^{1/3}$.

в) Пусть в веществе пульсара радиусом 10 км содержится такое же число электронов, как получено выше в (а); показать, что в этом случае энергия Ферми будет порядка 10^8 эВ. Эта оценка позволяет объяснить, почему пульсары считают состоящими в основном из нейтронов, а не из протонов и электронов. Действительно, энергия, выделяющаяся при распаде нейтрона $n \rightarrow p + e^-$, составляет лишь $0,8 \cdot 10^6$ эВ и недостаточно велика для образования такого количества электронов, которое сформировало бы фермиевское электронное «море». Распад нейтронов происходит лишь до тех пор, пока концентрация электронов не достигнет величины, отвечающей энергии Ферми, равной $0,8 \cdot 10^6$ эВ, при которой концентрации нейтронов, протонов и электронов будут находиться в равновесии.

7.7. Жидкий Не³. Атомы Не³ имеют спин, равный 1/2, и следовательно являются фермионами. Плотность жидкого гелия из Не³ вблизи абсолютного нуля равна 0,081 г/см³. Вычислить энергию Ферми ϵ_F и температуру Ферми T_F . (Обзор свойств жидкого Не³ имеется, например, в книге Уилкса [14].)

Г л а в а 8. СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ ФЕРМИ. II

Диэлектрическая реакция электронного газа	282
Распространение электромагнитных волн в плазме (поперечные оптические моды) (283). Прозрачность щелочных металлов в ультрафиолетовой области спектра (284). Распространение электромагнитных волн в плазме (продольные оптические моды) (286).	
Плазmons	288
Электростатическое экранирование (290).	
Электрон-электронные столкновения	294
Движение в магнитном поле	297
Циклотронная частота (297). Статическое магнетосопротивление (298). Эффект Холла (300).	
Задачи	303
Литература	777
<i>Приложение, относящееся к данной главе:</i>	
D. Зависимость диэлектрической функции от волнового вектора для ферми-газа свободных электронов	727

В этой главе мы завершим рассмотрение наиболее важных свойств свободного электронного газа. Наша цель состоит в том, чтобы с максимальной физической ясностью осветить все аспекты поведения свободного электронного газа и сделать это до того, как мы перейдем (в гл. 9) к рассмотрению тех модификаций нарисованной картины, которые вносятся эффектами взаимодействия электронов проводимости с кристаллической решеткой. Мы начнем с рассмотрения реакции свободного электронного газа на воздействие внешнего электрического поля. Статическая реакция электронного газа сводится к электростатическому экранированию кулоновского взаимодействия. Динамическая реакция электронного газа проявляется в типичном для металлов отражении света и в возбуждении плазмонов — форме колективного движения электронного газа.

Уравнение Максвелла, учитывающее диэлектрическую реакцию среды, записывают обычно в виде

$$(СГС) \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \sigma \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}; \quad (8.1a)$$

$$(СИ) \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}.$$

Здесь σ — электропроводность, \mathbf{H} — магнитное поле, \mathbf{E} — электрическое поле, \mathbf{D} — электрическая индукция. Величина \mathbf{D} определяется соотношением: $\mathbf{D} \equiv \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$ (в СГС) или $\mathbf{D} \equiv \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$ (в СИ). Поляризация \mathbf{P} есть дипольный электрический момент единицы объема¹⁾. Члены $\sigma\mathbf{E}$ и $\partial\mathbf{P}/\partial t$ обусловлены смещением зарядов; первый — свободных зарядов, второй — связанных. Введение этого различия не обязательно, и мы с тем же успехом можем дать определение величины \mathbf{P} , включив в понятие поляризации смещение и связанных, и свободных зарядов. Тогда уравнение Максвелла можно будет переписать в виде

$$(СГС) \quad \text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}); \quad (8.1б)$$

$$(СИ) \quad \text{rot } \mathbf{H} = \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}).$$

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

В отсутствие столкновений уравнение движения свободного электрона в электрическом поле имеет вид:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -e\mathbf{E}. \quad (8.2)$$

Если x и E зависят от времени по периодическому закону $e^{-i\omega t}$, то вместо (8.2) получим:

$$-m\omega^2 x = -eE, \quad x = \frac{eE}{m\omega^2}. \quad (8.3)$$

Дипольный момент p электрона

$$p = -ex = -\frac{e^2 E}{m\omega^2}, \quad (8.4a)$$

а для поляризации (определенной как дипольный момент единицы объема) имеем:

$$P = -nex = -\frac{ne^2}{m\omega^2} E, \quad (8.4б)$$

где n — концентрация электронов.

Введем *диэлектрическую функцию* при частоте ω , определив ее соотношением

$$(СГС) \quad \epsilon(\omega) \equiv \frac{D(\omega)}{E(\omega)} \equiv 1 + 4\pi \frac{P(\omega)}{E(\omega)}; \quad (8.5)$$

$$(СИ) \quad \epsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)},$$

где обозначения подчеркивают тот факт, что величины E , P , D относятся к одной и той же частоте ω . Воспользуемся выраже-

¹⁾ Детальное рассмотрение определений диэлектрических величин дается в гл. 13.

ниями (8.4б) и (8.5) для нахождения диэлектрической функции свободного электронного газа; в результате получим:

$$(СГС) \quad \epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2}; \quad (8.6)$$

$$(СИ) \quad \epsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\epsilon_0 m \omega^2}.$$

*Плазменную частоту*¹⁾ определим выражением

$$(СГС) \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}; \quad (8.7)$$

$$(СИ) \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}.$$

Тогда диэлектрическую функцию можно записать в виде

$$\boxed{\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.}$$

(8.8)

Зависимость этой функции от частоты ω изображена на рис. 8.1.

Распространение электромагнитных волн в плазме (поперечные оптические моды). При всех частотах, меньших ω_p , величина $\epsilon(\omega)$ отрицательна. Дисперсионный закон

$$\omega^2 \epsilon(\omega) = c^2 K^2 \quad (8.9)$$

для электромагнитных волн не дает никаких волновых решений при отрицательной диэлектрической проницаемости. Решения имеют вид $\exp(-|K|x)$ в области частот $0 < \omega \leq \omega_p$. Волны, падающие на такую среду (с частотами в указанном интервале), полностью отражаются. Электронный газ действует как частотный фильтр. Электронный газ становится прозрачным лишь для волн с частотами $\omega > \omega_p$, поскольку в этой частотной области диэлектрическая функция положительна. Если для диэлектрической функции мы воспользуемся выражением (8.8), то для дисперсионного закона получим:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 K^2; \quad (8.10)$$

закон в таком виде справедлив для поперечных электромагнитных волн в плазме (см. рис. 8.2а).

¹⁾ Плазма — среда, в которой концентрации положительных и отрицательных зарядов одинаковы, причем по крайней мере один из типов зарядов обладает подвижностью. В твердых телах отрицательные заряды (электронов проводимости) компенсируются положительными зарядами ионных остовов.

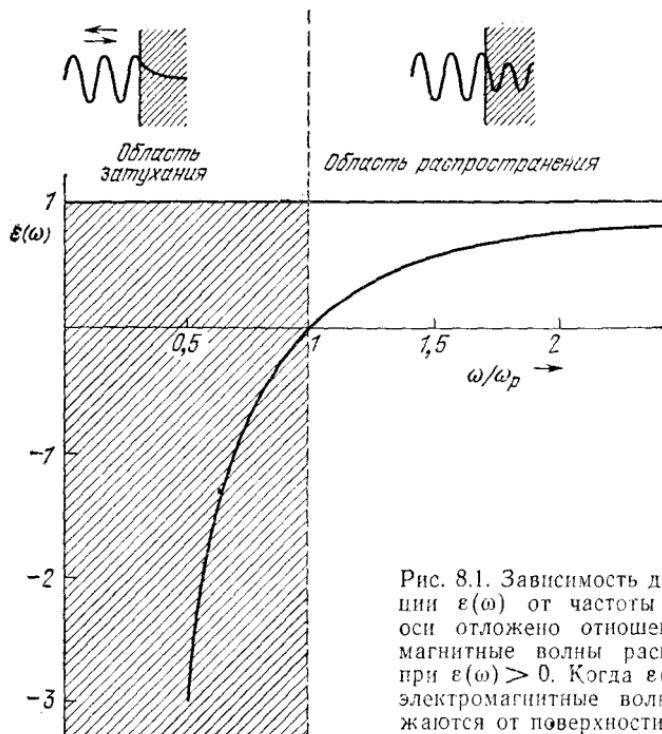


Рис. 8.1. Зависимость диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ от частоты (по горизонтальной оси отложено отношение ω/ω_p). Электромагнитные волны распространяются лишь при $\epsilon(\omega) > 0$. Когда $\epsilon(\omega)$ отрицательна, то электромагнитные волны полностью отражаются от поверхности среды.

Значения плазменной частоты ω_p и длин волн $\lambda_p \equiv 2\pi c/\omega_p$ для представляющих физический интерес концентраций электронов в твердых телах:

n (число электронов в 1 см ³)	10^{22}	10^{18}	10^{14}	10^{10}
ω_p , рад/сек	$5,7 \cdot 10^{15}$	$5,7 \cdot 10^{13}$	$5,7 \cdot 10^{11}$	$5,7 \cdot 10^9$
λ_p , см	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,33	33

Электромагнитное излучение будет распространяться в среде только в том случае, если в свободном пространстве длины волн этого излучения будут меньше λ_p . В противном случае будет иметь место отражение.

Прозрачность щелочных металлов в ультрафиолетовой области спектра. Из приведенных выше соображений и результатов, касающихся диэлектрической функции, следует, что простые металлы должны отражать свет в видимой области и быть прозрачны в ультрафиолетовой области спектра. Экспериментально

Рис. 8.2а. Дисперсионный закон для поперечных электромагнитных волн в плазме. Групповая скорость $v_g = d\omega/dK$ численно равна наклону дисперсионной кривой. Хотя диэлектрическая функция принимает значения между нулем и единицей, групповая скорость меньше скорости света в вакууме.

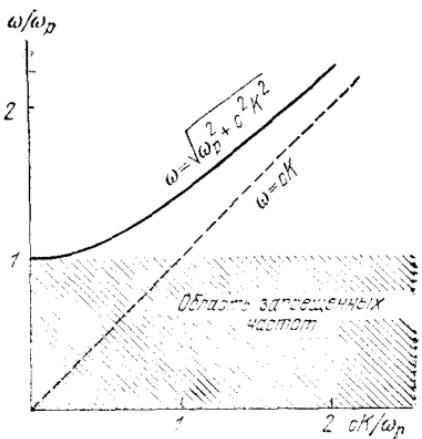
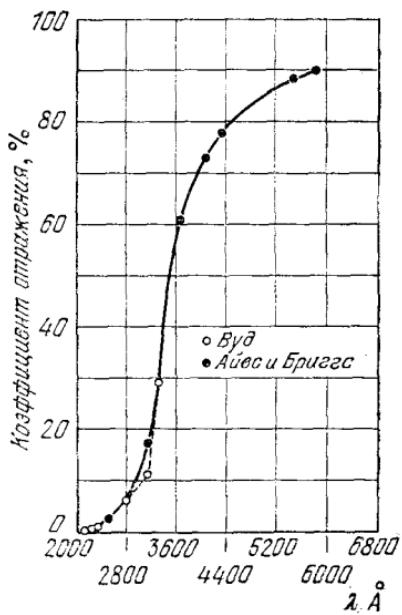


Рис. 8.2б. Коэффициент отражения для калия. Ниже 3000 Å большая часть излучения, падающего на тонкую пленку металлического калия, проходит сквозь пленку. Светлыми кружками показаны данные Вуда, черными — данные Айвса и Бриггса [3].



это было установлено Вудом¹), объяснение дал Зинер [5]. Сравнение вычисленных и наблюденных значений граничных длин волн дано в табл. 8.1.

Отражение света от металлов полностью аналогично отражению радиоволн от ионосферы, поскольку наличие свободных электронов в ионосфере приводит к тому, что диэлектрическая проницаемость ионосферной плазмы становится отрицательной для низких частот. Для калия экспериментальная зависимость отражательной способности от длины волны приведена на рис. 8.2б.

¹) См. работы Вуда [1], Вуда и Люкенса [2], Айвса и Бриггса [3, 3а]. Обзор оптических свойств металлов дан в статье Гивенса [4].

ТАБЛИЦА 8.1

**Прозрачность щелочных металлов в ультрафиолетовой области спектра
(предельные значения длины волны, Å)**

Пленки тех же металлов прозрачны при $\lambda < \lambda_p$.

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
λ_p (вычисл.) *	1550	2090	2870	3220	3620
λ_p (экспер.)	1550	2100	3150	3400	—

*) При вычислении λ_p масса электрона принималась равной массе m свободного электрона.

Распространение электромагнитных волн в плазме (продольные оптические моды). Мы уже видели в гл. 5, что нули диэлектрической функции определяют частоты продольных оптических мод. Иначе говоря, условие

$$\epsilon(\omega_L) = 0 \quad (8.11)$$

определяет частоту продольных волн ω_L (это условие рассмотрено также в Приложении D). Для случая равенства нулю диэлектрической функции электронного газа мы имеем:

$$\epsilon(\omega_L) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_L^2} = 0, \quad (8.12)$$

откуда

$$\omega_L = \omega_p. \quad (8.13)$$

Итак, имеем свободное продольное колебание электронного газа (см. рис. 8.3), частота которого равна плазменной частоте, определенной ранее как граница пропускания (8.10) поперечных электромагнитных волн¹).

Схематически продольные плазменные колебания изображены на рис. 8.4 в виде однородных смещений электронного газа в тонкой металлической пластиинке. Электронный газ смещается как целое по отношению к положительному ионному фону. Смещение u создает электрическое поле $E = 4\pi nei$, которое действует как возвращающая сила. Уравнение движения единицы объема электронного газа запишется в виде

$$(СГС) \quad nm \frac{d^2u}{dt^2} = -neE = -4\pi n^2 e^2 u, \quad (8.14)$$

или

$$(СГС) \quad \frac{d^2u}{dt^2} + \omega_p^2 u = 0; \quad \omega_p = \left(\frac{4\pi ne^2}{m} \right)^{1/2}. \quad (8.15)$$

¹) Теория и анализ плазменных колебаний в металлах были разработаны в основном в исследованиях Бома и Пайнса (см., например, книгу Пайнса [6]).

Рис. 8.3. Схема плазменных колебаний с конечной длиной волны (меньшей толщины пластиинки). Стрелками показаны направления смещения электронов.

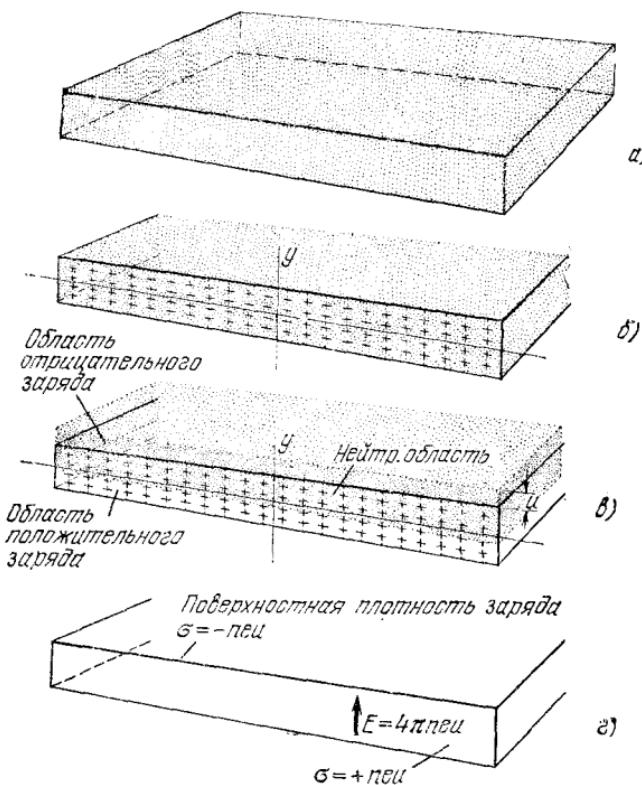
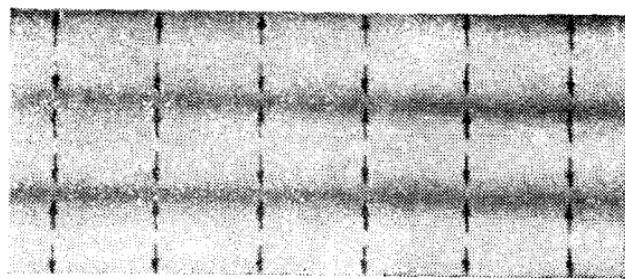


Рис. 8.4. К теории плазменных колебаний. а) Схема образца в виде тонкой металлической пластиинки или пленки. б) Вертикальное сечение этой пластиинки, где знаками «+» изображены положительные ионы, а электронная жидкость, заполняющая пластиинку (заряженная отрицательно), изображена в виде серого фона; пластиинка в целом электрически нейтральна. в) Ситуация, когда отрицательный заряд, как показано на схеме, однородно смешен вверх на небольшое расстояние u . г) Схема, поясняющая электрическое состояние пластиинки в ситуации в). В результате смещения на верхней плоскости пластиинки возникает поверхностная плотность заряда, равная $-nei$, а на нижней соответственно $+nei$ (n — исходная концентрация электронов). Следовательно, внутри пластиинки образуется электрическое поле $E = 4\pi nei$. Это поле стремится возвратить электронную жидкость в исходное равновесное состояние, описываемое схемой б). В единицах СИ имеем $E = nei/e_0$.

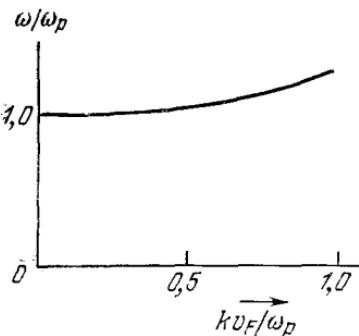


Рис. 8.5. Теоретический дисперсионный закон для продольных волн в плазме, т. е. зависимость их частоты ω от волнового числа k . Здесь ω_p — плазменная частота (частота при $k \rightarrow 0$), v_F — скорость электронов на поверхности Ферми.

Это уравнение имеет точно тот же вид, что и уравнение движения гармонического осциллятора с собственной частотой ω_p . Частоту ω_p называют плазменной частотой.

Выражение для ω_p получилось точно такое же, как и (8.7), полученное выше из совершенно других соображений. В единицах СИ смещение u создает электрическое поле $E = neu/\epsilon_0$, а выражение для ω_p примет вид: $\omega_p = (ne^2/\epsilon_0 m)^{1/2}$.

Плазменные колебания с малыми волновыми векторами имеют частоту, равную приближенно ω_p . Оказывается, что для продольных плазменных колебаний при малых волновых векторах зависимость частоты от волнового вектора, т. е. дисперсионный закон, можно приблизенно записать в следующем виде:

$$\omega \approx \omega_p \left(1 + \frac{3k^2 v_F^2}{10\omega_p^2} + \dots \right); \quad (8.16)$$

здесь v_F — скорость электрона, когда его энергия равна энергии Ферми. График этой зависимости приведен на рис. 8.5.

ПЛАЗМОНЫ

Плазменные колебания в металле есть коллективные продольные возбуждения газа электронов проводимости. *Плазмами* называют квантованные плазменные колебания. Мы можем возбудить плазмон, пропуская электрон через тонкую металлическую пластинку (рис. 8.6) или в результате отражения электрона (или фотона) от металлической пленки. Наличие у электрона заряда связывает флуктуации электростатического поля с колебаниями плазмы. Электрон, проходящий через пленку или отражающийся от нее, будет терять энергию, причем не непрерывно, а порциями, кратными энергии плазмона. На рис. 8.7 приведены спектры потерь энергии, полученные в экспериментах на Al и Mg.

Рис. 8.6. Схема, иллюстрирующая образование плазмона в металлической пленке при неупругом рассеянии электрона, падающего нормально к поверхности пленки. Типичные энергии падающих электронов составляют от 1 до 10 кэВ. Энергия образующегося плазмона может быть порядка 10 эВ. Схема справа — возможный случай образования сразу двух плазмонов.

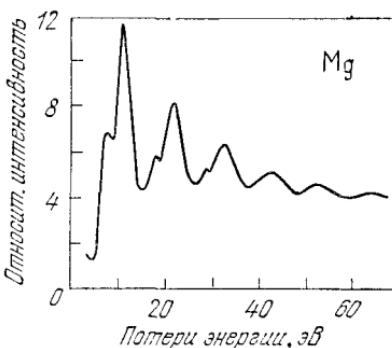
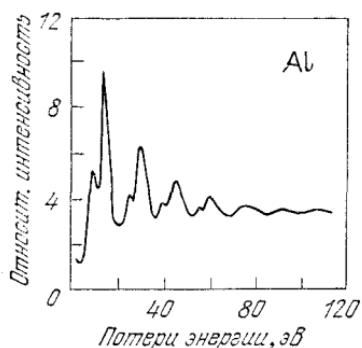
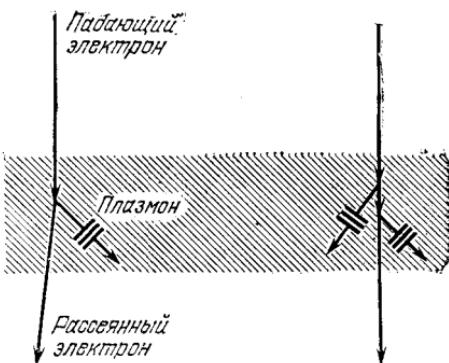


Рис. 8.7. Спектр потерь энергии электронами, отражающимися от пленок алюминия и магния. Энергия первичных (падающих) электронов равна 2020 эВ. В случае Al наблюдалось 12 пиков, обусловленных комбинациями потерь при энергиях 10,3 и 15,3 эВ; энергия 10,3 эВ связана с поверхностными плазмонами (см. задачу 8.5), а энергия 15,3 эВ — с объемными плазмонами, частоты которых описываются формулой для ω_p в (8.15). В случае Mg наблюдалось 10 пиков, обусловленных комбинациями поверхностных плазмонов с энергией 7,1 эВ и объемных с энергией 10,6 эВ. (Из работ Пауэлла и Свана [8, 9].)

В табл. 8.2 приведены для сравнения экспериментальные и вычисленные¹⁾ значения энергии плазмонов. Дополнительные сведения имеются в статьях, цитируемых в обзоре Рэтера [7].

¹⁾ Поправки к энергии плазмона, обусловленные поляризацией ионного остова, делаются исходя из того, что при частоте, равной частоте плазменных колебаний, последняя совпадает с корнем уравнения, получаемого приравниванием нулю диэлектрической функции:

$$(СГС) \quad \epsilon(\omega) = \epsilon_{core} - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2} = 0. \quad (8.17)$$

Следовательно, для частоты плазмона, «исправленной» на поляризацию ионного остова, имеем:

$$(СГС) \quad \omega'_p = \left(\frac{4\pi ne^2}{\epsilon_{core} m} \right)^{1/2}; \quad (СИ) \quad \omega'_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_{core} \epsilon_0 m} \right)^{1/2}. \quad (8.18)$$

Значения поляризуемости ионных остовов даны в табл. 13.1, а значения ϵ_{core} можно вычислить при помощи выражения (13.35). Например, для Na и K значения ϵ_{core} соответственно равны 1,14 и 1,24.

ТАБЛИЦА 8.2

Энергия плазмонов

Вещество образца	Экспериментальное значение $\hbar\omega_p$, эВ	Вычисленное значение $\hbar\omega_p$, эВ		Литература
		для свободного электрона, см. (8.7)	с учетом поправок на поляризацию	
<i>Металлы</i>				
Li	7,12	8,02	7,96	[11]
Na	5,71	5,95	5,58	[11]
	5,85			[12]
K	3,72	4,29	3,86	[11]
	3,87			[13]
Mg	10,6	10,9		[9]
Al	15,3	15,8		[8]
<i>Диэлектрики *) (полупроводниковые пленки)</i>				
Si	16,4—16,9	16,0		
Ge	16,0—16,4	16,0		
InSb	12,0—13,0	12,0		

*) Эти данные взяты из работы Филиппа и Эренрайха [10]. В столбце, где приведены экспериментальные значения, левые значения получены из оптических измерений, правые — из измерений потерь энергии электронами.

Коллективные плазменные колебания можно возбудить также в диэлектрических пленках; результаты для диэлектрических пленок трех полупроводников приведены в той же табл. 8.2. Расчет энергии плазмонов в Si, Ge и InSb производился исходя из того, что на каждый атом приходится четыре валентных электрона. В диэлектриках плазменные колебания физически точно такие же, что и в металлах; электронная жидкость из валентных электронов смещается по отношению к ионным остаткам то в одну, то в другую (противоположную) сторону.

Электростатическое экранирование. Если мы «погрузим» пробный точечный заряд q в состоянии покоя внутрь металла, то электронная концентрация вблизи этого пробного заряда испытает возмущение, в результате которого электрическое поле заряда окажется в значительной мере скомпенсированным полем, индуцированным нарушением однородности электронной концентрации. В этом случае говорят, что пробный заряд экранируется электронным газом. Для описания этого явления引进ится характеристика, именуемая *длиной экранирования*; на расстояниях, меньших этой длины, экранирование эффективно не проявляется, а на больших расстояниях становится все более и более полным.



Рис. 8.8. Схема, иллюстрирующая постоянство электрохимического потенциала. При тепловом равновесии и равновесии концентраций (нет диффузии) электрохимический потенциал постоянен по всему объему. Чтобы поддерживать его постоянным, мы увеличиваем концентрацию электронов в области пространства, где низкий потенциал, и уменьшаем в области, где потенциал высокий.

Можно теперь дать приближенную трактовку статического экранирования. Запишем известное из электростатики уравнение Пуассона:

$$(СГС) \quad \nabla^2\varphi = 4\pi e [n(\mathbf{r}) - n_0], \quad (8.19)$$

$$(СИ) \quad \nabla^2\varphi = \frac{e}{\epsilon_0} [n(\mathbf{r}) - n_0],$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ — электростатический потенциал, $n(\mathbf{r}) - n_0$ характеризует отклонение концентрации электронов от однородного распределения.

Мы можем составить другое уравнение, связывающее электростатический потенциал с концентрацией электронов, исходя из того, что электрохимический потенциал электронного газа при равновесии (см. гл. 7) должен сохранять постоянную величину независимо от положения. В той части объема образца, где электростатический потенциал отсутствует, электрохимический потенциал согласно (7.21) связан с однородной концентрацией n_0 (при абсолютном нуле) соотношением

$$\mu = \epsilon_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3}. \quad (8.20a)$$

А в той области объема образца, где электростатический потенциал равен $\varphi(\mathbf{r})$, для электрохимического потенциала имеем:

$$\mu = \epsilon_F(\mathbf{r}) - e\varphi(\mathbf{r}) \approx \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{2/3} - e\varphi(\mathbf{r}). \quad (8.20b)$$

Это выражение для электрохимического потенциала является приближенным (такое приближение называют приближением Томаса — Ферми); оно должно быть справедливым и для электростатического потенциала, когда последний мало изменяется на расстояниях порядка длины волны электрона. Если электрохимический потенциал сохраняет свою величину при изменении электростатического потенциала, мы должны иметь (рис. 8.8):

$$\frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{2/3} - e\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} [3\pi^2 n_0]^{2/3}. \quad (8.21)$$

При разложении (8.21) в ряд Тейлора получим:

$$\frac{d\epsilon_F}{dn_0} [n(\mathbf{r}) - n_0] \approx e\Phi(\mathbf{r}). \quad (8.21a)$$

Согласно (8.20а) $d\epsilon_F/dn_0 = 2\epsilon_F/3n_0$, откуда следует, что

$$n(\mathbf{r}) - n_0 \approx \frac{3}{2} n_0 \frac{e\Phi(\mathbf{r})}{\epsilon_F}. \quad (8.21b)$$

Итак, (8.19) примет вид

$$(СГС) \quad \nabla^2\varphi = \frac{6\pi n_0 e^2}{\epsilon_F} \varphi = \lambda^2 \varphi, \quad (8.22)$$

$$(СИ) \quad \nabla^2\varphi = \frac{3n_0 e^2}{2\epsilon_0 \epsilon_F} \varphi = \lambda^2 \varphi,$$

где

$$(СГС) \quad \lambda^2 \equiv \frac{6\pi n_0 e^2}{\epsilon_F} = \frac{4me^2 n_0^{1/3}}{\hbar^2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \approx \frac{4n_0^{1/3}}{a_0}. \quad (8.23)$$

Здесь a_0 — боровский радиус.

Мы ищем потенциал, обладающий сферической симметрией; такие потенциалы являются решениями уравнения

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \varphi(r) = \lambda^2 \varphi(r), \quad (8.24)$$

где дифференциальный оператор в левой части есть радиальная часть оператора ∇^2 в сферических координатах. Искомый потенциал, удовлетворяющий (8.24), имеет вид

$$\boxed{\varphi(r) = \frac{qe^{-\lambda r}}{r}}. \quad (8.25)$$

Действительно, путем прямого дифференцирования получим:

$$\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{qe^{-\lambda r}}{r} \left(\lambda + \frac{1}{r} \right); \quad \frac{d^2\varphi}{dr^2} = \frac{qe^{-\lambda r}}{r} \left(\lambda^2 + \frac{2\lambda}{r} + \frac{2}{r^2} \right). \quad (8.26)$$

Потенциал (8.25) называют *экранированным кулоновским потенциалом*.

Длина экранирования определяется как величина, обратная постоянной λ , т. е. $1/\lambda$ (см. рис. 8.9). На рис. 8.10 приведена ее зависимость от концентрации электронов n . Для меди, у которой $n_0 = 8,5 \cdot 10^{22}$ электронов/см³, длина экранирования равна 0,55 Å.

Более строгие расчеты эффектов экранирования рассмотрены в книге автора [14].

Часто оказывается удобным рассматривать эффекты экранирования в электронном газе, вводя некоторый внешний потенциал синусоидальной формы. Такой анализ проведен в Приложении D, где результаты выражены через *диэлектрическую*

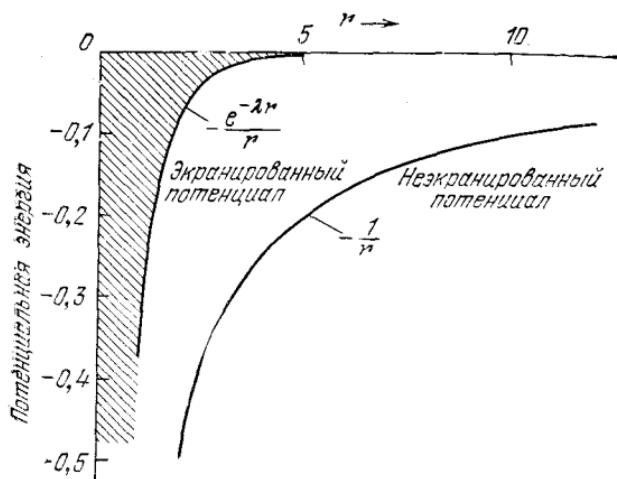


Рис. 8.9. Сравнение экранированного и неэкранированного кулоновских потенциалов для единичного положительного заряда, помещенного в электронный газ Ферми. Длина экранирования $1/\lambda$ принята здесь равной единице.

функцию $\varepsilon(\mathbf{K}, \omega)$, которая описывает реакцию электронного газа на действие внешнего потенциала, характеризуемого волновым вектором \mathbf{K} и частотой ω . В теории твердых тел широко распространен прием перехода путем преобразования Фурье от функций $u(\mathbf{K}, \omega)$ к функциям от координат и времени (и обратно). Поэтому величины типа диэлектрической функции, которые описывают реакцию системы как функцию \mathbf{K} и ω , оказываются важными во многих теоретических построениях.

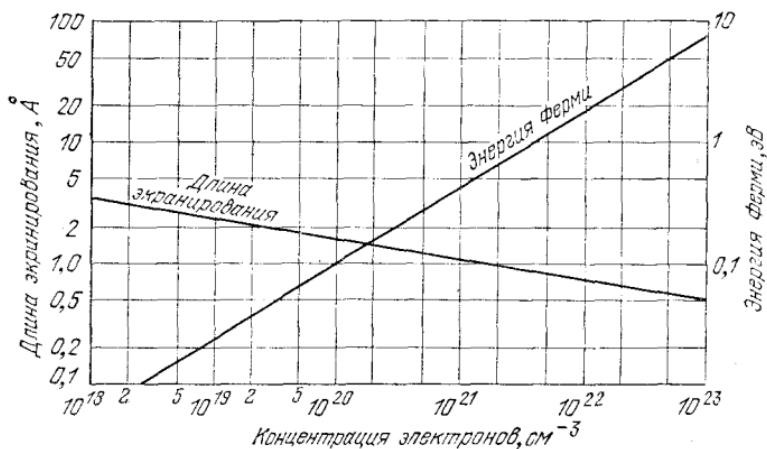


Рис. 8.10. Длина экранирования $1/\lambda$ (шага слева) и энергия Ферми (шага справа) как функции концентрации электронов. Все шкалы — логарифмические. Зависимость для длины экранирования построена для модели Томаса — Ферми [см. формулу (8.23)], зависимость для энергии Ферми — по формуле (7.21).

ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

Поразительным в металлах является то, что электроны проводимости, находясь в среднем на расстояниях 1—3 Å друг от друга, проходят в металле относительно большие расстояния, не сталкиваясь между собой. При электрон-электронных столкновениях средняя длина свободного пробега при комнатных температурах превышает 10^4 Å, а при 1°K — более 10 см. Столь большой свободный пробег обусловлен двумя обстоятельствами, без которых модель свободных электронов в металле не имела бы большой ценности. Первое, наиболее важное, — принцип Паули (см. рис. 8.11), а второе — экранирование кулоновского взаимодействия между двумя электронами.

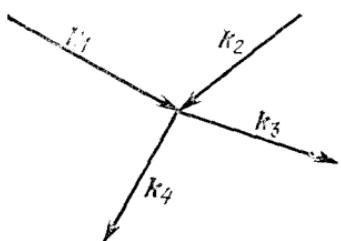


Рис. 8.11. Схема акта столкновения двух электронов с волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 . После столкновения электроны имеют волновые векторы \mathbf{k}_3 и \mathbf{k}_4 . Принцип Паули допускает лишь такие столкновения, в которых конечные состояния, характеризуемые векторами \mathbf{k}_3 и \mathbf{k}_4 , были до столкновения вакантными (незанятыми).

Сейчас мы покажем, как принцип Паули понижает частоту столкновений электронов с низкой энергией возбуждения ε_1 вне заполненной сферы Ферми (рис. 8.12). Оценим влияние принципа Паули в случае двухчастичного столкновения:

$$1 + 2 \rightarrow 3 + 4.$$

Эта схема описывает столкновение электрона в возбужденном состоянии 1 с электроном в состоянии 2 внутри сферы Ферми. Удобно отсчитывать энергию от уровня Ферми μ , приняв его за нулевой; тогда ε_1 будет положительной, а ε_2 — отрицательной величиной. В силу принципа Паули состояния 3 и 4 электронов после столкновения должны находиться вне сферы Ферми, поскольку все состояния внутри сферы уже заняты. Следовательно, энергии ε_3 и ε_4 должны быть положительны.

Закон сохранения энергии требует, чтобы $|\varepsilon_2| < \varepsilon_1$, так как в противном случае условие $\varepsilon_3 + \varepsilon_4 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ (где обе стороны положительны) не может быть выполнено. Это означает, что столкновения возможны в том случае, если состояние 2 лежит внутри слоя толщиной ε_1 внутри поверхности Ферми (см. рис. 8.12, a). Таким образом, подходящей «мишенью» для электрона 1 является не любой электрон, а лишь какой-то один из заполненного слоя, в котором число электронов составляет долю $\approx \varepsilon_1/\varepsilon_F$ всего их числа¹⁾. Но даже если «электрон-мишень» 2

¹⁾ Эти расчеты были выполнены Морелем и Нозьером [15].

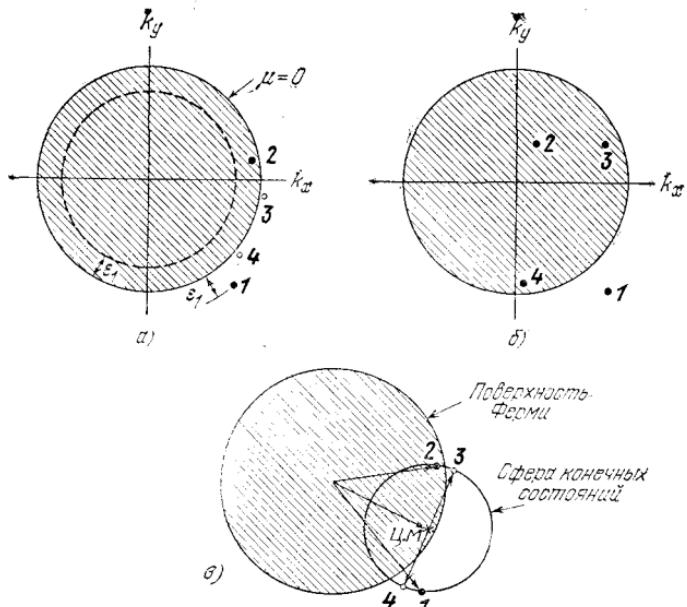


Рис. 8.12. Пояснение процесса столкновения двух электронов. а) Электроны сталкиваются в состояниях, характеризуемых в \vec{k} -пространстве точками 1 и 2. Если показанные на схеме состояния 3 и 4 до столкновения были вакантными (незанятыми), то электроны 1 и 2 после столкновения могут перейти в состояния 3 и 4. Энергия и импульс при этом, разумеется, сохраняются. б) Ситуация неосуществимости столкновения. Для электронов в начальных состояниях 1 и 2 не имеется подходящих вакантных конечных состояний, которые допускали бы выполнение законов сохранения при столкновении. Вообще говоря, среди состояний 3 и 4 можно было бы найти такие, для которых законы сохранения энергии и импульса выполнялись бы, но состояния 3 и 4, показанные на схеме, находясь в глубине сферы Ферми, не могут быть вакантными, потому что они уже заняты обычно другими электронами, и столкновение неосуществимо из-за принципа Паули. в) Здесь крестиком обозначен конец волнового вектора центра масс частиц 1 и 2. Для всех пар состояний 3 и 4 импульс и энергия сохраняются в том случае, если эти пары лежат на противоположных концах диаметра малой сферы. Центр малой сферы выбран в центре масс частиц 1 и 2. Не все пары точек 3 и 4 разрешены принципом Паули; допустимы лишь пары, лежащие вне сферы Ферми (этот случай и показан на схеме); доля таких разрешенных состояний приближенно равна отношению $\varepsilon_1/\varepsilon_F$.

находится в слое нужной энергии, лишь небольшая часть конечных состояний оказывается совместимой с требованиями закона сохранения энергии и импульса и допустима по принципу Паули. Это обстоятельство уменьшает допустимое количество еще на множитель $\varepsilon_1/\varepsilon_F$. На рис. 8.12, в показана малая сфера, на поверхности которой все пары состояний 3, 4 на противоположных концах диаметра удовлетворят требованиям законов сохранения, но столкновения возможны только такие, в результате которых оба состояния 3, 4 оказываются вне сферы Ферми. В результате поникающий множитель равен $(\varepsilon_1/\varepsilon_F)^2$. Если ε_1

отвечает 1°K , а ε_F — температуре $5 \cdot 10^4^{\circ}\text{K}$, то $(\varepsilon_1/\varepsilon_F) \approx 4 \cdot 10^{-10}$. Это и есть фактор, который характеризует величину уменьшения частоты столкновений, вызванного влиянием принципа Паули.

Высказанные соображения сохраняют силу и для распределения электронов при конечных, но низких температурах $k_B T \ll \varepsilon_F$. Если ε_1 порядка тепловой энергии, т. е. $\approx k_B T$, то уменьшение частоты электрон-электронных столкновений относительно классической величины будет характеризоваться множителем $(k_B T/\varepsilon_F)^2$, а для эффективного сечения столкновений получим выражение

$$\sigma_{\text{el-el}} \approx \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \sigma_0, \quad (8.27)$$

где σ_0 — сечение для экранирования кулоновского взаимодействия. Взаимодействие одного из электронов с любым другим имеет порядок длины экранирования $1/\lambda$. Численные расчеты эффективного сечения столкновений между электронами (с учетом экранирования) дают величину порядка 10^{-15} см^2 , или 10 \AA^2 для типичных металлов. Влияние экранирования сильно оказывается при электрон-электронных столкновениях, уменьшая сечение рассеяния ниже величины, которой можно было ожидать из формулы Резерфорда для случая неэкранированного кулоновского потенциала. Однако наибольшее уменьшение связано с влиянием принципа Паули, оно характеризуется множителем $(k_B T/\varepsilon_F)^2$.

При комнатных температурах у типичных металлов отношение $k_B T/\varepsilon_F$ порядка 10^{-2} , а следовательно, $\sigma \sim 10^{-4} \sigma_0 \sim 10^{-19} \text{ см}^2$. Средняя длина свободного пробега при комнатной температуре для электрон-электронных столкновений равна тогда по порядку величины 10^{-4} см ; действительно,

$$l_{\text{el-el}} \approx \frac{1}{n\sigma} \sim 10^{-4} \text{ см.}$$

Это значение $l_{\text{el-el}}$ по крайней мере в 10 раз больше, чем средняя длина свободного пробега для электрон-фононных взаимодействий при комнатной температуре; это значит, что электроны сталкиваются преимущественно с фононами. При температурах жидкого гелия вклад в сопротивление пропорционален T^2 (это было установлено для индия и алюминия в работе Гарланда и Баузэrsa [16]), а также температурная зависимость согласуется с выражением для сечения при рассеянии электронов на электронах [см. (8.27)]. Средняя длина свободного пробега электронов в индии при 2°K оказалась порядка 30 см (как и ожидали). Отсюда видно, что принцип Паули дает ответ на одну из центральных проблем теории металлов: почему электроны проходят в металле такие большие расстояния, не сталкиваясь между собой.

ДВИЖЕНИЕ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

В соответствии с соображениями, высказанными при установлении соотношения (7.45), мы полагаем, что на частицы действует сила \mathbf{F} , в результате чего все точки сферы Ферми испытывают смещение в \mathbf{k} -пространстве на $\delta\mathbf{k}$; уравнение движения имеет вид:

$$\hbar \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta\mathbf{k} = \mathbf{F}. \quad (8.28)$$

Член $\hbar(d/dt)\delta\mathbf{k}$ описывает ускорение свободной частицы, а эффект столкновений (аналог трения) описывается членом $\hbar\delta\mathbf{k}/\tau$, где τ — время между столкновениями. Рассмотрим теперь движение системы в однородном магнитном поле \mathbf{B} . На каждый электрон будет действовать сила Лорентца

$$(\text{СГС}) \quad \mathbf{F} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right), \quad (8.29)$$

$$(\text{СИ}) \quad \mathbf{F} = -e (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}).$$

Поскольку $m\delta\mathbf{v} = \hbar\delta\mathbf{k}$, то уравнение движения примет вид

$$(\text{СГС}) \quad m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta\mathbf{v} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \delta\mathbf{v} \times \mathbf{B} \right). \quad (8.30)$$

Приращение скорости $\delta\mathbf{v}$, фигурирующее в правой (силовой) части уравнения (8.30), представляет собой среднее значение \mathbf{v} , взятое по поверхности Ферми.

Циклотронная частота. Рассмотрим уравнения движения для случая, когда поле \mathbf{B} направлено вдоль оси z . Для простоты будем считать $\tau \rightarrow \infty$ и положим $\mathbf{E} = 0$. Заметим попутно, что столь же просто можно было бы решить уравнения и для конечного τ . Условие существования хорошо выраженной резонансной линии¹⁾ выполняется при $\omega_c\tau > 1$, где ω_c дается приводимой ниже формулой (8.33). Итак, в рассматриваемом случае уравнение (8.30), записанное в компонентах по осям x и y , примет вид

$$(\text{СГС}) \quad m \frac{d}{dt} \delta v_x = -\frac{eB}{c} \delta v_y; \quad m \frac{d}{dt} \delta v_y = \frac{eB}{c} \delta v_x. \quad (8.31)$$

¹⁾ Это условие подобно условию острого резонанса для системы типа затухающего гармонического осциллятора, уравнение движения для которого имеет вид

$$m \left(\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x \right) = E e^{-i\omega t}.$$

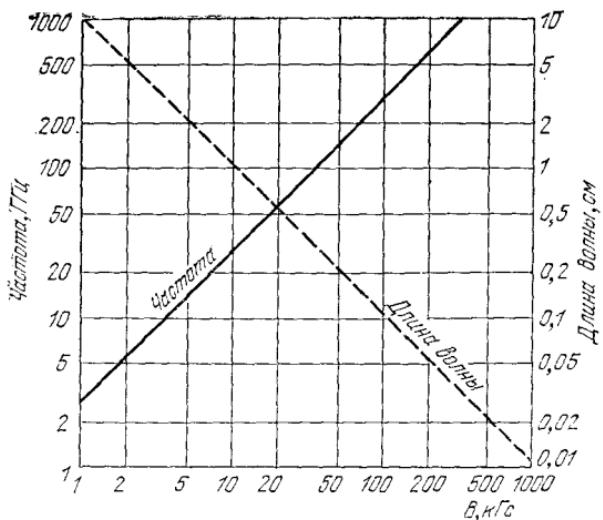


Рис. 8.13. Зависимость частоты циклотронного резонанса f_c (в ГГц) от величины магнитного поля (в кГс) для свободных электронов. Штриховой линией показана связь между длиной электромагнитной волны λ (при осуществлении циклотронного резонанса) и магнитным полем.

Решения этой системы уравнений имеют вид

$$\delta v_x = v_0 \cos \omega_c t; \quad \delta v_y = v_0 \sin \omega_c t, \quad (8.32)$$

где

$$(\text{СГС}) \quad \omega_c \equiv \frac{eB}{mc}, \quad (\text{СИ}) \quad \omega_c \equiv \frac{eB}{m}. \quad (8.33)$$

Эта частота ω_c и есть *циклотронная частота* для свободного электрона. Численные значения ω_c (в МГц) в согласии с графиками на рис. 8.13 можно определять по формуле

$$f_c (\text{МГц}) \approx 2,80 B (\text{гауссы}) = 2,80 \cdot 10^{-4} B (\text{tesla}), \quad (8.34)$$

где $f_c \equiv \omega_c / 2\pi$. Амплитудное значение скорости v_0 в (8.32) не является скоростью Ферми; это просто величина какой-то начальной дрейфовой скорости электрона на поверхности Ферми.

Для свободного электрона в поле 10 кГс получим: $\omega_c = 1,76 \cdot 10^{11}$ рад/сек. Если время релаксации (как для чистой меди) равно $2 \cdot 10^{-14}$ сек при 300°K и $2 \cdot 10^{-9}$ сек при 4°K , то для Си имеем соответственно $\omega_c \tau = 3,5 \cdot 10^{-3}$ и $3,5 \cdot 10^2$. Следовательно, циклотронная орбита при комнатной температуре никогда не может сформироваться, а при гелиевых температурах электрон до столкновения проходит по орбите много витков.

Статическое магнетосопротивление. Важную роль во многих ситуациях играет случай, когда постоянное магнитное поле \mathbf{B} направлено по оси z (т. е. перпендикулярно к плоскости xy).

Тогда для электронов уравнения движения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta v_x &= -e \left(E_x + \frac{B}{c} \delta v_y \right), \\ m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta v_y &= -e \left(E_y - \frac{B}{c} \delta v_x \right), \\ m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta v_z &= -e E_z. \end{aligned} \quad (8.35)$$

Те же уравнения в системе СИ получим, заменив c на 1. В стационарных условиях производная по времени равна нулю, и вместо (8.35) получим:

$$\begin{aligned} \delta v_x &= -\frac{e\tau}{m} E_x - \omega_c \tau \delta v_y; \quad \delta v_y = -\frac{e\tau}{m} E_y + \omega_c \tau \delta v_x; \\ \delta v_z &= -\frac{e\tau}{m} E_z. \end{aligned} \quad (8.36)$$

Решая эту систему уравнений относительно δv_x и δv_y , найдем:

$$\begin{aligned} \delta v_x &= -\frac{e\tau/m}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_x - \omega_c \tau E_y), \\ \delta v_y &= -\frac{e\tau/m}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_y + \omega_c \tau E_x). \end{aligned} \quad (8.37)$$

Плотность тока для электронов описывается соотношением $j = n(-e)\delta v$. Для компонент вектора плотности электрического тока соответственно имеем:

$$\begin{aligned} j_x &= \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} (E_x - \omega_c \tau E_y), \\ j_y &= \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} (\omega_c \tau E_x + E_y), \\ j_z &= \sigma_{zz} E_z = \sigma_0 E_z, \end{aligned} \quad (8.38)$$

где $\sigma_0 \equiv ne^2\tau/m$. Компонента плотности тока по оси z , очевидно, не существенна, если магнитное поле направлено вдоль оси z , но для полноты мы ее выписали в (8.38). Плотность тока можно записать также и в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \frac{\sigma_0}{1 + (\omega_c \tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & -\omega_c \tau & 0 \\ \omega_c \tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_c \tau)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (8.39)$$

Из выражений (8.38) видно, что диагональные элементы тензора проводимости, а именно σ_{xx} и σ_{yy} , характеризующие

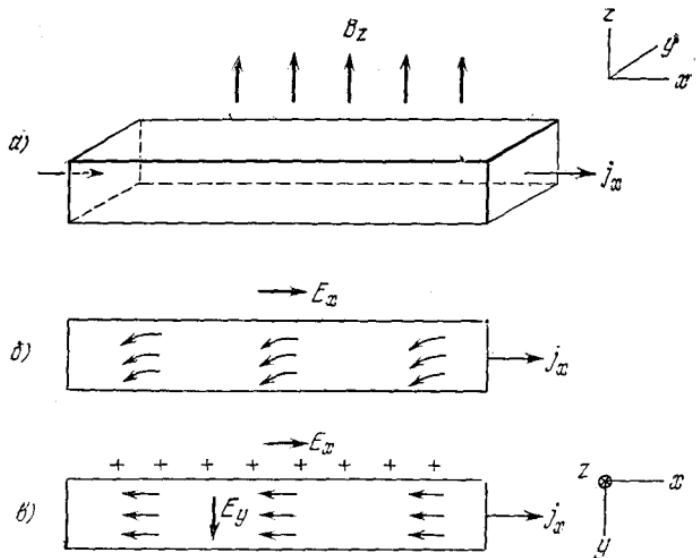


Рис. 8.14. К описанию эффекта Холла. Обычно для описания эффекта Холла используется так называемая стандартная геометрия. а) Образец в форме прямоугольного бруска (параллелепипеда) располагается в магнитном поле, направленном по оси z , так, чтобы одна из плоскостей бруска была перпендикулярна к магнитному полю, а электрическое поле E (направление исходного тока j) совпадало с осью x . Электрическое поле E_x , приложенное к электродам на торцах бруска, вызывает ток с плотностью j_x , текущий вдоль бруска. б) Сечение, перпендикулярное к оси z ; момент, когда дрейфовая скорость только возникла. Схема иллюстрирует тот факт, что при приложении внешнего электрического поля электроны сразу приобретают некую дрейфовую скорость. Отклонение электронов к оси $-y$ вызывается действием магнитного поля. Электроны накапливаются на одной грани бруска (отрицательный заряд), а на противоположной грани «обнажившиеся» положительные ионы приводят к накоплению избыточного (по отношению к нейтральной ситуации) положительного заряда. Этот процесс продолжается до тех пор, пока образующееся поперечное электрическое поле (поле Холла) не скомпенсирует силы, действующие на электроны со стороны магнитного поля. Устанавливается стационарное состояние (при фиксированном внешнем электрическом и магнитном полях). в) То же сечение, что и в случае б; дрейфовая скорость постоянна; уже установлено стационарное состояние.

эффект магнетосопротивления, при уменьшении величины магнитного поля B (или ω_c) монотонно убывают. Недиагональные элементы σ_{xy} и σ_{yx} при увеличении величины магнитного поля B сначала возрастают, а затем убывают. Однако, чтобы определить экспериментально электросопротивление в магнитном поле, следует специально выбирать геометрию опыта (см. задачу 8.4).

Эффект Холла. Рассмотрим образец в виде бруска, помещенный в продольное (вдоль оси бруска) электрическое поле E_x и поперечное (перпендикулярное к оси бруска) магнитное поле B (см. рис. 8.14). Поскольку ток не может «вытекать» из бруска

в направлении оси y , то следует положить $j_y = 0$. Согласно уравнениям (8.38) это возможно, лишь когда поперечное электрическое поле (т. е. компонента E_y) имеет величину

$$(\text{СГС}) \quad E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB\tau}{mc} E_x, \quad (8.40)$$

$$(\text{СИ}) \quad E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB\tau}{m} E_x.$$

Величину этого поперечного поля E_y можно определить, измеряя разность потенциалов на противоположных гранях бруска (перпендикулярных к оси x). Поле E_y называют *полем Холла*, а величину

$$\boxed{R_H = \frac{E_y}{j_x B}} \quad (8.41)$$

называют *коэффициентом (или постоянной) Холла*. Чтобы оценить величину R_H в нашей простой модели, подставим (8.40) в первое из уравнений (8.38); в результате получим:

$$(\text{СГС}) \quad R_H = -\frac{eB\tau E_x / mc}{ne^2 \tau E_x B / m} = -\frac{1}{ne c}; \quad (8.42)$$

$$(\text{СИ}) \quad R_H = -\frac{1}{ne},$$

т. е. R_H для свободных электронов — величина отрицательная, если величину e считать положительной по определению. Чем меньше концентрация носителей, тем больше величина коэффициента Холла. Поэтому измерение R_H дает способ определять концентрацию носителей.

Простой результат (8.42) есть следствие предположения о том, что времена релаксации одинаковы для всех электронов независимо от их скорости. Если же время релаксации зависит от скорости, то в правой части этого выражения для R_H появится численный множитель порядка единицы. Зависимость (8.42) станет несколько сложнее, если вклад в проводимость обусловлен и электронами, и дырками (см. ниже). Вывод соответствующего выражения для R_H предлагается читателю в виде задачи 11.3 (в конце гл. 11). Теория эффекта Холла вновь становится простой в случае сильных магнитных полей¹⁾, когда $\omega_c \tau \gg 1$, где ω_c — частота циклотронного резонанса, τ — время релаксации.

¹⁾ Обзор гальваномагнитных эффектов в сильных полях дан Фосеттом [17].

ТАБЛИЦА 8.3

**Сравнение экспериментальных значений коэффициента
Холла с вычисленными согласно теории свободных электронов**

Металл	Метод	Эксперимен- тальные значения R_H , 10^{-24} ед. СГС	Предполагаемое число носителей на один атом	Вычисленные величины $-1/nec$, 10^{-24} ед. СГС
Li	A	-1,89	1 электрон	-1,48
Na	B	-2,619	1 электрон	-2,603
	A	-2,3		
K	B	-4,946	1 электрон	-4,944
	A	-4,7		
Rb	A	-5,6	1 электрон	-6,04
Cu	A	-0,6	1 электрон	-0,82
Ag	A	-1,0	1 электрон	-1,19
Au	A	-0,8	1 электрон	-1,18
Be	A	+2,7	—	—
Mg	A	-0,92	—	—
Al	B	+1,136	1 дырка	+1,135
	A	-0,43		
In	B	+1,774	1 дырка	+1,780
As	A	+50	—	—
Sb	A	-22	—	—
Bi	A	-6000	—	—

Экспериментальные значения R_H , полученные традиционными методами (A), взяты из данных об измерениях при комнатной температуре (из таблиц Ландольта-Бернштейна [18]); значения, полученные методом спиральных волн (B) при 4 °К, заимствованы из работы Гудмена [19]. Значения концентрации носителей (n) брались из табл. 1.5, за исключением значений для Na, K, Al и In, которые были взяты из работы Гудмена [19].

Чтобы перейти от значений R_H в единицах СГС к значениям в единицах В·см/А·Гс, следует умножить первые на $9 \cdot 10^{11}$, а для перехода к значениям в единицах м³/Кл — соответственно на $9 \cdot 10^{13}$.

Наблюдаемые значения коэффициента Холла для некоторых металлов приведены в табл. 8.3; там же для сравнения приведены значения, вычисленные непосредственно по концентрации носителей заряда. Наиболее точные измерения проведены на чистых образцах при низких температурах в сильных магнитных полях методом «спирального резонанса» (см. задачу 8.7).

Видно, что для одновалентных металлов (натрия и калия) точно измеренные значения коэффициента Холла находятся в превосходном согласии со значениями, вычисленными по (8.42) в предположении, что на каждый атом приходится один валентный электрон. Следует, однако, обратить внимание на данные для трехвалентных металлов (алюминия и индия): экспериментальные значения согласуются с вычисленными в предположении о том, что на атом приходится один положительный электронный заряд (или дырка). В предположении о трех валентных электронах на атом мы получили бы для алюминия и индия значения, по знаку и величине отличные от приведенных. Вопрос о причинах положительных коэффициентов Холла возникает также в случае Ве и As (значения для них также даны в табл. 8.3), поскольку положительный знак коэффициента Холла ассоциируется с движением положительно заряженных носителей тока. На эту проблему обратили внимание уже давно; еще Г. А. Лорентц высказался по этому поводу следующим образом:

«Казалось бы, это свидетельствует о том, что следует представить себе два типа свободных электронов, движение положительных преобладает в одних телах, отрицательных — в других».

Однако невозможно допустить, что в одних металлах свободные носители — позитроны, а в других — электроны. В следующей главе мы узнаем, что теория энергетических зон позволяет описать движение электронов в некоторых обстоятельствах так, как если бы они были наделены положительным зарядом. Орбиты таких электронов называют дырочными орбитами. Мы сможем также объяснить большие значения коэффициента Холла в полуметалах (таких как As, Sb, Bi) и в полупроводниках.

ЗАДАЧИ

8.1. Приближение Томаса — Ферми. В приближении Томаса — Ферми концентрация электронов $n(r)$ связана с электростатическим потенциалом $\varphi(r)$ соотношением

$$n(r) \approx n_0 + \frac{3}{2} n_0 \frac{e\varphi(r)}{\varepsilon_F},$$

где n_0 — концентрация электронов в области, где $\varphi = 0$, ε_F — энергия Ферми.

а) Используя этот результат, показать, что при $x > 0$ электростатический потенциал имеет вид

$$\varphi(x) = \frac{2\pi\sigma}{k_s} e^{-k_s x},$$

где σ — внешняя плотность заряда на плоскости $x = 0$.

б) Найти выражение для k_s через невозмущенную скорость Ферми v_F и невозмущенную плазменную частоту ω_p .

в) Оценить величину k_s для натрия.

8.2. Формула Хагена — Рубенса для коэффициента отражения инфракрасного излучения от поверхности металла. Комплексный показатель преломления $n + i\kappa$ металла при $\omega \ll 1$ можно записать в виде

$$(СГС) \quad \epsilon(\omega) = (n + i\kappa)^2 = 1 + 4\pi\sigma_0/\omega,$$

где σ_0 — проводимость в постоянном электрическом поле.

а) Используя для коэффициента отражения R при нормальном падении выражение

$$(СГС) \quad R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2},$$

показать, что

$$(СГС) \quad R \approx 1 - \left(\frac{2\omega}{\pi\sigma_0} \right)^{1/2}.$$

Это и есть формула Хагена — Рубенса. Предположить, что $\omega \ll \sigma_0$.

Замечание: Рекомендуется ознакомиться с экспериментами на Al, описанными в работе Беннета и др. [20].

8.3. Показатель преломления для рентгеновских лучей. Оценить диэлектрическую проницаемость и показатель преломления металлического натрия для рентгеновских лучей с энергией 10 кэВ. Энергию ионизации электронов считать пренебрежимо малой по сравнению с энергией рентгеновских фотонов, т. е. считать, что в этих экспериментах все (а не только валентные) электроны Na можно рассматривать как свободные. Предположить, что время релаксации τ бесконечно.

8.4. Магнетосопротивление. Поперечное магнетосопротивление твердого тела при стандартной геометрии опыта определяется отношением E_x/j_x (см. рис. 8.14). Показать, что уравнения (8.38) приводят к соотношению $j_x = \sigma_0 E_x$, поскольку в стандартной геометрии $j_y = 0$. Получается, что сопротивление не зависит от магнитного поля, в то время как в экспериментах в общем случае такая зависимость обнаруживается, причем сопротивление обычно растет при увеличении напряженности магнитного поля. Следовательно, в нашей модели имеется дефект, связанный частично с нереальным предположением о том, что все электроны имеют одно и то же время релаксации τ , не зависящее от скорости электронов.

8.5*. Поверхностные плазмоны. Рассмотрим плазму в бесконечном полупространстве в области положительных значений z (т. е. над плоскостью $z = 0$). Решение уравнения Лапласа $\nabla^2\varphi = 0$ в плазме имеет вид

$$\varphi_i(x, z) = A \cos kx \cdot e^{-kz},$$

откуда для компонент электрического поля имеем:

$$E_{zi} = kA \cos kx \cdot e^{-ikz};$$

$$E_{xi} = kA \sin kx \cdot e^{-ikz}.$$

а) Показать, что в вакууме потенциал

$$\varphi_0(x, z) = A \cos kx \cdot e^{kz}$$

для $z < 0$ удовлетворяет граничному условию непрерывности тангенциальной составляющей \mathbf{E} на границе; для того, чтобы это показать, надо найти E_{x0} .

б) Заметим, что $D_i = \epsilon(\omega)E_i$, $D_0 = E_0$. Показать, что граничное условие непрерывности нормальной составляющей вектора \mathbf{D} на границе требует, чтобы было $\epsilon(\omega) = -1$, откуда согласно (8.8) получим:

$$\omega_s^2 = \omega_p^2/2, \quad (8.43)$$

где ω_s — частота поверхностных плазменных колебаний. (Подробнее с этим вопросом можно познакомиться по работам Ричи [21] и Стерна и Феррела [22]; эксперименты по плазменному резонансу на поверхности малых сферических частиц серебра и золота обсуждаются в работе Крейбига и Захариаза [23].)

8.6*. Плазмоны на границе раздела. Рассмотрим плоскую границу при $z = 0$ между металлом 1 при $z > 0$ и металлом 2 при $z < 0$. Для массивного образца металла 1 плазменная частота равна ω_{p1} , для металла 2 равна ω_{p2} . Диэлектрическую проницаемость обоих металлов считаем равной диэлектрической проницаемости заключенного в них свободного электронного газа. Показать, что поверхностные плазмоны на границе $z = 0$ имеют частоту

$$\omega = \left[\frac{1}{2} (\omega_{p1}^2 + \omega_{p2}^2) \right]^{1/2}. \quad (8.44)$$

Такие плазмоны наблюдались на границе Al/Mg; см. работу Кунца [24].

8.7*. Спиральные волны. В чистых металлах при низких температурах обнаруживается необычное распространение электромагнитных волн. Эти так называемые спиральные волны впервые наблюдались Бауэрсом (R. Bowers) и его сотрудниками; они же предложили использовать их для измерения коэффициентов Холла. Пусть постоянное внешнее магнитное поле B_a приложено в направлении оси z . При частотах $\omega \ll 1/\tau$ компоненты дрейфовой скорости определяются выражениями (8.36).

а) Показать, что выражения (8.36) в этом случае можно записать в виде

$$\begin{aligned} E_x &= \rho_0 j_x - R_H B j_y; \\ E_y &= R_H B j_x + \rho_0 j_y, \end{aligned} \quad (8.45)$$

где статическое удельное электросопротивление $\rho_0 = 1/\sigma_0 = m/ne^2\tau$, а коэффициент Холла $R_H = -1/nec$ (в системе единиц СГС). В выражениях (8.45) мы можем приближенно считать $B_a = B$.

б) Пренебрегая токами смещения, показать, что из уравнений Максвелла (для немагнитной среды)

$$(СГС) \quad \text{rot } \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad \text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (8.46)$$

можно, имея в виду, что $\text{rot rot } \mathbf{E} = -\nabla^2 \mathbf{E}$, получить уравнение

$$(СГС) \quad \nabla^2 \mathbf{E} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t}. \quad (8.47)$$

в) Предположим, что \mathbf{E} и \mathbf{j} периодически зависят от z и t , т.е. имеют вид $\exp i(kz - \omega t)$, и в приближении сильного поля будем считать $R_H B_a \gg \rho_0$. Пренебрегая ρ_0 , показать, что уравнения (8.47) имеют решения, если

$$(СГС) \quad \omega = k^2 \frac{|R_H| B_a c^2}{4\pi} = k^2 \frac{B_a c}{4\pi n e}. \quad (8.48)$$

Это не что иное, как дисперсионный закон для спиральных волн, из которого можно (знай n) определять коэффициент Холла,

Глава 9. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ. I

Модель почти свободных электронов	310
Происхождение энергетической щели (311).	
Волновое уравнение для электрона в периодическом потенциальном поле	313
Функции Блоха (320). Импульс электрона в кристалле (321). Схема приведенных зон (322). Периодическая зонная схема (324).	
Приближение решения вблизи границы зоны Бриллюэна	326
Граница зоны Бриллюэна (326). Вблизи границы зоны Бриллюэна (327).	
Число уровней в зоне	329
Металлы и диэлектрики (330).	
Резюме	332
Задачи	333
Литература	778
<i>Приложение, относящееся к данной главе:</i>	
F. Приближение сильной связи для электронов в металлах	732

Настоящая глава и следующая гл. 10 не относятся к числу наиболее легких в данной книге¹⁾, но, несомненно, они самые важные. Здесь мы найдем все важнейшие новые понятия, относящиеся к квантовой теории твердых тел, а именно зоны разрешенных энергий, запрещенные зоны, поверхности Ферми, эффективные массы и дырки. Изложение базируется на основных экспериментах, используемых для нахождения формы *поверхности Ферми*, которая определяется как поверхность постоянной энергии ε_F в k -пространстве.

Модель свободных электронов в металле, изложенная в предыдущих главах, дает нам возможность хорошо объяснить ряд электронных свойств металлов, однако есть и другие электронные свойства твердых тел, для объяснения которых модель свободных электронов оказывается бесполезной. Эта модель не может нам помочь понять, почему одни химические элементы в кристаллическом состоянии оказываются хорошими проводниками, другие — изоляторами или полупроводниками, электрические свойства которых резко зависят от температуры. Различие

¹⁾ Обстоятельное на полупопулярном уровне изложение теории энергетических зон см. в книге Макинтоша [1] и в статье Займана [2].

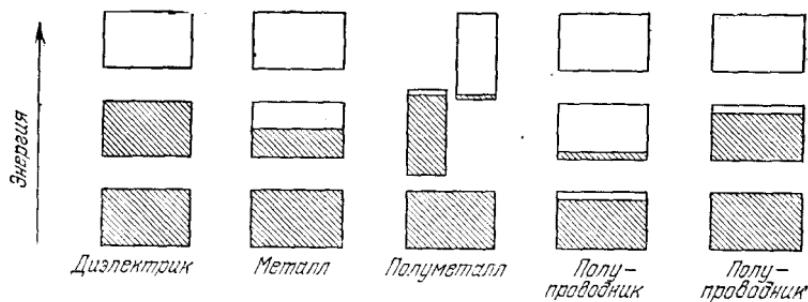


Рис. 9.1. Схема заполнения электронами разрешенных энергетических зон в диэлектрике (изоляторе), металле, полуметалле и двух типах полупроводников. Прямоугольчики вдоль вертикали изображают области разрешенных значений энергии. Штриховкой показаны области, заполненные электронами.

в значениях электросопротивления у нормальных металлов, с одной стороны, и у диэлектриков, с другой, — просто поразительно: при низких температурах сопротивление чистого металла может быть порядка 10^{-10} Ом·см, а сопротивление хорошего изолятора может достигать огромной величины порядка 10^{22} Ом·см. Мак-Миллан (E. M. McMillan) отметил, что наблюдаемый интервал значений сопротивления (10^{82}), по-видимому, является самым широким, поскольку ни одна физическая величина, характеризующая свойства твердых тел, такого разброса значений не имеет.

Любое твердое тело содержит электроны; главным вопросом, относящимся к электрической проводимости, является вопрос о том, как электроны реагируют на приложение внешнего электрического поля. Мы узнаем, что электроны в кристалле распределены по энергетическим полосам (зонам) (см. рис. 9.1), разделенным областями значений энергии, в которых ни одно подобное волне электронное энергетическое состояние (орбиталь) не является разрешенным. Такие области «запрещенных» энергий называют *энергетическими щелями* или *запрещенными зонами*, и, как будет показано, они возникают в результате взаимодействия волн электронов проводимости с ионными остовами кристалла. Кристалл ведет себя как диэлектрик (изолятор), если число электронов проводимости в нем таково, что разрешенные энергетические зоны либо целиком заполнены, либо пусты, поскольку в этом случае электроны не могут перемещаться под действием электрического поля. Кристалл ведет себя как металл, если одна или две зоны заполнены частично, скажем, от 10 до 90%. Кристалл является полупроводником или полуметаллом¹), если одна или две зоны лишь в малой сте-

¹⁾ В полуметалах (таких, как висмут) при абсолютном нуле одна зона почти целиком заполнена, а другая почти пуста, тогда как чистый полупроводник при абсолютном нуле становится изолятором (не проводит тока). См. гл. 11.

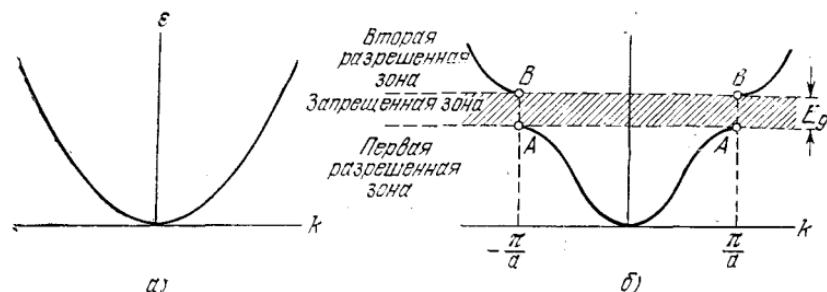


Рис. 9.2. а) График зависимости энергии ε от волнового вектора k для свободных электронов. б) График зависимости энергии от волнового вектора электрона в одноатомной линейной цепочке (одномерной решетке) с расстоянием между атомами (постоянной решетки), равным a . Показана энергетическая щель (запрещенная зона) E_g , обусловленная первым брэгговским отражением при $k = \pm\pi/a$. Другие энергетические щели образуются при $k = \pm n\pi/a$ (здесь n — целые числа, $n > 1$). Аналогичная схема для рентгеновских лучей дана в Приложении А (рис. А.1).

пени заняты электронами или, наоборот, заполнены почти целиком.

Чтобы уяснить различие между диэлектриками (изоляторами) и проводниками, необходимо дополнить модель свободных электронов учетом того обстоятельства, что твердые тела обычно обладают периодической атомной структурой (кристаллической решеткой). Наиболее важное обусловленное этим фактом новое свойство твердого тела есть возможность возникновения энергетической щели. Мы встретимся также и с другими весьма замечательными свойствами электронов в кристаллах. При воздействии на электроны внешних электрического или магнитного полей электроны ведут себя так, как если бы они обладали некоторой эффективной массой m^* , которая может оказаться как больше, так и меньше массы свободного электрона и даже быть отрицательной.

Согласно модели свободных электронов разрешенные значения энергии распределены непрерывно от нуля до бесконечности; энергетический спектр (см. гл. 7) описывается формулой

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (9.1)$$

Если наложить периодические граничные условия, считая блок периодичности кубом со стороной L , то, как и в случае (7.12), имеем для компонент волнового вектора k следующий набор значений:

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (9.2)$$

Волновые функции свободных электронов имеют вид плоских волн:

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}}. \quad (9.3)$$

Это бегущие волны, несущие импульс $p = \hbar k$.

Мы знаем, что характерной особенностью распространения этих волн в кристалле является брэгговское отражение. Брэгговское отражение имеет место для электронных волн в кристаллах; оно приводит к появлению энергетических щелей¹⁾, т. е. возможно появление определенных областей энергии, для которых не существует решений уравнения Шредингера, имеющих волновой характер (см. рис. 9.2). Эти энергетические щели играют решающую роль в вопросе о том, к какому типу твердых тел относится данный кристалл — к диэлектрикам или к металлам (проводникам).

МОДЕЛЬ ПОЧТИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Зонная энергетическая структура кристалла в большинстве случаев может быть описана на основе модели почти свободных электронов, в которой на электроны в разрешенной зоне действует лишь возмущающее слабое поле периодического потенциала ионных остовов. На основе этой модели часто можно объяснить как общие черты зонной структуры, так и тонкие детали формы наблюдаемых поверхностей Ферми. Мы также указем на те случаи, когда зонная трактовка неприменима. Но она качественно позволяет найти ответ почти на все вопросы, касающиеся поведения электронов в металле.

Причины применимости модели в этом случае обсуждаются в гл. 10 в связи с введением понятия псевдопотенциала. В педагогических целях часто описывают другую модель, это известная весьма изящная модель Кронига — Пенни, но она, увы, далека от реальности. (Она описана в гл. 11 второго издания настоящей книги.)

Попытаемся, например, понять физические причины наличия запрещенных зон, рассматривая для начала простую модель кристалла в виде линейной цепочки атомов (одномерной решетки), расположенных на расстоянии a один от другого (a — постоянная решетки). Участок зонной структуры, относящийся к области низких энергий, показан схематически на рис. 9.2 для полностью свободных электронов (рис. 9.2, *а*) и почти свободных (слабо связанных) электронов (рис. 9.2, *б*), для которых имеется энергетическая щель (запрещенная зона) при $k = \pm\pi/a$. Условие Брэгга для электронов имеет вид $(k + G)^2 = k^2$ и описывает дифракцию электронных волн с волновым вектором k ; в одномерном случае условие Брэгга дает следующий набор значений k :

$$k = \pm \frac{1}{2}G = \pm n\pi/a, \quad (9.4)$$

¹⁾ Энергетическая щель для электронов является прямым аналогом области запрещенных частот для рентгеновских лучей (см. Приложение А, рис. А.1).

где $G = \pm 2\pi/a$ — обратная длина (в общем случае — вектор обратной решетки), n — целое число. Первые отражения (и первая энергетическая щель) имеют место при $k = \pm\pi/a$ ($n = 1$); последующие энергетические щели отвечают другим значениям n , соответствующим $n > 1$ в (9.4). Отражение при $k = \pm\pi/a$ получается, когда электронная волна от данного атома линейной цепочки интерфеcирует с волной от атомов, являющихся его ближайшими соседями. Разность фаз между двумя волнами равна как раз $\pm 2\pi$ для этих двух значений k . Интервал значений k между $-\pi/a$ и π/a называется *первой зоной Бриллюэна* (для одномерной моноатомной решетки; см. гл. 2).

При $k = \pm\pi/a$ волновые функции электрона уже не являются бегущими волнами вида $e^{i\pi x/a}$ и $e^{-i\pi x/a}$, как это было в модели свободных электронов. Ниже будет показано, что решения при этих частных значениях k представляют собой совокупности *равного* числа волн, распространяющихся вправо и влево, т. е. являются стоячими волнами. А пока приведем лишь некоторые качественные соображения. Когда условия Брэгга удовлетворяются, можно сказать, что волна, бегущая в одном направлении, испытав брэгговское отражение, распространяется затем в противоположном направлении. Каждое последующее брэгговское отражение вновь обращает направление распространения волны. Единственной независимой от времени картиной, отвечающей такой ситуации, является картина образования стоячих волн. Из бегущих волн $e^{i\pi x/a}$ и $e^{-i\pi x/a}$ мы можем сформировать две различные стоячие волны, а именно:

$$\begin{aligned}\psi(+)&=e^{i\pi x/a}+e^{-i\pi x/a}=2\cos\frac{\pi x}{a}, \\ \psi(-)&=e^{i\pi x/a}-e^{-i\pi x/a}=2i\sin\frac{\pi x}{a}.\end{aligned}\tag{9.5}$$

Стоячие волны состоят из бегущих — правых и левых в равных долях. Индексы (+) и (−) у стоячих волн означают соответственно четную (не изменяющую знака) и нечетную (изменяющую знак) функции при замене x на $-x$. Мы не нормировали функции (9.5).

Происхождение энергетической щели. Две стоячие волны $\psi(+)$ и $\psi(-)$ отвечают группировке электронов в различных по отношению к ионам областях пространства, и, следовательно, эти две волны имеют различные значения потенциальной энергии. Это обстоятельство и является причиной существования энергетической щели. Напомним, что в квантовой механике плотность вероятности $\rho(x)$ нахождения частицы в точке x равна $|\psi(x)|^2$. Для чисто бегущих волн функция $\psi \sim e^{ikx}$ и, следовательно, $\rho = e^{ikx} \cdot e^{-ikx} = 1$, т. е. плотность заряда — постоянная величина. Но для линейной комбинации плоских волн плотность заряда уже не будет постоянной. Рассмотрим, например, стоячую

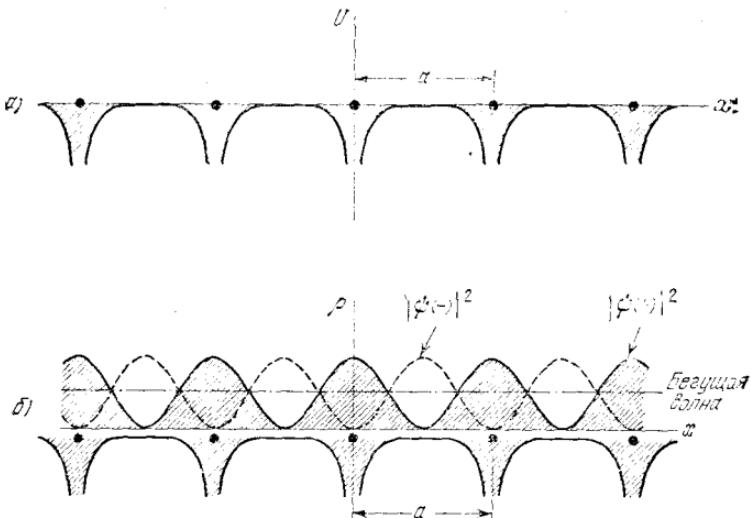


Рис. 9.3. а) Изменение потенциальной энергии электрона проводимости в поле ионных остовов в линейной цепочке. б) Распределение плотности вероятности $\rho \sim |\psi|^2$ для волновых функций $\psi(-)$ и $\psi(+)$ электрона в линейной цепочке; $|\psi(-)|^2 \sim \sin^2(\pi x/a)$, $|\psi(+)|^2 \sim \cos^2(\pi x/a)$. Штрих-пунктирной горизонтальной прямой показана (постоянная) плотность вероятности, соответствующая бегущей волне ($|\psi|^2 \sim \text{const}$). Волновая функция $\psi(+)$ дает пучности плотности электрического заряда в точках, соответствующих центрам (положительных) ионов, понижая тем самым потенциальную энергию относительно уровня ее среднего значения, отвечающего бегущей волне. Волновая функция $\psi(-)$ дает пучности плотности заряда в областях между ионами, сдвигая их от центров ионов и повышая тем самым потенциальную энергию относительно уровня для бегущей волны. Описанная схема — ключ к пониманию происхождения энергетической щели.

волну $\psi(+)$ в (9.5); для плотности ρ в этом случае получим:

$$\rho(+) = |\psi(+)|^2 \sim \cos^2 \frac{\pi x}{a}.$$

Эта функция описывает скопление отрицательного заряда на положительных ионах или вблизи них¹⁾, т. е. в областях $x = 0, a, 2a, \dots$, где потенциальная энергия — наименьшая. На рис. 9.3, а схематически изображен ход изменения электростатической потенциальной энергии электрона проводимости в периодическом поле положительных ионных остовов в моноатомной линейной цепочке. Ионные остовы несут положительный заряд, поскольку цепочка состоит из атомов металла, каждый из которых потерял один или более валентных электронов, которые занимают зоны проводимости. Потенциальная энергия любого электрона в поле положительного иона отрицательна, т. е. соответствует притяжению. На рис. 9.3, б схематически

¹⁾ Начало координат для оси x считаем совпадающим с центром одного из ионов.

изображено распределение электронной плотности в стоячих волнах $\psi(+)$ и $\psi(-)$; для сравнения штрих-пунктирной горизонтальной линией показана электронная плотность для бегущей волны. В стоячей волне $\psi(-)$ для плотности вероятности имеем:

$$\rho(-) = |\psi(-)|^2 \sim \sin^2 \frac{\pi x}{a}.$$

Эта функция описывает такое распределение электронов, при котором они располагаются преимущественно в областях, соответствующих серединам расстояний между ионами, т. е. вне ионных островов. При расчете средней потенциальной энергии для каждого из описанных трех случаев распределения электронной плотности следует ожидать, что в случае $\rho(+)$ средняя потенциальная энергия будет меньше, чем для бегущих волн, в то время как для $\rho(-)$ она соответственно больше. Если средние значения потенциальной энергии для $\rho(+)$ и $\rho(-)$ различаются на величину E_g , то существует энергетическая щель шириной E_g (см. рис. 9.2). Волновая функция $\psi(+)$ (ниже энергетической щели) отвечает на рис. 9.2 точкам *A*, а волновая функция $\psi(-)$ (выше энергетической щели) — точкам *B*.

ВОЛНОВОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНА В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОЛЕ

Выше мы рассмотрели приближенный вид ожидаемого решения уравнения Шредингера в случае, когда волновой вектор отвечает границе зоны Бриллюэна, например такой, как $k = \pi/a$. Теперь рассмотрим детально волновое уравнение и его решение при произвольных значениях k .

Обозначим через $U(x)$ функцию, описывающую потенциальную энергию электрона в линейной цепочке (одномерная решетка с постоянной a). Известно, что потенциальная энергия является инвариантной при трансляции на расстояние, равное постоянной решетки кристалла, т. е.

$$U(x) = U(x + a). \quad (9.6)$$

В гл. 2 мы показали, что любая функция, инвариантная по отношению к операции трансляции кристаллической решетки, может быть представлена рядом Фурье по векторам обратной решетки \mathbf{G} . Запишем ряд Фурье для потенциальной энергии в виде

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx}. \quad (9.7)$$

Значения коэффициентов U_G для истинного потенциала кристалла имеют тенденцию быстро уменьшаться с возрастанием величины G . Для чисто кулоновского потенциала коэффициенты U_G уменьшаются (см. книгу автора [3]) по закону $1/G^2$.

Мы исходим из того, что потенциальная энергия $U(x)$ — вещественная функция, а это значит, что $U(x)$ должна совпадать с комплексно сопряженной функцией $U^*(x)$. Следовательно, и ряды Фурье для $U(x)$ и $U^*(x)$ также должны совпадать:

$$\sum_G U_G e^{iGx} = \sum_G U_G^* e^{-iGx}. \quad (9.8)$$

Здесь мы, естественно, полагаем $(\exp iGx)^* = \exp(-iGx)$. Равенство (9.8) имеет место при условии равенства соответствующих коэффициентов:

$$U_{-G} = U_G^*. \quad (9.9)$$

Это есть требование, которому должно удовлетворять разложение в ряд Фурье функции $U(x)$.

Начало координат мы можем выбрать так, чтобы функция $U(x)$ была четной функцией x и, следовательно, чтобы считать $U(x) = U(-x)$. Это приводит к дополнительному ограничению на коэффициенты U_G . Тогда (9.7) можно переписать в виде

$$U(-x) = \sum_G U_G e^{-iGx}. \quad (9.10)$$

Сопоставляя (9.10) и (9.7), мы увидим, что ряды для $U(x)$ совпадают при условии

$$U_G = U_{-G}. \quad (9.11)$$

Условие (9.11), дополненное требованием вещественности (9.9), приводит к равенству $U_G = U_G^*$. Итак, мы установили, что сами коэффициенты U_G должны быть вещественными, если $U(x)$ — вещественная и при этом четная функция x . Исходя из (9.11), получаем:

$$U(x) = \sum_{G>0} U_G (e^{iGx} + e^{-iGx}) = 2 \sum_{G>0} U_G \cos Gx. \quad (9.12)$$

Для удобства мы положим $U_0 = 0$.

Волновое уравнение для электронов в кристалле имеет обычный вид

$$\mathcal{H}\psi = \varepsilon\psi,$$

где \mathcal{H} — гамильтониан, ε — собственные значения энергии. Решения ψ этого уравнения называют собственными функциями или орбиталями. Запишем это уравнение в развернутой форме с учетом (9.7):

$$\left(\frac{1}{2m} p^2 + U(x) \right) \psi(x) = \left(\frac{1}{2m} p^2 + \sum_G U_G e^{iGx} \right) \psi(x) = \varepsilon \psi(x), \quad (9.13)$$

где мы воспользовались для потенциальной энергии ее представлением в виде ряда Фурье (9.7). Оператор импульса p имеет вид $-i\hbar \frac{d}{dx}$, так что $p^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}$. Уравнение (9.13),

записано в одноэлектронном приближении, в котором волновая функция (орбиталь) $\psi(x)$ описывает движение одного (любого) электрона в потенциальном поле ионных остовов и усредненном потенциальном поле всех остальных электронов.

Волновую функцию $\psi(x)$ можно представить рядом Фурье¹⁾ в виде суммы по всем значениям волнового вектора, разрешенным граничными условиями, а именно в виде

$$\psi(x) = \sum_K C(K) e^{iKx}, \quad (9.14)$$

где K — вещественная величина; K принимает значения $2\pi n/L$; при этих значениях K удовлетворяются граничные условия для цепочки в виде кольца длиной L (здесь n — произвольное целое число, положительное или отрицательное). Мы здесь не предполагаем, что $\psi(x)$ — периодическая функция трансляций на постоянную решетку a . Однако это так, и позднее это выяснится [см. ниже формулу (9.34)].

Докажем теперь очень важный результат теории, согласно которому не все волновые векторы из набора $2\pi n/L$ входят в разложение Фурье (9.14) для произвольного частного решения ψ задачи о периодическом потенциале. Пусть некоторый волновой вектор K_0 относится к числу разрешенных, т. е. известно, что K_0 содержится в разложении частного решения ψ ; тогда можно показать, что другие волновые векторы, содержащиеся в этом разложении, имеют вид $K_0 + G$, где G — произвольный вектор обратной решетки. Мы можем записать волновую функцию ψ , содержащую в разложении Фурье компоненту K_0 , в виде $\psi(K_0)$ или равным образом в виде $\psi(K_0 + G)$, поскольку, если K_0 входит в ряд Фурье, то и $K_0 + G$ входит тоже (как было установлено выше). Волновые векторы $K_0 + G$, пробегающие все значения G , являются весьма ограниченной подсистемой в наборе волновых векторов $2\pi n/L$, что наглядно иллюстрируется схемой на рис. 9.4.

Нашей задачей является определение коэффициентов C в разложении Фурье (9.14); чтобы сделать это, представим сначала волновое уравнение в виде системы линейных алгебраических уравнений для коэффициентов C . Подставим разложение Фурье (9.14) в уравнение (9.13). Для члена кинетической энергии получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m} p^2 \psi(x) &= \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right)^2 \psi(x) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_K K^2 C(K) e^{iKx}; \end{aligned} \quad (9.15a)$$

¹⁾ Такой подход аналогичен примененному в Приложении А (в конце книги) для электромагнитных волн в кристалле. В Приложении F описан другой весьма полезный подход, известный как *приближение сильной связи*, который также приводит к энергетической зонной структуре.

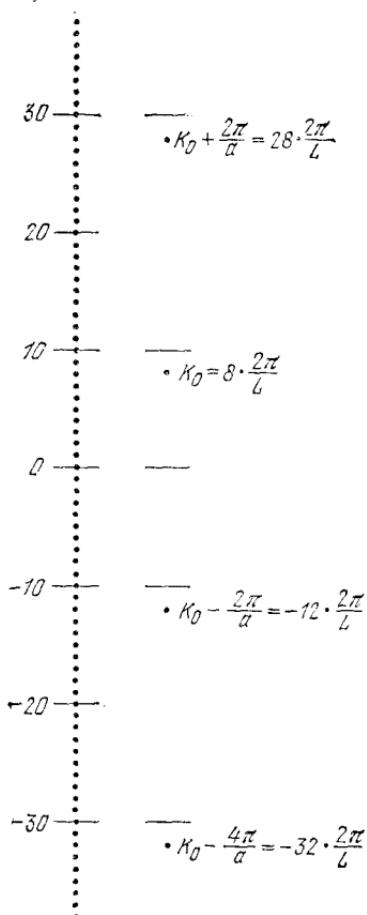


Рис. 9.4. Вертикальный ряд точек слева изображает значения волновых векторов $K = 2\pi n/L$, совместимых с периодическими граничными условиями, налагаемыми на волновую функцию для цепочки в виде кольца длиной L . Набор разрешенных значений в этом случае простирается от $-\infty$ до $+\infty$. Точки в правом столбце изображают несколько первых волновых векторов, которые могут входить в разложение Фурье (9.14) для функции $\Psi(x)$, если в качестве частного случая для длины волнового вектора K_0 взять значение $8 \cdot (2\pi/L)$. При нанесении точек правого столбца мы предположили, что кольцевая цепочка состоит из 20 элементарных ячеек с постоянной решеткой $a = L/20$ и, следовательно, самый короткий вектор обратной решетки имеет длину $2\pi/a = 20 \cdot (2\pi/L)$.

для члена потенциальной энергии имеем:

$$\left(\sum_G U_G e^{iGx} \right) \Psi(x) = \sum_G \sum_K U_G e^{iGx} C(K) e^{iKx}. \quad (9.15b)$$

Теперь волновое уравнение получится в виде суммы (9.15a) и (9.15b):

$$\sum_K \frac{\hbar^2}{2m} K^2 C(K) e^{iKx} + \sum_G \sum_K U_G C(K) e^{i(G+K)x} = \varepsilon \sum_K C(K) e^{iKx}. \quad (9.15c)$$

Это уравнение станет более наглядным, если использовать свойство ортогональности различных фурье-компонент, а именно:

$$\int dx e^{-iK'x} e^{iKx} = \begin{cases} \frac{1}{i(K-K')} [e^{i(K-K')L} - 1] = 0, & \text{если } K' \neq K; \\ L, & \text{если } K' = K. \end{cases} \quad (9.15d)$$

Мы брали K и K' в форме $K = 2\pi n/L$, $K' = 2\pi n'/L$, где n , n' — целые числа, и поэтому естественно, что $\exp[i(K-K')L] = \exp[2\pi i(n-n')] = 1$. Теперь умножим обе стороны (9.15в) на $\exp(-iK'x)$ и проинтегрируем по dx ; в результате получим волновое уравнение в виде

$$\boxed{\frac{\hbar^2}{2m} K'^2 C(K') + \sum_G U_G C(K' - G) = \epsilon C(K'),} \quad (9.16)$$

поскольку согласно (9.15г) остались лишь неисчезающие члены в двойной сумме (9.15в), в которых K удовлетворяют условию $K + G = K'$, или $K = K' - G$.

Уравнение (9.16) является самым важным уравнением зонной теории твердого тела. Его можно переписать в более компактной форме, если заменить произвольный индекс K' на K , что мы можем теперь свободно и проделать, не испытывая каких-либо сомнений. При этом для членов кинетической энергии, отвечающих фурье-компонентам K , введем обозначение

$$\lambda_K = \frac{\hbar^2}{2m} K^2. \quad (9.17)$$

Итак, для уравнения (9.16) получим:

$$\boxed{(\lambda_K - \epsilon) C(K) + \sum_G U_G C(K - G) = 0.} \quad (9.18)$$

Это очень полезная форма волнового уравнения (9.13). Она выглядит несколько необычно¹⁾ только потому, что вместо привычного дифференциального уравнения мы имеем систему алгебраических уравнений. Однако в задачах, где функции потенциальной энергии являются периодическими (а этот случай нас и интересует), с физической и педагогической точек зрения трудно иметь дело с дифференциальным уравнением.

Для нахождения коэффициентов C из системы (9.18) будем считать, что волновые функции имеют вид

$$\Psi_K(x) = \sum_G C(K - G) e^{i(K-G)x}. \quad (9.19)$$

Уравнения (9.18) связывают коэффициенты Фурье $C(K_0)$ компонент плоской волны $\exp[iK_0x]$ какой-либо конкретной орбитали с системой коэффициентов $C(K_0 + G)$ для всех других плоских волн $\exp[i(K_0 + G)x]$, которые входят в ряд Фурье этой орбитали. Не существует жесткого правила, которое указывало бы нам путь классификации для орбиталей $\Psi_K(x)$, т. е. какие

¹⁾ Волновое уравнение в этой форме впервые было получено Бете [4] в его работе по дифракции электронов в кристалле. Мы назовем его основным уравнением.

$K \mp G$ отвечают данному K . Полезно, однако, ввести такой уговор: пользоваться в качестве характеристики тем волновым вектором K_0 компоненты ψ , который лежит внутри первой зоны Бриллюэна данной решетки. В одномерном случае таким волновым вектором будет лежащий в интервале между $-\pi/a$ и π/a . Правило построения зон будет тогда обеспечено тем, что каждая другая компонента $K_0 + G$ будет лежать вне первой зоны. (Индекс нуль в K_0 будет «врёменной опорой» для того, чтобы пометить данный конкретный волновой вектор из рассматриваемого набора.)

Для любого фиксированного K_0 из большого набора значений $2\pi n/L$, допускаемого периодическими граничными условиями для одномерной решетки длиной L , мы всегда можем найти волновую функцию (орбиталь), удовлетворяющую уравнению Шредингера, решая систему уравнений (9.18). Действительно, поскольку это система из бесконечного числа уравнений, то будет существовать бесконечно много различных значений энергии для любого данного K_0 . Наиболее интересными для нас будут решения, отвечающие наименшей энергии.

Все эти соображения станут ясными, если выписать уравнения для конкретной задачи. Обозначим через g наименьший из векторов обратной решетки G и предположим, что выражение для потенциальной энергии содержит лишь один член, т. е. лишь одну компоненту Фурье $U_g = U_{-g}$, которую обозначим через U . Тогда система (9.18) будет содержать следующие три уравнения:

$$(\lambda_{K_0} - \varepsilon) C(K_0) + U [C(K_0 + g) + C(K_0 - g)] = 0, \quad (9.20)$$

$$(\lambda_{K_0+g} - \varepsilon) C(K_0 + g) + U [C(K_0 + 2g) + C(K_0)] = 0, \quad (9.21a)$$

$$(\lambda_{K_0-g} - \varepsilon) C(K_0 - g) + U [C(K_0) + C(K_0 - 2g)] = 0. \quad (9.21b)$$

Легко видеть, что второе и третье уравнения получаются из первого заменой K_0 на $K_0 \pm g$. Заметим, что в данной задаче коэффициенты $C(K_0 + 2g)$ и $C(K_0 - 2g)$ становятся связанными между собой и следует выписать из системы (9.18) еще два уравнения:

$$(\lambda_{K_0+2g} - \varepsilon) C(K_0 + 2g) + U [C(K_0 + 3g) + C(K_0 + g)] = 0, \quad (9.22)$$

$$(\lambda_{K_0-2g} - \varepsilon) C(K_0 - 2g) + U [C(K_0 - g) + C(K_0 - 3g)] = 0. \quad (9.23)$$

Далее мы можем выписать уравнения для $C(K_0 \pm 3g)$, и т. д. до бесконечности. Во всех этих уравнениях энергия ε будет одной и той же, и она-то и подлежит определению, а через λ_{K_0+sg} обозначена величина $\hbar^2(K_0 + sg)^2/2m$, где s — целое число. Мы видим, что система из бесконечного числа уравнений получается даже для задачи, в которой потенциал решетки имеет лишь одну компоненту Фурье g .

Итак, система уравнений (9.18) связывает данный коэффициент Фурье $C(K)$ с бесконечным числом других коэффициентов

Фурье, которые отличаются от K на вектор обратной решетки. Таким образом, мы получаем систему из бесконечного числа независимых уравнений одинаковой формы, вычитая из вектора K последовательно возрастающие векторы обратной решетки, как только выпишем уравнение для данного K . Например, вычитая из K вектор G' , получим:

$$(\lambda_{K-G'} - \varepsilon) C(K-G') + \sum_G U_G C(K-G'-G) = 0. \quad (9.24)$$

К счастью, на практике мы часто приближенно вместо бесконечного числа уравнений можем с успехом ограничиться одним или двумя уравнениями или (что даже более важно) одним или двумя членами в разложении потенциальной энергии (одним-двумя коэффициентами U_G). В этом и состоит объяснение секрета практической полезности развитого здесь метода. Например, в случае двух уравнений детерминант из коэффициентов C будет типа 2×2 , и соответствующее уравнение, полученное приравниванием этого детерминанта нулю, сразу дает два корня — собственные значения энергии ε . Зная эти два корня, легко далее найти решение для отношения двух коэффициентов C .

Приведем теперь одно соображение в пользу предположения о том, что возможны обстоятельства, когда в волновой функции ψ две компоненты оказываются доминирующими.

Полезно переписать (9.18) в иной форме:

$$C(K) = \frac{\sum_G U_G C(K-G)}{\varepsilon - (\hbar^2 K^2 / 2m)}, \quad (9.25)$$

где λ_K мы выписали в явном виде: $\lambda_K = \hbar^2 K^2 / 2m$. Запись (9.25) подчеркивает, что коэффициент $C(K)$ может оказаться большим, если кинетическая энергия $\hbar^2 K^2 / 2m$ плоской волны $\exp(iKx)$ почти равна энергии, соответствующей состоянию, описываемому рассматриваемой волновой функцией $\psi_K(x)$. Ситуация становится особенно интересной, если $C(K)$ велико, но при этом существует другой коэффициент $C(K-G')$, который отвечает плоской волне $\exp[i(K-G')x]$ с почти той же кинетической энергией:

$$\frac{\hbar^2 (K-G')^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \approx \varepsilon. \quad (9.26)$$

Это значит, что может быть велик также и сам коэффициент $C(K-G')$, поскольку новый знаменатель в (9.25) тоже мал, и тогда (9.25) можно переписать, заменив K на $K-G'$, в виде

$$C(K-G') = \frac{\sum_G U_G C(K-G'-G)}{\varepsilon - \hbar^2 (K-G')^2 / 2m}. \quad (9.27)$$

Следовательно, условие того, что в этом сильно смешанном состоянии доминирующий вклад дают компоненты K и $K - G'$, можно записать в виде

$$(K - G')^2 = K^2. \quad (9.28)$$

А это условие точно совпадает со знакомым из гл. 2 условием брэгговского отражения рентгеновских лучей или электронов или нейтронов от плоскостей кристаллической решетки. Благодаря сильному смешиванию мы должны считать, что обе плоские волны $\exp[iKx]$ и $\exp[i(K - G')x]$ являются важными компонентами волновой функции (орбитали) $\Psi_K(x)$.

Функции Блоха. Исходя из основной системы уравнений (9.18), мы можем получить чрезвычайно важный и полезный результат, а именно вид волновых функций (орбиталей) задачи о системе с периодическим потенциалом. Но сначала нам нужно выбрать способ описания каждой конкретной волновой функции (орбитали). Итак, выберем какой-либо волновой вектор из имеющихся в ряде Фурье (9.14) для функции ψ и обозначим его через k . Запишем разложение в виде

$$\Psi_k(x) = \sum_K C(K) e^{iKx}. \quad (9.29)$$

То, что этот выбор не единственен, в данном случае несущественно. Раньше мы брали K_0 , а теперь нам удобно взять k . Из представления (9.19) следует, что

$$\Psi_k(x) = \sum_G C(k - G) e^{i(k-G)x}; \quad (9.30)$$

Эту запись можно преобразовать к виду

$$\Psi_k(x) = \left(\sum_G C(k - G) e^{-iGx} \right) e^{ikx} = e^{ikx} u_k(x), \quad (9.31)$$

где мы ввели функцию

$$u_k(x) \equiv \sum_G C(k - G) e^{-iGx}. \quad (9.32)$$

Поскольку функция $u_k(x)$ есть ряд Фурье по векторам обратной решетки, она инвариантна¹⁾ по отношению к трансляциям T кристаллической решетки, т. е.

$$u_k(x) = u_k(x + T). \quad (9.33)$$

В этом можно убедиться и непосредственно, рассматривая функции $u_k(x + T)$:

$$u_k(x + T) = \sum_G C(k - G) e^{-iG(x+T)} = e^{-iGT} \left[\sum_G C(k - G) e^{-iGx} \right]. \quad (9.33a)$$

¹⁾ Аналогичные соображения мы развивали в гл. 2.

Очевидно, $\exp(-iGT) = 1$, и, следовательно, $u_k(x+T) = u_k(x)$; тем самым периодичность функции $u_k(x)$ можно считать установленной.

В результате (9.31) содержится утверждение, составляющее теорему Блоха. Теорема Блоха утверждает, что *собственные функции волнового уравнения с периодическим потенциалом имеют вид произведения функции плоской волны $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ на функцию $u_k(\mathbf{r})$, которая является периодической функцией в кристаллической решетке:*

$$\boxed{\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}).} \quad (9.34)$$

Индекс \mathbf{k} в $u_k(\mathbf{r})$ указывает, что эта функция зависит от волнового вектора \mathbf{k} . Волновую функцию (орбиталь) в виде (9.34) называют *функцией Блоха*. Решения уравнения Шредингера такого вида состоят из бегущих волн; из таких решений можно составить волновой пакет, который будет представлять электрон, свободно распространяющийся в периодическом потенциальном поле, созданном ионными оставами.

Импульс электрона в кристалле. Выясним смысл вектора \mathbf{k} , которым мы воспользовались в качестве индекса функции Блоха. Он обладает следующими свойствами:

а) При трансляции на вектор \mathbf{T} , равный произвольному вектору кристаллической решетки, т. е. при замене \mathbf{r} на $\mathbf{r} + \mathbf{T}$ в аргументе $\psi_k(\mathbf{r})$, имеем:

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \psi_k(\mathbf{r}), \quad (9.35)$$

поскольку в силу (9.33) $u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = u_k(\mathbf{r})$. Таким образом, величина $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T})$ представляет собой фазовый множитель¹⁾, на который умножается функция Блоха при трансляции аргумента на вектор решетки \mathbf{T} .

б) Если потенциал решетки исчезает (т. е. $U(x)$ обращается в нуль), то уравнение (9.18) принимает вид

$$(\lambda_k - \varepsilon) C(\mathbf{k}) = 0,$$

¹⁾ Можно также сказать, что $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T})$ есть собственное значение оператора трансляции \mathcal{J} , а ψ_k — его собственная функция. В самом деле, если подействовать оператором \mathcal{J} на $\psi_k(x)$, то получим:

$$\mathcal{J}\psi_k(x) = \psi_k(x + T) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \psi_k(x).$$

Отсюда видно, что \mathbf{k} — действительно подходящий индекс для собственных значений оператора \mathcal{J} . Здесь очевидным образом использована теорема Блоха.

т. е. все коэффициенты $C(\mathbf{k} - \mathbf{G})$ обращаются в нуль, за исключением $C(\mathbf{k})$, и, следовательно, функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ становится константой. Тогда волновая функция

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (9.36)$$

имеет точно тот же вид, что и для свободного электрона. (Этот результат кстати показывает, сколь предусмотрительны мы были и сколь «правильно» выбрали \mathbf{k} в качестве индекса состояния. Заметим, однако, что для многих целей, как мы увидим ниже, более удобен иной выбор \mathbf{k} .)

в) Величина \mathbf{k} фигурирует в законах сохранения, действующих в процессах столкновений электронов в кристалле. По этой причине $\hbar\mathbf{k}$ называют *импульсом электрона в кристалле*. Когда электрон, обладающий волновым вектором \mathbf{k} , сталкивается с фононом, имеющим волновой вектор \mathbf{K} , то правило отбора имеет вид

$$\mathbf{k} + \mathbf{K} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}, \quad (9.37)$$

если фонон при столкновении поглощается. Столкновение приводит к рассеянию, при котором электрон из состояния \mathbf{k} переходит в состояние \mathbf{k}' ; вектор \mathbf{G} — произвольный вектор обратной решетки¹⁾.

Схема приведенных зон. Всегда возможно, а часто и удобно, выбрать волновой вектор \mathbf{k} , стоящий в индексе функции Блоха, так, чтобы конец его оказывался лежащим внутри первой зоны Бриллюэна. Процедура приведения произвольного вектора \mathbf{k} к первой зоне Бриллюэна и получила название *схемы приведенных зон*. Если мы имеем функцию Блоха в виде

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}), \quad (9.38)$$

где \mathbf{k}' лежит вне первой зоны Бриллюэна (см. рис. 9.5), то всегда можно подобрать такой вектор обратной решетки \mathbf{G}' , чтобы вектор

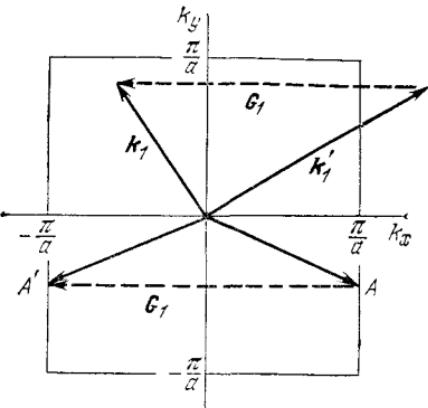
$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{G}' \quad (9.39)$$

¹⁾ Выражение для вероятности столкновения, при котором имеет место переход $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$, содержит в простейшем случае матричный элемент вида

$$\int d^3x \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d^3x u_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}].$$

Произведение $u_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}}$ является периодической функцией в кристаллической решетке и поэтому может быть записано в виде ряда Фурье по векторам обратной решетки \mathbf{G} . Интеграл обращается в нуль для всех значений $\mathbf{k} + \mathbf{K} - \mathbf{k}'$, не равных какому-либо вектору обратной решетки \mathbf{G} , поскольку интеграл по всему пространству от функции $\exp(iQ \cdot r)$ равен нулю для всех $\mathbf{Q} \neq 0$. Наличие \mathbf{G} обеспечивает возможность произвола в выборе \mathbf{k} и \mathbf{k}' , о которой выше шла речь,

Рис. 9.5. Первая зона Бриллюэна для квадратной плоской решетки (постоянная решетки равна a). Волновой вектор \mathbf{k}'_1 можно перенести внутрь первой зоны, образовав вектор $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{G}_1$. Волновой вектор точки A на границе зоны можно добавлением вектора \mathbf{G}_1 перенести в точку A' на противоположной границе той же зоны. Может возникнуть вопрос: можно ли считать обе точки A и A' принадлежащими первой зоне? Ответ: мы считаем их идентичными и рассматриваем как одну точку в зоне.



лежал внутри первой зоны Бриллюэна. Тогда для функции (9.38) получим:

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} (e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (9.40)$$

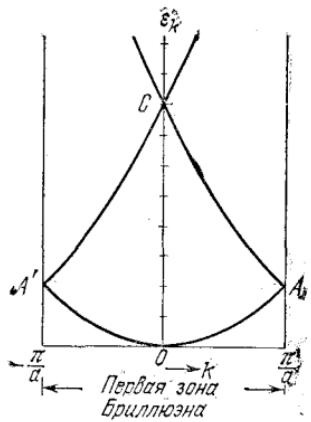
где введено определение

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}). \quad (9.41)$$

Как $\exp(i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r})$, так и $u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ являются периодическими функциями в кристаллической решетке, а, следовательно, и $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ является таковой, поскольку $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ имеет вид функции Блоха. Схемой приведенных зон удобно пользоваться даже в случае свободных электронов (см. рис. 9.6).

Из всех этих соображений следует также, что энергия $\varepsilon_{\mathbf{k}'}$, соответствующая импульсу \mathbf{k}' вне первой зоны Бриллюэна, равна значению энергии $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ для \mathbf{k} внутри первой зоны Бриллюэна,

Рис. 9.6. Зависимость энергии от волнового вектора $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ для свободных электронов, изображенная в схеме приведенной зоны. Такое построение позволяет пояснить общим образом возникновение зонной энергетической структуры кристалла. Ветвь AC представляет собой зеркальное отражение относительно вертикали $k = \pi/a$ отрезка кривой $\varepsilon(k)$ для свободных электронов в интервале положительных значений k от $k = +\pi/a$ до $k = 2\pi/a$. Ветвь $A'C$ — соответствующее отражение относительно вертикали $k = -\pi/a$ отрезка кривой для отрицательных значений k (от $k = -\pi/a$ до $k = -2\pi/a$). Внутрикристаллический потенциал $U(x)$ будет создавать энергетические щели на границах зон Бриллюэна (например, в точках A и A' между первой и второй зонами и в точке C между второй и третьей зонами). При этом ширина разрешенных зон и общие характеристики зонной структуры таковы, что в схеме приведенной зоны о них часто говорят просто как о «зонах свободных электронов».



если \mathbf{k} связано с \mathbf{k}' соотношением (9.39). Отсюда следует, наконец, что решение задачи об энергии электрона в любой разрешенной зоне сводится к задаче нахождения разрешенных значений энергии, соответствующих волновым векторам, лежащим в первой зоне Бриллюэна. Данная *энергетическая зона* есть одна из ветвей $\epsilon_{\mathbf{k}}$ как функции \mathbf{k} (это, разумеется, поверхность в \mathbf{k} -пространстве).

Имея дело со схемой приведенных зон, не следует удивляться тому, что одному и тому же волновому вектору будут отвечать различные значения энергии. Каждое из этих различных значений энергии отвечает одной из зон. Две волновые функции с одним и тем же \mathbf{k} , но соответствующие различным энергиям будут независимыми; каждая из них составлена различным образом из компонент плоских волн $\exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]$. Поскольку коэффициенты $C(\mathbf{k} - \mathbf{G})$ для разных зон различны, следует добавить к C какой-то индекс (скажем, μ), указывающий номер зоны, т. е. писать $C_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{G})$. Тогда функцию Блоха для состояния электрона с вектором \mathbf{k} в зоне μ будем записывать так:

$$\Psi_{\mu, \mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mu, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mu}(\mathbf{k} - \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}.$$

Периодическая зонная схема. Есть задачи, для которых полезно представить себе, что мы периодически повторили зону Бриллюэна во всем \mathbf{k} -пространстве. Для осуществления этой процедуры произведем трансляцию зоны Бриллюэна на вектор обратной решетки. Если мы можем произвести трансляцию энергетической зоны (т. е. энергетической поверхности) из какой-либо зоны Бриллюэна в первую зону Бриллюэна, то, следовательно, и наоборот: мы можем произвести трансляцию энергетической зоны, находящейся в первой зоне Бриллюэна, в любую другую зону Бриллюэна. В такой схеме энергия $\epsilon_{\mathbf{k}}$ есть периодическая функция в обратной решетке:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}. \quad (9.42)$$

Здесь имеется в виду, что $\epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}$ относится к той же энергетической зоне, что и $\epsilon_{\mathbf{k}}$. Результат такого построения известен как *периодическая зонная схема*; она будет особенно полезной в гл. 10, ибо позволит продемонстрировать связность электронных орбит в магнитном поле. Периодические свойства энергии можно легко установить также из основной системы уравнений (9.18).

Рассмотрим, например, энергетическую зону в случае простой кубической решетки в том виде, как она получается в приближении сильной связи (см. Приложение F, формула (F.9)):

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = E_0 - \alpha - 2\gamma (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a), \quad (9.43)$$

где E_0 , α и γ — константы. Вектор обратной решетки в случае простой кубической решетки равен $\mathbf{G} = (2\pi/a)\hat{\mathbf{x}}$; если его прибавить к вектору \mathbf{k} , то в (9.43) изменится лишь вид члена с

$\cos k_x a$:

$$\cos k_x a \rightarrow \cos \left(k_x + \frac{2\pi}{a} \right) a = \cos (k_x a + 2\pi), \quad (9.44)$$

по последнее выражение тождественно равно $\cos k_x a$. Мы видим, что энергия, когда к волновому вектору добавляется вектор обратной решетки, остается неизменной. Таким образом, в периодической зонной схеме энергия есть периодическая функция волнового вектора.

Полезными могут быть все три зонные схемы:

а) *Расширенная зонная схема*, в которой различные энергетические зоны размещены в k -пространстве в различных зонах Бриллюэна.

б) *Схема приведенных зон*, в которой все энергетические зоны размещены в первой зоне Бриллюэна.

в) *Периодическая зонная схема*, в которой каждая энергетическая зона периодически повторяется во всех зонах Бриллюэна.

Эти зонные схемы изображены на рис. 9.7. Периодическая зонная схема иллюстрируется также рисунками 9.8 и 10.5.

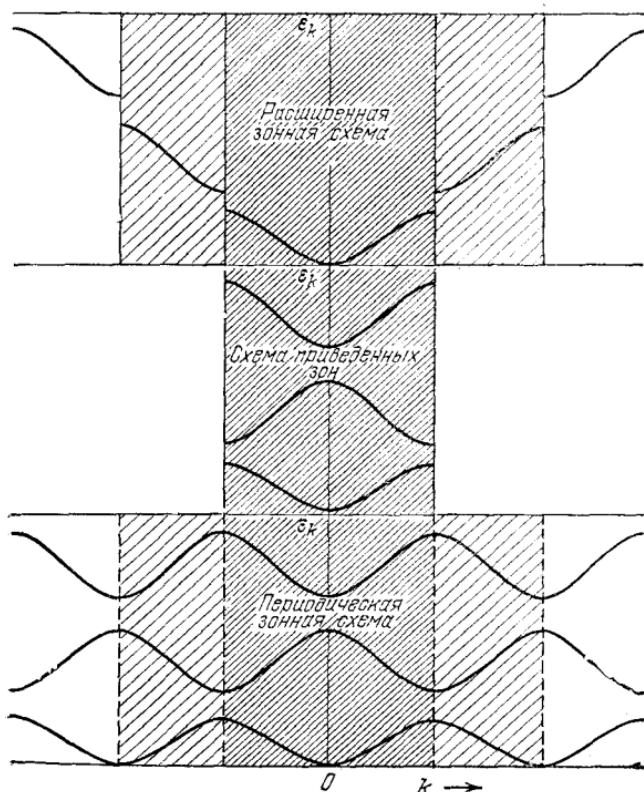


Рис. 9.7. Три первые энергетические зоны для линейной цепочки, изображенные по-разному, чтобы проиллюстрировать различие между схемами зон.

ПРИБЛИЖЕННОЕ РЕШЕНИЕ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Теперь мы достаточно подготовлены, чтобы понять, откуда берутся энергетические щели, эффективные массы, меньшие m , и какова роль дырок как носителей заряда. Предположим, что значения компонент Фурье U_G потенциальной энергии малы по сравнению с кинетической энергией $\hbar^2 k_F^2 / 2m$ свободного электрона на поверхности сферы Ферми. Это предположение позволит нам ограничить рассмотрение случаем простых волновых функций, приближенно описываемых линейной комбинацией двух плоских волн.

Граница зоны Бриллюэна. Сначала рассмотрим волновую функцию в случае, когда волновой вектор «упирается» точно в границу зоны Бриллюэна ${}^{1/2}G_1$, т. е. равен π/a . В этом случае

$$k^2 = ({}^{1/2}G_1)^2; \quad (k - G_1)^2 = ({}^{1/2}G_1 - G_1)^2 = ({}^{1/2}G_1)^2. \quad (9.45)$$

Тогда на границе зоны кинетическая энергия компонент волны $\exp[i k x]$ и $\exp[i(k - G_1)x]$ одинакова:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k - G_1)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2} G_1 \right)^2. \quad (9.46)$$

Если $C({}^{1/2}G_1)$ — важный коэффициент в разложении волновой функции (9.19) на границе зоны Бриллюэна, то коэффициент $C(-{}^{1/2}G_1)$ столь же важен. Этот результат является следствием обсуждения формулы (9.25).

Мы сохраним лишь те уравнения основной системы (9.18), которые содержат коэффициенты $C({}^{1/2}G_1)$ и $C(-{}^{1/2}G_1)$, и пре-небрежем всеми остальными коэффициентами. Тогда одно из сохраняющихся уравнений (9.18) для случая $K = {}^{1/2}G_1$ и $\lambda_1 \equiv \hbar^2 ({}^{1/2}G_1)^2 / 2m$ примет вид:

$$(\lambda_1 - \varepsilon) C({}^{1/2}G_1) - U_1 C(-{}^{1/2}G_1) = 0. \quad (9.47)$$

Здесь через U_1 обозначены U_{G_1} и U_{-G_1} . Этот результат имеет тот же вид, что и уравнение (9.20). При $K = -{}^{1/2}G_1$ получим другое уравнение из системы (9.18):

$$(\lambda_{-1} - \varepsilon) C(-{}^{1/2}G_1) + U_1 C({}^{1/2}G_1) = 0, \quad (9.48)$$

которое имеет вид (9.21б).

Система из этих двух уравнений имеет нетривиальные решения для коэффициентов $C({}^{1/2}G_1)$ и $C(-{}^{1/2}G_1)$ при равном нулю детерминанте системы, т. е. когда энергия ε удовлетворяет уравнению

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - \varepsilon & U_1 \\ U_1 & \lambda_{-1} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (9.49)$$

При $\lambda_1 = \lambda_{-1}$ имеем:

$$(\lambda_1 - \varepsilon)^2 = U_1^2; \quad \varepsilon = \lambda_1 \pm U_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{2} G_1 \right)^2 \pm U_1. \quad (9.50)$$

Уравнение имеет два корня: один — отвечающий меньшей кинетической энергии свободного электрона на U_1 ; второй — больший на U_1 . Таким образом, потенциальная энергия $2U_1 \cos G_1 x$ создает энергетическую щель шириной $2U_1$ как раз на границе зоны Бриллюэна.

Отношение коэффициентов C можно получить либо из (9.47), либо из (9.48):

$$\frac{C(-\frac{1}{2}G_1)}{C(\frac{1}{2}G_1)} = \frac{\varepsilon - \lambda_1}{U_1} = \pm 1, \quad (9.51)$$

где мы использовали результат (9.50). Итак, разложение Фурье для $\psi(x)$ получим (с точностью до нормирующих констант) в двух видах:

$$\psi(x) = \exp\left(i\frac{1}{2}G_1 x\right) \pm \exp\left(-i\frac{1}{2}G_1 x\right). \quad (9.52)$$

Эти функции идентичны функциям (9.5). Одно решение есть волновая функция для нижнего края энергетической щели, другое — для верхнего края. Какое именно решение отвечает меньшей энергии — зависит от знака U_1 в выражении для потенциальной энергии.

Вблизи границы зоны Бриллюэна. Решим теперь задачу для случая, когда волновой вектор близок к границе зоны Бриллюэна $\frac{1}{2}G_1$. Для этого воспользуемся тем же двухкомпонентным приближением, однако волновую функцию запишем в виде

$$\psi(x) = C(k) e^{ikx} + C(k - G_1) e^{i(k-G_1)x}. \quad (9.53)$$

Согласно основной системе уравнений (9.18) будем решать систему следующих двух уравнений:

$$\begin{aligned} (\lambda_k - \varepsilon) C(k) + U_1 C(k - G_1) &= 0, \\ (\lambda_{k-G_1} - \varepsilon) C(k - G_1) + U_1 C(k) &= 0, \end{aligned} \quad (9.54)$$

где опять-таки введено обозначение

$$\lambda_k = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

Эти уравнения имеют нетривиальные решения, если энергия ε удовлетворяет уравнению

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \varepsilon & U_1 \\ U_1 & \lambda_{k-G_1} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (9.55)$$

или

$$\varepsilon^2 - \varepsilon (\lambda_{k-G_1} + \lambda_k) + \lambda_{k-G_1} \lambda_k - U_1^2 = 0. \quad (9.56)$$

Корни этого уравнения:

$$\epsilon = \frac{1}{2} (\lambda_{k-G_1} + \lambda_k) \pm \left[\frac{1}{4} (\lambda_{k-G_1} - \lambda_k)^2 + U_1^2 \right]^{1/2}, \quad (9.57)$$

причем каждый из корней описывает какую-то энергетическую зону. Эти корни, т. е. зависимость энергии от k , приведены на рис. 9.8, а для случая периодической зонной схемы. В расширенной зонной схеме первую энергетическую зону следовало бы изображать лишь в пределах первой зоны Бриллюэна

$$-\frac{1}{2}G_1 \leq k \leq \frac{1}{2}G_1,$$

а вторую энергетическую зону — в пределах второй зоны Бриллюэна, которая соответствует отрезкам k -оси

$$-G_1 \leq k \leq -\frac{1}{2}G_1 \text{ и } \frac{1}{2}G_1 \leq k \leq G_1.$$

Энергию (9.57) удобно представить в виде разложения в ряд по степеням некоторой величины δ , которая равна разности

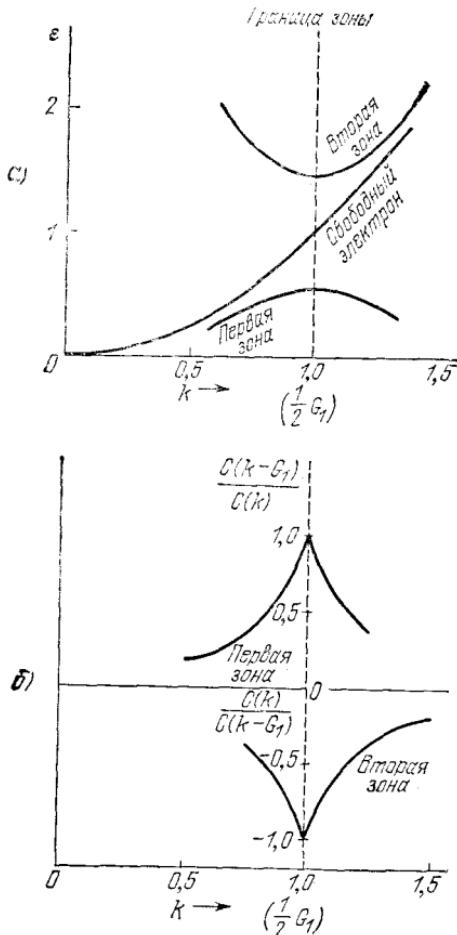


Рис. 9.8. а) Решения уравнения (9.57), изображенные в периодической зонной схеме, в области вблизи границы первой зоны Бриллюэна. Для построения кривых приняты в подходящих единицах значения: $U_1 = -0,45$, $G_1 = 2$, $\hbar^2/m = 1$. Кривая для случая свободного электрона приведена для сравнения. Ширина энергетической щели на границе зоны Бриллюэна равна 0,90. Значение U_1 выбрано умышленно большим, чтобы сделать график более наглядным; при этом, однако, оно настолько велико, что двухкомпонентное приближение уже не является достаточно точным.

б) Зависимость от k отношения коэффициентов $C(k-G_1)$ и $C(k)$ в разложении волновой функции вида (9.53) в случае, когда k близко к границе первой зоны Бриллюэна.

k и $\frac{1}{2}G_1$ и служит мерой близости k к границе зоны Бриллюэна:

$$\delta \equiv \frac{1}{2}G_1 - k; \quad k = \frac{1}{2}G_1 - \delta. \quad (9.58)$$

Тогда (9.57) в области энергий $\hbar^2G_1\delta/2m \ll |U_1|$ можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \varepsilon_k &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G_1^2 + \delta^2 \right) \pm \left(4\lambda_1 \frac{\hbar^2\delta^2}{2m} + U_1^2 \right)^{1/2} \approx \\ &\approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{4} G_1^2 + \delta^2 \right) \pm U_1 \left[1 + 2 \frac{\lambda_1}{U_1^2} \left(\frac{\hbar^2\delta^2}{2m} \right) \right]. \end{aligned} \quad (9.59)$$

Это справедливо лишь для очень малых δ , поскольку разложение основано на предположении, что $\hbar^2G_1^2/2m \gg |U_1|$. Обозначив два корня (9.50) через $\varepsilon_1(+)$ и $\varepsilon_1(-)$, получим из (9.59):

$$\varepsilon_k (+) = \varepsilon_1 (+) + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m} \left(1 + \frac{2\lambda_1}{U_1} \right), \quad (9.60)$$

$$\varepsilon_k (-) = \varepsilon_1 (-) + \frac{\hbar^2\delta^2}{2m} \left(1 - \frac{2\lambda_1}{U_1} \right). \quad (9.61)$$

Такой вид имеют энергии, как корни детерминантного уравнения, в случае, когда волновой вектор близок к границе зоны Бриллюэна $\frac{1}{2}G_1$. Обратим внимание на то, что энергия зависит от квадрата волнового вектора δ . Если U_1 отрицательно, то решение $\varepsilon_k (-)$ соответствует верхнему краю двух энергетических зон, а решение $\varepsilon_k (+)$ — нижнему краю двух энергетических зон; не следует при этом еще забывать о сделанном нами предположении: $\lambda_1 \gg |U_1|$.

ЧИСЛО УРОВНЕЙ В ЗОНЕ

Рассмотрим одномерный (линейный) кристалл с постоянной решетки, равной a ; такой кристалл построен из N элементарных ячеек длиной a . Чтобы подсчитать число возможных состояний, введем периодические граничные условия для волновых функций, а именно, длину блока периодичности будем считать равной длине цепочки. Разрешенные значения волнового вектора электрона в первой зоне Бриллюэна определяются аналогично (9.2):

$$k = 0; \quad \pm \frac{2\pi}{L}; \quad \pm \frac{4\pi}{L}; \quad \dots; \quad \frac{N\pi}{L}. \quad (9.62)$$

Мы ограничили этот ряд значением $k = N\pi/L \equiv \pi/a$, поскольку $k = \pi/a$ служит границей зоны Бриллюэна. Значение $-N\pi/L = -\pi/a$ надо исключить, так как оно не является независимым, будучи кратным вектору обратной решетки π/a . Тогда полное

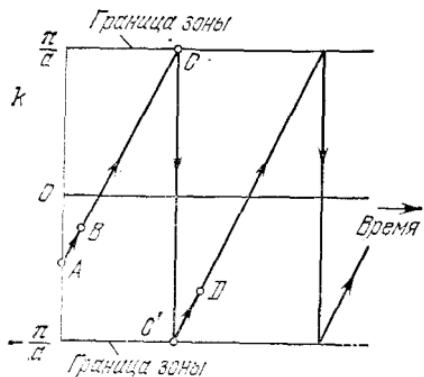


Рис. 9.9. Изменение со временем величины волнового вектора электрона (в k -пространстве) в одномерном кристалле под действием постоянной силы (внешнего электрического поля) и в пренебрежении всеми процессами столкновений. В начальный момент волновой вектор электрона отвечает точке A ; под действием поля электрон ускоряется и его волновой вектор достигает значения, отвечающего точке B , и т. д. и, наконец, доходит до точки C , в которой значение k совпадает с границей зоны. Но точка C в

обратной решетке эквивалентна точке C' на противоположной границе зоны. Далее электрон, двигаясь из точки C' , достигает точки D , затем опять доходит до границы зоны, и процесс повторяется. Имеются некоторые сомнения насчет такой теоретической возможности, т. е. возможности колебаний электрона внутри энергетической зоны, поскольку согласно оценкам Рабиновича и Зака (A. Rabinovitch, J. Zak) существует возможность межзонных переходов под действием электрического поля.

число значений k , задаваемое (9.62), точно равно N — числу элементарных ячеек. Отсюда следует, что *каждая элементарная ячейка в каждой энергетической зоне дает точно одно независимое значение k* . Это утверждение переносится и на случай трех измерений. Если еще учесть, что каждый электрон может независимо иметь одну из двух спиновых ориентаций, то *общее число независимых состояний (орбиталей) в каждой энергетической зоне окажется равным $2N$* .

Если, например, на каждую элементарную ячейку приходится один атом одновалентного элемента, то в энергетической зоне будет занято электронами ровно половина возможных состояний (уровней). Если кристалл состоит из атомов двухвалентного элемента и каждый атом может «отдать» в энергетическую зону два электрона, то эта зона может быть заполнена целиком, т. е. точно все ее уровни будут заняты электронами. Если на элементарную ячейку приходится по два атома и это атомы одновалентного элемента, то энергетическая зона также может быть заполнена целиком.

Металлы и диэлектрики. Если валентные электроны заполняют целиком одну или более верхних разрешенных зон, то кристалл является диэлектриком. В таком кристалле наложение внешнего электрического поля не приводит к появлению электрического тока¹⁾. Если целиком заполненная зона отделена от следующей более высокой зоны энергетической щелью, то нет

¹⁾ Предполагается, что электрическое поле не столь велико, чтобы вызвать разрушение электронной структуры, как, например, при пробое в полупроводнике (эффект Зинера); см. книгу Займана [5].

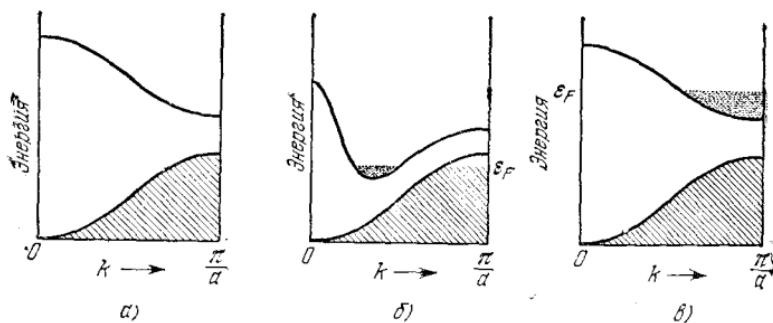


Рис. 9.10. Занятые состояния (заштрихованные области) в различных зонных структурах: *а* — изолятор (диэлектрик); *б* — металл с перекрытием зон; *в* — металл, в котором зоны не перекрывают, но в верхней зоне электроны занимают лишь часть нижних уровней. В случае *б* перекрытие не обязательно имеет место вдоль одного и того же направления в зоне Бриллюэна. Если перекрытие мало и в нем участвует относительно небольшое число состояний, то считают, что это случай полуметалла.

никакого способа непрерывным образом изменить суммарный импульс электронов кристалла. Все разрешенные состояния заняты, и наложение поля ничего не может изменить. Ситуация совсем иная, чем в случае свободных электронов (см. рис. 7.10).

Другой подход к анализу этой ситуации состоит в использовании вводимого в гл. 10 уравнения движения:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}. \quad (9.63)$$

Под действием постоянной силы волновой вектор электрона будет непрерывно увеличиваться с течением времени. Но когда $\mathbf{k}(t)$, возрастаая, достигнет границы зоны, волновой вектор испытает «переброс» (см. рис. 9.9) на противоположную границу. Это движение будет происходить вновь и вновь, но не приведет к какому-либо результирующему ускорению, в чем легко убедиться, если провести усреднение по всем состояниям зоны¹⁾.

Любой кристалл может быть диэлектриком при четном числе валентных электронов в элементарной ячейке кристалла. (Иключение должно быть сделано иногда для сильно связанных электронов внутренних оболочек, которые нельзя описывать на

¹⁾ Из приведенных соображений, казалось бы, следует, что суммарный ток не возникнет и в том случае, если зона заполнена не целиком. Однако это соображение неприменимо, если имеют место интенсивные процессы рассеяния, характерные для реальных твердых тел. Процессы рассеяния возвращают электроны в состояние теплового равновесия до того, как волновой вектор сколько-нибудь заметно увеличится. При равновесии занятых состояний высокой энергии в зоне проводимости металла значительно меньше, чем занятых состояний низкой энергии, и поэтому электропроводность можно вычислять тем же способом, который был применен выше в главах 7 и 8. Поэтому для реальных условий в металлах утверждение о стремлении к нулю суммарного тока не имеет никакого отношения к делу.

основе зонной теории.) Если в кристалле число валентных электронов на элементарную ячейку четное, то необходимо отдельно рассматривать случаи перекрывающихся и неперекрывающихся энергетических зон. Если зоны перекрываются, то вместо одной заполненной зоны, характерной для диэлектрика, мы можем иметь две или более частично заполненных зон, приводящих к тому, что кристалл обнаруживает свойства металла (рис. 9.10).

В щелочных и благородных металлах на элементарную ячейку приходится один валентный электрон; именно поэтому они и являются металлами. Редкоземельные металлы имеют два валентных электрона на элементарную ячейку и могли бы быть диэлектриками, но энергетические зоны у них перекрываются и поэтому они металлы, хотя и не очень хорошие металлы¹⁾. Кристаллы алмаза, кремния и германия имеют по два четырехвалентных атома (т. е. по восемь валентных электронов) на элементарную ячейку. Энергетические зоны в них не перекрываются, и поэтому чистые кристаллы при абсолютном нуле являются диэлектриками.

РЕЗЮМЕ

1. Решения волнового уравнения в случае периодической решетки имеют форму функций Блоха

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}),$$

где $u_k(\mathbf{r})$ — функция, инвариантная по отношению к трансляциям, кратным постоянной кристаллической решетки. Волновые векторы \mathbf{K} , фигурирующие в разложениях в ряды Фурье, например в разложении

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}},$$

имеют все вид $\mathbf{k} + \mathbf{G}$, где \mathbf{G} пробегает все векторы обратной решетки.

2. Имеются такие области значений энергии, для которых решения волнового уравнения в виде функций Блоха не существуют. Эти значения образуют запрещенную область; при этих значениях энергии волновые функции затухают в пространстве, а соответствующие значения \mathbf{K} являются комплексными (как показано на рис. 9.11). Существование диэлектриков, например, обусловлено именно наличием у них запрещенных областей энергии.

3. Энергетические зоны часто могут быть получены приближенно, путем введения для описания поведения электронов одной или двух плоских волн. Например, вблизи границы зоны Бриллюэна $1/2\mathbf{G}$ волновую функцию можно приближенно

¹⁾ Значения электросопротивления приведены в табл. 7.3.

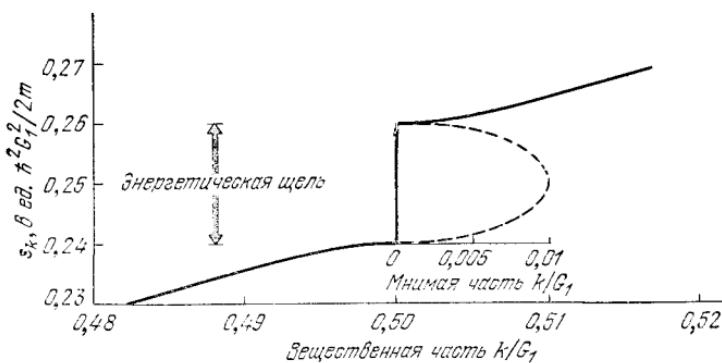


Рис. 9.11. Интервалу энергетической щели отвечают решения волнового уравнения, соответствующие комплексным волновым векторам. На границе первой зоны Бриллюэна вещественная часть волнового вектора равна $\frac{1}{2}G_1$. Мнимая часть показана на рисунке пунктиром в приближении двух плоских волн для случая $U_1 = 0.01 \hbar^2 G_1^2 / 2m$. (R. Cahn.)

записать в виде

$$\psi_k(x) \approx C(k) e^{ikx} + C(k - G) e^{i(k-G)x}.$$

Энергетические зоны можно описывать на основе любой из трех зонных схем: расширенной (по Бриллюэну), приведенной и периодической.

4. Число состояний (орбиталей) в энергетической зоне равно $2N$, где N — число элементарных ячеек в образце.

ЗАДАЧИ

9.1. Квадратная решетка; энергии свободных электронов. а) Показать для простой кубической решетки (в случае двух измерений), что кинетическая энергия свободного электрона в углу первой зоны вдвое больше, чем в середине бокового ребра зоны Бриллюэна.

б) Определить соответствующее различие кинетических энергий в случае трехмерной простой кубической решетки (т. е. для угла зоны и центра грани).

в) Как отразится результат (б) на величине проводимости двухвалентного металла?

9.2. Число состояний. Имеем кристалл в форме куба, структура решетки — простая кубическая, число элементарных ячеек равно N^3 . При помощи аккуратного расчета показать, что число независимых значений волнового вектора k в зоне Бриллюэна равно точно N^3 . Указание: Если одну точку зоны Бриллюэна можно соединить с p другими точками векторами обратной решетки, то все эти $p + 1$ точки можно считать одной.

9.3. Комплексные волновые векторы запрещенной энергетической зоны (энергетической щели). Найти выражение для мнимой части волнового вектора в запрещенной зоне на границе первой зоны Бриллюэна, воспользовавшись приближением, которое привело нас к уравнению (9.49). Представить результат в виде зависимости функции $\text{Im}(k)$ от σ , где σ — энергия, отсчитываемая от центра энергетической щели. Для малых σ и малых $\text{Im}(k)$

результат имеет следующий вид:

$$\frac{\hbar^2}{2m} [\text{Im}(k)]^2 \approx \frac{U_1^2 - \sigma^2}{\hbar^2 G^2 / 2m}.$$

Эта зависимость графически изображена на рис. 9.11. Такая запись важна в теории туннелирования Зинера при описании переходов электронов из одной энергетической зоны в другую при наличии сильного электрического поля (см. книгу Займана [5]). Экспериментальное подтверждение правильности предсказаний, вытекающих из вычисленного выражения для $\text{Im}(k)$, имеется в работе Паркера и Мида [6]; см. также работу Кертинга и др. [7].

9.4. Потенциальная энергия в решетке со структурой алмаза. а) Показать, что в случае структуры алмаза компонента Фурье $U_{\mathbf{G}}$ потенциала кристалла, воспринимаемая электроном, равна нулю при $\mathbf{G} = 2\mathbf{A}$, где \mathbf{A} — базисный вектор обратной решетки, отнесенный к какой-либо подходящей кубической ячейке.

б) Показать, что обычное решение волнового уравнения для электрона в периодической решетке в первом приближении приводит к отсутствию энергетической щели на границе зоны Бриллюэна в виде плоскости, перпендикулярной к вектору \mathbf{A} (причем конец вектора \mathbf{A} лежит на этой плоскости). Показать также, что во втором и более высоких приближениях имеется энергетическая щель.

Глава 10. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ. II

Строение поверхности Ферми	335
Электроны, дырки и открытые орбиты	340
Дырки	343
Эффективная масса электронов в кристалле	349
Физическая интерпретация эффективной массы (350).	
Волновые функции при нулевом волновом векторе	352
Влияние решетки на энергию связи в металлах (354).	
Псевдопотенциалы	358
Экспериментальные методы исследования поверхности Ферми	361
Циклотронный резонанс в металлах (361). Экстремальные орбиты (364). Эффект де Хааза — ван Альфена (366). Пример: поверхность Ферми металлического золота (372).	
Поверхность Ферми в металлах с гранецентрированной кубической структурой	373
Резюме	376
Задачи	377
Литература	778

Приложения, относящиеся к данной главе:

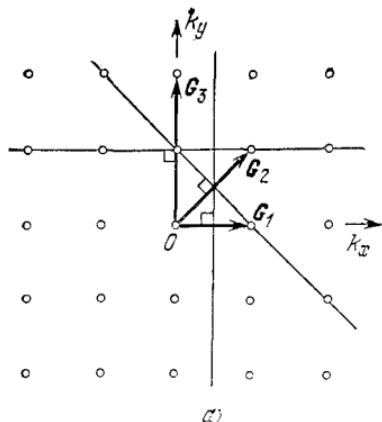
G. Движение частицы в r -пространстве и в k -пространстве при наличии внешних электрического и магнитного полей	737
H. Переходы Мотта	740
I. Векторный потенциал с импульсом поля, калибровочное преобразование и квантование орбит	743

«Интересно установить, какие (электронные) волны особенно подвержены влиянию тех аномалий, которые обусловлены появлением селективных брэгговских отражений. Мы построим обратную решетку кристалла...»

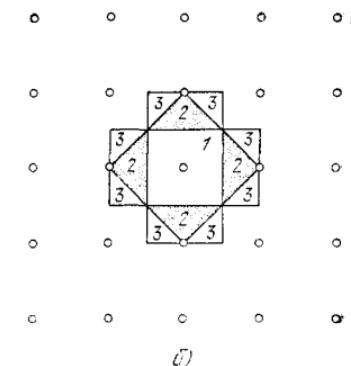
Л. Бриллюэн, 1930 г.

СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ

В случае металлов мы уже встречались с поверхностью Ферми, как поверхностью постоянной энергии ϵ_F в k -пространстве. Поверхность Ферми отделяет незаполненные состояния (орбитали) от заполненных при абсолютном нуле. Большинство электронных свойств металлов определяется именно формой поверхности Ферми, поскольку ток возникает при изменении числа занятых состояний вблизи поверхности Ферми. Форма поверхности



a)



б)

Рис. 10.1. а) Построение в k -пространстве первых трех зон Бриллюэна для случая плоской квадратной решетки. Три наименьших вектора обратной решетки обозначены через \mathbf{G}_1 , \mathbf{G}_2 и \mathbf{G}_3 . Проведены прямые через середины векторов \mathbf{G}_1 , \mathbf{G}_2 , \mathbf{G}_3 перпендикулярно к ним. б) Проводя, кроме указанных в (а), все эквивалентные им по симметрии прямые линии, мы получим области k -пространства, образующие первые три зоны Бриллюэна. Числа 1, 2, 3 написаны на участках, относящихся к соответствующей по номеру зоне. Одновременно эти числа (в порядке возрастания) отвечают векторам \mathbf{G}_1 , \mathbf{G}_2 , \mathbf{G}_3 возрастающей длины, при помощи которых построены внешние границы областей.

Ферми может выглядеть очень сложной, но тем не менее, исходя из сферической поверхности Ферми и пользуясь схемой приведенной зоны, ей можно дать весьма простую интерпретацию.

На рис. 9.6 (стр. 323) приведена зависимость ε от волнового вектора \mathbf{k} для свободных электронов в одномерном случае в схеме приведенных зон. Результаты данного там рассмотрения мы распространим на случай двух измерений (рис. 10.1). Формула Брэгга (2.40), определяющая границы зон, имеет вид

$$2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + \mathbf{G}^2 = 0.$$

Эта формула удовлетворяется значениями \mathbf{k} , оканчивающимися на плоскости, нормальной к вектору \mathbf{G} и проходящей через его середину. Первая зона Бриллюэна плоской квадратной решетки получается как область, заключенная между взаимно перпендикулярными прямыми, проходящими через середины кратчайших векторов обратной решетки \mathbf{G}_1 и еще трех векторов, эквивалентных \mathbf{G}_1 по симметрии; см. рис. 10.1, а).

Таким образом, для построения первой зоны Бриллюэна нужны четыре вектора обратной решетки; если постоянная решетки равна a , то эти четыре вектора суть $\pm(2\pi/a)\hat{\mathbf{k}}_x$ и $\pm(2\pi/a)\hat{\mathbf{k}}_y$.

Вторая зона Бриллюэна строится при помощи вектора \mathbf{G}_2 и еще трех векторов, эквивалентных \mathbf{G}_2 по симметрии; аналогичным путем при помощи вектора \mathbf{G}_3 строится и третья зона. Вто-

рая и третья зоны, состоящие из одинаковых участков, изображены на рис. 10.1, б. Чтобы определить границы той или иной зоны, мы должны рассмотреть несколько неэквивалентных векторов обратной решетки. Например, границы крайнего справа верхнего участка третьей зоны (3_a) образованы перпендикулярами через середины трех векторов \mathbf{G} , а именно $(2\pi/a)\hat{\mathbf{k}}_x$, $(4\pi/a)\hat{\mathbf{k}}_y$, $(2\pi/a)(\hat{\mathbf{k}}_x + \hat{\mathbf{k}}_y)$.

Поверхность Ферми для свободных электронов при некоторой произвольной концентрации электронов изображена на рис. 10.2 (случай плоской квадратной решетки). Тот факт, что части поверхности Ферми, относящиеся даже к одной и той же зоне (например, второй), оказываются отдаленными одна от другой, представляется несколько неудобным. Это можно поправить, перейдя к схеме приведенной зоны, описанной выше в связи с обсуждением выражений (9.38)–(9.41). Мысленно вырежем из рис. 10.2 треугольник, помеченный цифрой 2_a , и передвинем его налево на вектор обратной решетки, в данном случае на вектор $\mathbf{G} = -(2\pi/a)\hat{\mathbf{k}}_x$; тогда он окажется внутри первой зоны Бриллюэна (см. рис. 10.3). Если сдвинуть подобным же образом в другие части первой зоны Бриллюэна на соответствующие векторы обратной решетки остальные треугольники, т. е. 2_b , 2_c , 2_d , то в схеме приведенной зоны вторая зона окажется внутри первой. Части поверхности Ферми из второй зоны теперь соединятся, как показано на рис. 10.4. Переместив третью зону внутрь того же квадрата, мы придем к тому, что части поверхности Ферми из третьей зоны (заштрихованные участки) еще будут выглядеть разъединенными. Если взглянуть на эту картину с точки зрения периодической зонной схемы (рис. 10.5), поверхность Ферми образует розетку (или решетку розеток).

Как перейти от поверхности Ферми для свободных электронов к поверхности Ферми для почти свободных электронов? Мы без особого труда можем приближенно строить эти поверхности, используя следующие четыре факта:

а) Взаимодействие электрона с периодическим потенциалом кристалла приводит к появлению энергетических щелей на зонных границах.

б) Почти всегда поверхность Ферми будет пересекать границы зоны перпендикулярно.

в) Внутрикристаллический потенциал будет особенно сказываться в «острых углах» поверхности Ферми.

г) Полный объем, охватываемый поверхностью Ферми, зависит только от концентрации электронов и не зависит от деталей их взаимодействия с решеткой.

Мы не можем делать (без детальных расчетов) каких-либо количественных утверждений, но можно ожидать качественно, что части поверхности Ферми, относящиеся ко второй и третьей

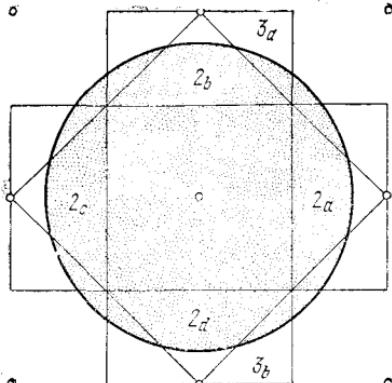


Рис. 10.2. Зоны Бриллюэна для плоской квадратной решетки (двумерный случай). Окружность описывает поверхность постоянной энергии (в двумерном случае) для свободных электронов. Для какого-то частного значения концентрации электронов эта окружность будет поверхностью Ферми. Вся площадь заштрихованной области в \mathbf{k} -пространстве зависит только от концентрации электронов и не зависит от взаимодействия электронов с решеткой. Форма поверхности Ферми зависит от взаимодействия с решеткой и, разумеется, не будет иметь форму окружности (в двумерном случае) для реальной решетки. Цифры (с буквами) внутри треугольников указывают номера зон Бриллюэна (второй и третьей) и использованы на рис. 10.3 для описания этих зон.

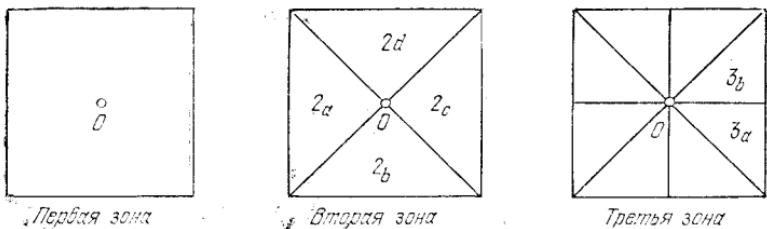


Рис. 10.3. Изображение первой, второй и третьей зон Бриллюэна или разрешенных энергетических зон в схеме приведенной зоны. Участки второй зоны на рис. 10.2, помеченные теми же цифрами, формируют совместно квадрат при использовании подходящих векторов обратной решетки. Для каждого «кусочка» зоны требуется «свой» вектор \mathbf{G} .

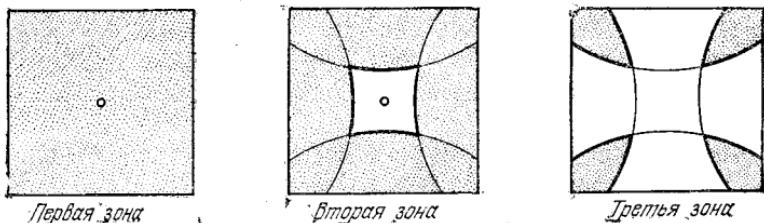


Рис. 10.4. Поверхность Ферми для свободных электронов, показанная на рис. 10.2 в схеме приведенной зоны. Заштрихованные участки изображают занятые электронами состояния. Отдельные части поверхности Ферми попадают также во вторую, третью и четвертую зоны (четвертая зона не показана). Первая зона показана занятой полностью.

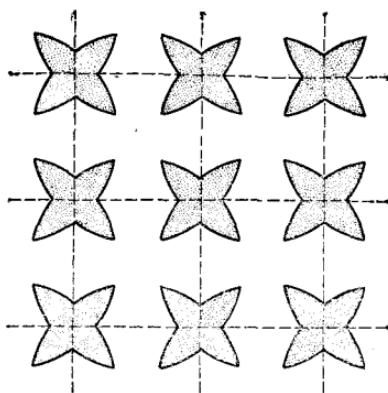


Рис. 10.5. Поверхность Ферми в третьей зоне Бриллюэна в периодической зонной схеме. Решетка розеток построена путем повторения третьей зоны, показанной на рис. 10.4 для приведенной зонной схемы.

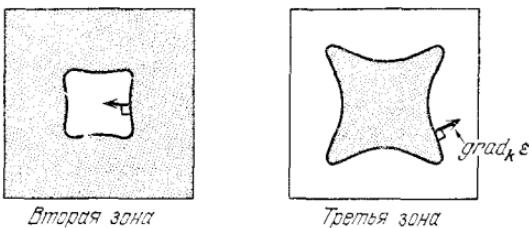


Рис. 10.6. Качественная наглядная иллюстрация влияния слабого периодического внутриструктурального потенциала на поверхность Ферми, показанную на рис. 10.4. В одной из точек поверхности Ферми изображен вектор $\text{grad}_k \varepsilon$. Во второй зоне энергия возрастает в направлении уменьшения k (внутрь фигуры), в третьей зоне — в направлении больших k (наружу). Затененная область отвечает состояниям, занятым электронами, и соответствует энергиям меньшим, чем для незатененных областей. Далее выяснится, что поверхность Ферми, отвечающая третьей зоне, характерна именно для электронов, тогда как результат для второй зоны характерен для дырок.

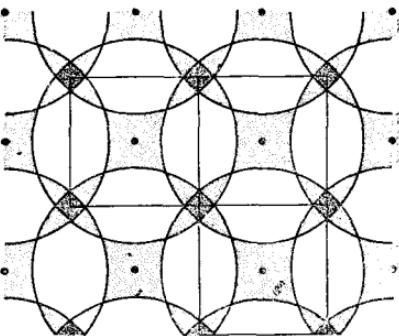


Рис. 10.7. Построение Харрисона поверхности Ферми для свободных электронов во второй, третьей и четвертой зонах Бриллюэна в случае квадратной решетки. Поверхность Ферми не пересекается с первой зоной Бриллюэна, которая, следовательно, заполнена электронами. Чем плотнее штриховка, тем выше номер зоны.

зонам Бриллюэна (см. рис. 10.4), под влиянием слабого внутриструктурального поля испытывают изменения, характер которых можно усмотреть из рис. 10.6.

Приближенное построение поверхностей Ферми, исходя из поверхности для свободных электронов, весьма полезно. Построение поверхности Ферми для свободных электронов особенно легко выполнить, пользуясь процедурой, предложенной Харрисоном (рис. 10.7). Сначала определяются точки обратной решетки, затем радиус сферы для свободных электронов, который

соответствует данной концентрации электронов. Этим радиусом мы проводим окружности с центрами в точках обратной решетки. Каждая точка \mathbf{k} -пространства, которая лежит внутри по крайней мере одной из сфер, соответствует занятому состоянию в первой зоне Бриллюэна. Точки, лежащие по меньшей мере в двух сферах, соответствуют занятым состояниям во второй зоне; аналогично для точек, лежащих в трех и более сферах.

ЭЛЕКТРОНЫ, ДЫРКИ И ОТКРЫТЫЕ ОРБИТЫ

Теперь выведем уравнение движения электрона в кристалле. Сначала рассмотрим движение волнового пакета в одномерном кристалле при наличии внешнего электрического поля. Предположим, что волновой пакет состоит из волновых функций одной энергетической зоны с волновыми векторами, близкими к некоторому вектору \mathbf{k} . Как и в волновой оптике, в данном случае общее выражение для групповой скорости имеет вид $v_g = d\omega/dk$. Частота, связанная с волновой функцией, отвечающей энергии ϵ , равна $\omega = \epsilon/\hbar$, и поэтому

$$v_g = \hbar^{-1} \frac{d\epsilon}{dk}. \quad (10.1)$$

Влияние кристалла на движение электрона целиком заключено в дисперсионном законе $\epsilon(\mathbf{k})$. Работа $\delta\epsilon$, совершаемая полем E над электроном за время δt ,

$$\delta\epsilon = -eE v_g \delta t. \quad (10.2)$$

Заметим, что

$$\delta\epsilon = \frac{d\epsilon}{dk} \delta k = \hbar v_g \delta k; \quad (10.3)$$

здесь использовано определение (10.1). Сравнивая (10.2) с (10.3), получим:

$$\delta k = -\frac{eE}{\hbar} \delta t; \quad (10.4)$$

следовательно, $\hbar(dk/dt) = -eE$.

Введем для внешней силы обозначение \mathbf{F} ; уравнение движения запишется в виде

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}.$$

(10.5)

Это очень важный результат: в кристалле $\hbar(dk/dt)$ равно внешней силе, действующей на электрон. В свободном пространстве сила равна $d(mv)/dt$. Второй закон движения Ньютона здесь вовсе не нарушается: на электрон в кристалле действуют силы как со стороны кристаллической решетки, так и со стороны внешних источников. Если мы предпочтем выразить результирующее движение электрона только в терминах внешних

сил; то не удивительно, если уравнение движения не будет иметь простого вида $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$. Может быть более удивительно то, что из подхода, опирающегося лишь на понятие внешних сил, вообще возможно получить что-то полезное.

Мы будем считать, что рассмотрение, в ходе которого мы получили соотношения (10.1)–(10.5), применимо также и к силе Лорентца, действующей на электрон, движущийся в магнитном поле. Трудоемкие расчеты подтвердили это предположение при обычных условиях, когда магнитное поле не настолько велико, чтобы разрушить энергетическую зонную структуру. Итак, уравнение движения электрона с групповой скоростью \mathbf{v} в постоянном магнитном поле \mathbf{B} запишется в виде

$$\begin{aligned} \text{(СГС)} \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= -\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \\ \text{(СИ)} \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= -ev \times \mathbf{B}, \end{aligned} \quad (10.6)$$

где в правой части стоит сила Лорентца, действующая на электрон. Если вспомнить, что групповая скорость $\mathbf{v} = \hbar^{-1} \operatorname{grad}_k \epsilon$, т. е. \mathbf{v} есть быстрота изменения волнового вектора, то

$$\begin{aligned} \text{(СГС)} \quad \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= -\frac{e}{\hbar^2 c} \nabla_k \epsilon \times \mathbf{B}, \\ \text{(СИ)} \quad \frac{d\mathbf{k}}{dt} &= -\frac{e}{\hbar^2} \nabla_k \epsilon \times \mathbf{B}, \end{aligned} \quad (10.7)$$

где теперь и правая, и левая части уравнений выписаны для координат электрона в \mathbf{k} -пространстве.

Мы видим из векторного произведения в (10.7), что в магнитном поле электрон в \mathbf{k} -пространстве движется в направлении, перпендикулярном к направлению градиента энергии ϵ , т. е. электрон движется по поверхности постоянной энергии. Величина проекции k_B вектора \mathbf{k} на направление вектора \mathbf{B} произвольна, но сохраняет свою величину при движении. Эта компонента — та же, что и исходная компонента импульса электрона в кристалле. Движение в \mathbf{k} -пространстве происходит на плоскости, перпендикулярной к направлению \mathbf{B} , и орбита электрона определяется пересечением этой плоскости с поверхностью постоянной энергии.

Три типа орбит¹⁾ в магнитном поле изображены на рис. 10.8. Замкнутые орбиты на рис. 10.8, *a* и *б*, проходятся в противоположных направлениях. Поскольку частицы противоположного

¹⁾ Здесь в тексте и в случае, изображенном на рис. 10.8, мы рассматриваем движение электрона, находящегося на поверхности Ферми, но точно тем же путем мы могли бы рассматривать движение электрона, находящегося на любой поверхности постоянной энергии. Большинство экспериментальных ситуаций анализируют во всех деталях, исходя лишь из свойств орбит электронов на поверхности Ферми, поскольку в экспериментах устанавливаются только изменения занятости состояний электронами (в \mathbf{k} -пространстве), а эти изменения происходят легче всего именно на поверхности Ферми.

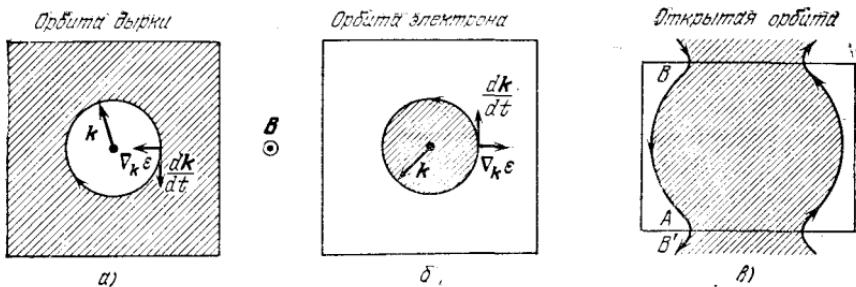


Рис. 10.8. Изменение волнового вектора электрона, лежащего на поверхности Ферми, при движении под действием магнитного поля. Схемы *а* и *б* для поверхности Ферми топологически эквивалентны показанным на рис. 10.6. Поле *В* направлено перпендикулярно к плоскости рисунка вверх. В случае *а* волновой вектор движется по орбите по часовой стрелке, в случае *б* — против часовой стрелки. Направление движения в случае *б* такое, какого можно ожидать для свободного электрона с зарядом $-e$. Из-за малых значений k энергии малы, и поэтому заполненные электронами состояния лежат внутри поверхности Ферми. Орбиты типа *б* будем называть *электроноподобными*. Поскольку характер движения в магнитном поле в случае *а* обратный по отношению к случаю *б*, то орбиты в случае *а* естественно назвать *дыркоподобными*. Дырки движутся как частицы с положительным электрическим зарядом $+e$. Случай *в* для прямоугольной зоны иллюстрирует движение по так называемой *открытой орбите*. Это случай, топологически промежуточный между орбитой электрона и орбитой дырки. Для наглядности открытая орбита показана в периодической зонной схеме.

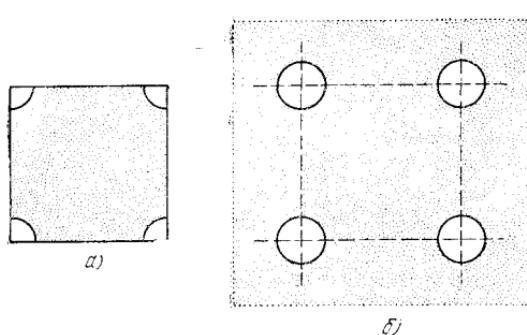


Рис. 10.9. *а*) Области вакантных состояний в углах почти заполненной зоны, изображенные в приведенной зонной схеме. *б*) В периодической зонной схеме различные участки поверхности Ферми оказываются связанными. Каждый кружок образует дыркоподобную орбиту. Различные кружки полностью эквивалентны один другому; одинакова и плотность состояний. (Орбиты не обязательно должны быть точно круговыми; в случае решетки, к которой относится данная схема, требуется лишь, чтобы расположение орбит обладало симметрией четвертого порядка.)

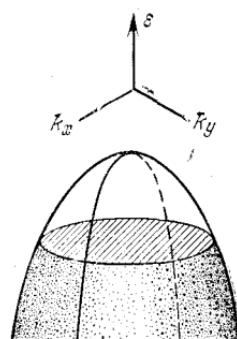


Рис. 10.10. Свободные состояния вблизи вершины заполненной зоны в двумерном кристалле. Этот рисунок эквивалентен рис. 10.8, *а*.

знака в магнитном поле врачаются в противоположных направлениях, естественно говорить об одной из орбит как характерной для электрона (*электроноподобная орбита*), а о другой — как характерной для дырки (*дыркоподобная орбита*). По орбитам, характерным для дырок, электроны движутся в магнитном поле так, как если бы они обладали положительным зарядом. Поэтому дырки приводят к положительным значениям коэффициента Холла. Этот вывод решает проблему, обсуждавшуюся в гл. 8. В случае, изображенном на рис. 10.8, *в*, орбита не замкнута. Частица, достигнув точки *A* на границе зоны, автоматически оказывается в точке *B* (перебрасывается) на противоположной границе. Точка *B* эквивалентна точке *B'*, поскольку расстояние между точками *B* и *B'* составляет как раз вектор обратной решетки. Такая орбита называется *открытой орбитой*. Открытые орбиты играют важную роль в явлении магнетосопротивления (см. книгу Киттеля [1]). Вакантные состояния (орбитали) вблизи вершины зоны, в остальной части заполненной, приводят к появлению орбит, характерных для дырок, как показано на рис. 10.9 и 10.10.

ДЫРКИ

Существование дырок — одна из наиболее интересных особенностей зонной теории твердых тел. Эта особенность не только интересна, но и практически важна, потому что действие транзисторов непосредственно связано с существованием в полупроводниковых кристаллах электронов и дырок.

Незанятые электронами (вакантные) состояния в разрешенной зоне обычно называют дырочными состояниями (дырочными орбиталями). Наиболее нагляден случай, когда вблизи потолка разрешенной энергетической зоны имеется одно вакантное состояние (а все остальные заняты); такая ситуация возникает чаще в полупроводниках, чем в металлах. Понятие *дырочной орбиты* также относится к числу хорошо определенных, даже если в зоне число вакантных состояний (орбиталей) превышает число занятых, хотя топологическая природа той или иной конкретной орбиты может зависеть от направления внешнего магнитного поля. Свойства самих дырок устанавливаются из более сложных соображений.

Эксперименты по циклотронному резонансу в полупроводниках при использовании циркулярно поляризованного электромагнитного излучения позволили установить (см. гл. 11), что дырки и электроны врачаются в магнитном поле в противоположных направлениях, как и следовало ожидать для зарядов противоположного знака. Кроме того, было установлено, что при одном направлении круговой поляризации электромагнитные волны поглощаются электронами, а при обратном — дырками.

Рассмотрим перемещение дырки во внешнем электрическом поле, используя схему, приведенную на рис. 10.11. В исходном состоянии зона заполнена целиком, за исключением одного состояния в вершине зоны, которое обозначено буквой F . Затем в положительном направлении оси x наложено электрическое поле E_x .

Уравнение, описывающее движение электронов в зоне, имеет обычный вид

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = -eE_x \quad (10.8)$$

и утверждает, что у каждого электрона x -компоненты волнового вектора k_x изменит свою величину в один и тот же момент времени. Из схемы на рис. 10.11 видно, что приращение Δk_x будет отрицательным. Вакантное состояние, первоначально находившееся в точке F , сначала сместится на уровень E , а затем на уровень D . Это значит, что при перемещении электронов дырка будет перемещаться в направлении $-k_x$.

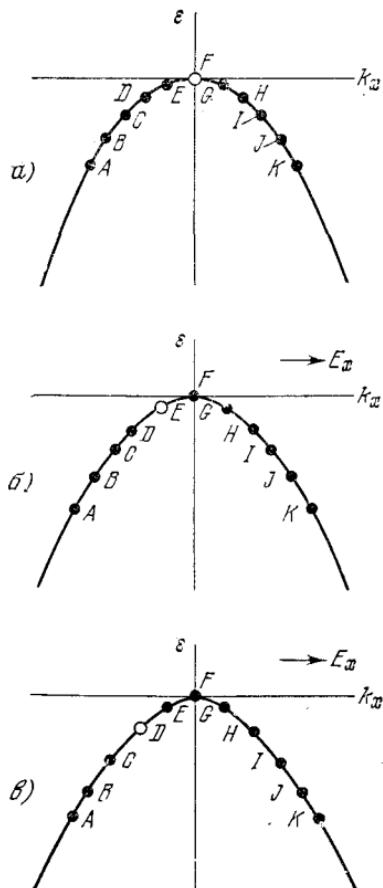


Рис. 10.11. а) В момент $t = 0$ все состояния заняты, за исключением F в вершине зоны. В точке F скорость v_x равна нулю, поскольку $d\varepsilon/dk_x = 0$. б) Электрическое поле E_x приложено вдоль положительного направления оси x . Сила, действующая на электрон со стороны поля, приложена в направлении $-k_x$, и электроны последовательно перемещаются по кривой, сдвигая дырку в положение E . в) Дальнейшее перемещение электронов в \mathbf{k} -пространстве сдвигает дырку еще дальше, в D .

Суммарный волновой вектор электронов в заполненной энергетической зоне равен нулю:

$$\sum \mathbf{k} = 0. \quad (10.9)$$

Этот результат следует из геометрической симметрии зоны Бриллюэна. Каждому из основных типов решетки (см. гл. 1) свойственна инвариантность при операции инверсии: $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ относительно любой точки решетки. Из геометрического определения этой операции следует, что и зоны Бриллюэна для каждой такой решетки обладают инверсионной симметрией. Итак, если в энергетической зоне заполняются все пары состояний \mathbf{k} , то неизбежно заполняются и все пары $-\mathbf{k}$ и, следовательно, полный волновой вектор равен нулю.

Даже для заполненной зоны каждый электрон изменяет свою величину \mathbf{k} с быстротой, определяемой, как было установлено выше, уравнением $\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}$. Электроны, достигшие границы зоны, не блокируются границей, а «перебрасываются» на противоположную границу, чтобы «начать жизнь снова» (см. рис. 9.9). (Мы можем описать движение электрона также в периодической зонной схеме, где электроны непрерывно «поднимаются» к большим значениям \mathbf{k} в одной энергетической зоне.)

Если зона заполнена целиком, за исключением одного состояния, скажем в точке E (см. рис. 10.11, б), говорят, что состояние E является дыркой. *Физические свойства дырки вытекают из факта заполненности электронами всех остальных состояний зоны.* Это утверждение есть ключ к пониманию понятия дырки. Прежде всего используем это утверждение для введения волнового вектора дырки. Если электрон удален из состояния, характеризуемого волновым вектором \mathbf{k}_e , то полный волновой вектор системы станет равным $-\mathbf{k}_e$, и, следовательно, дырке¹⁾ следует присвоить волновой вектор

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e. \quad (10.10)$$

Это несколько удивительно: ведь электрон удаляется из состояния \mathbf{k}_e , а образовавшуюся дырку считают локализованной именно в состоянии \mathbf{k}_e , как мы и изображали на схеме рис. 10.11. Однако истинный волновой вектор дырки равен $-\mathbf{k}_e$, который соответствует точке G , когда дырка — в точке E . Именно такой волновой вектор $-\mathbf{k}_e$ фигурирует в правилах отбора, где участвует поглощение фотонов (рис. 10.12).

¹⁾ Было бы ошибкой для нахождения волнового вектора системы «заполненная зона и дырка» сложить $-\mathbf{k}_e$ для дырки и $-\mathbf{k}_e$ для электронов заполненной зоны и получить $-2\mathbf{k}_e$. Введение понятия дырки дает удобное описание энергетической зоны без одного электрона и приводит к альтернативе: либо мы говорим о дырке с волновым вектором $-\mathbf{k}_e$, либо об энергетической зоне (без одного электрона) с полным волновым вектором $-\mathbf{k}_e$.

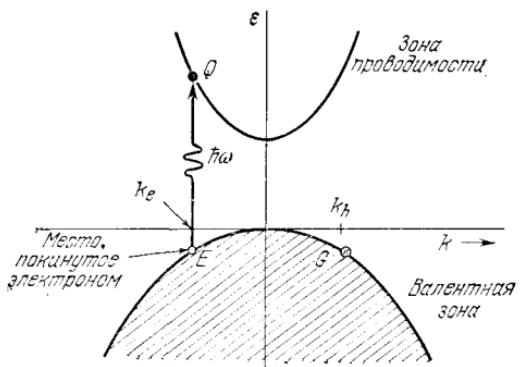


Рис. 10.12. После поглощения фотона (с энергией $\hbar\omega$ и пренебрежимо малым волновым вектором) электрон покидает состояние E в заполненной валентной зоне и переходит в состояние Q в зоне проводимости. Если волновой вектор электрона в состоянии E был равен k_e , то в состоянии Q он остается тем же. Полный волновой вектор валентной зоны

после поглощения фотона равен $-k_e$, и именно такой вектор мы должны приписать дырке, если мы рассматриваем валентную зону как зону, занятую одной дыркой. Таким образом, $k_h = -k_e$. Волновой вектор дырки такой же, как волновой вектор электрона, который остается в состоянии G . Для системы в целом полный волновой вектор после поглощения фотона равен $k_e + k_h = 0$, так что полный волновой вектор остается неизменным при поглощении фотона и образовании свободного электрона и свободной дырки.

Уравнение движения электрона в кристалле имеет вид $\hbar(d\mathbf{k}_e/dt) = \mathbf{F}_e$, где \mathbf{F}_e — сила, действующая на электрон. Поскольку $k_h = -k_e$, то

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = -\hbar \frac{d\mathbf{k}_e}{dt} = -\mathbf{F}_e, \quad (10.11)$$

и, следовательно,

$$(\text{СГС}) \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_e \times \mathbf{B} \right), \quad (10.12)$$

$$(\text{СИ}) \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e (\mathbf{E} + \mathbf{v}_e \times \mathbf{B}).$$

Это уравнение движения *положительного* заряда в электрическом поле; оно описывает также движение положительного заряда в магнитном поле, при условии, что $\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_e$. Доказательство этого равенства дается ниже. Причина того, что знак производной $d\mathbf{k}_h/dt$ противоположен знаку $d\mathbf{k}_e/dt$, ясна из рис. 10.11: в \mathbf{k} -пространстве вакантное состояние перемещается в последовательности $E \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow \dots$, как если бы оно было положительным электроном, однако в действительности перемещаются электроны E, D, \dots , не имеющие парных справа, т. е. соответствующие последовательности $G \rightarrow H \rightarrow I \dots$

Здесь \mathbf{v}_e — скорость «отсутствующего» электрона. Скорость же дырки \mathbf{v}_h (групповая скорость) определяется из следующих соображений. Если какой-то электрон покидает состояние E (см. рис. 10.11, б), то суммарный электрический ток \mathbf{j} , создаваемый переносом зарядов в зоне, обусловлен реальным движением парного ему электрона в состоянии G :

$$\mathbf{j} = -e\mathbf{v}(G) = e[-\mathbf{v}(G)]. \quad (10.13)$$

Этот ток можно трактовать как следствие движения положительного заряда e со скоростью $-\mathbf{v}(G)$. Поскольку скорость $-\mathbf{v}(G)$ равна скорости $\mathbf{v}(E)$ в состоянии E , т. е. в состоянии, из которого переместился электрон, то тот же ток можно записать в виде

$$\mathbf{j} = e\mathbf{v}(E). \quad (10.14)$$

Итак, мы имеем: $\mathbf{v}(E) = -\mathbf{v}(G)$, поскольку производная $d\varepsilon/d\mathbf{k}$ имеет противоположные по знаку значения в точках E и G . Ток можно описывать, приписывая дырке положительный заряд и скорость, равную скорости электрона, создающего вакантное состояние.

Пусть электрон покидает состояние, характеризуемое волновым вектором \mathbf{k}_e . Если \mathbf{v}_e — скорость электрона, которую он имел в состоянии \mathbf{k}_e , то

$$\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_e = \hbar^{-1} \nabla \varepsilon(\mathbf{k}_e), \quad (10.15)$$

где через $\varepsilon(\mathbf{k}_e)$ обозначена энергия электрона в состоянии \mathbf{k}_e .

Для удобства мы можем положить равной нулю энергию, соответствующую верхнему краю заполненной (или почти целиком заполненной) зоны; тогда $\varepsilon(\mathbf{k}_e)$ будет отрицательной во всех точках зоны. Дырка, которая возникает, когда электрон покидает состояние \mathbf{k}_e , будет иметь положительную энергию ε_h , причем

$$\varepsilon_h = -\varepsilon(\mathbf{k}_e). \quad (10.16)$$

Если энергетическая зона обладает симметрией¹⁾, при которой $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(-\mathbf{k})$, энергию дырки ε_h можно интерпретировать как $\varepsilon_h(\mathbf{k}_h)$, поскольку $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$, и, следовательно,

$$\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon(\mathbf{k}_e). \quad (10.17)$$

Энергия дырки противоположна по знаку энергии покинувшего соответствующее состояние электрона; процесс удаления электрона из состояния с низкой энергией требует большей работы, чем из состояния с высокой энергией (внутри энергетической зоны). В случае симметричной зоны из (10.15) и (10.17) имеем:

$$\mathbf{v}_h = \hbar^{-1} \nabla \varepsilon_h(\mathbf{k}_h), \quad (10.18)$$

¹⁾ Энергетические зоны всегда обладают инверсионной симметрией $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием. Однако даже при учете спин-орбитального взаимодействия энергетические зоны всегда обладают симметрией, если структура кристалла инвариантна по отношению к операции инверсии (в обычном пространстве). При отсутствии центра симметрии, но при наличии спин-орбитального взаимодействия зоны обладают особой симметрией, если сравнивать между собой подзоны, для которых направление спинов противоположно, т. е. имеет место соотношение: $\varepsilon(\mathbf{k}, \uparrow) = \varepsilon(-\mathbf{k}, \downarrow)$. См. об этом в гл. 9 книги Киттеля [1].

где оператор градиента относится к \mathbf{k}_h . Из (10.12) и (10.15) получим уравнение движения для дырки:

$$(\text{СГС}) \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_h \times \mathbf{B} \right) = \mathbf{F}_h, \quad (10.19)$$

$$(\text{СИ}) \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e (\mathbf{E} + \mathbf{v}_h \times \mathbf{B}) = \mathbf{F}_h,$$

где \mathbf{v}_h можно определить из (10.15) или (10.18). Результат (10.19) есть уравнение движения для положительного заряда, которое сразу дает объяснение отличию в знаке постоянной Холла для дырок по сравнению с электронами или для полупроводников *p*-типа по сравнению с полупроводниками *n*-типа.

Эффективная масса дырки (см. следующий раздел) отрицательна, т. е. знак ее противоположен знаку массы электрона, уход которого и был причиной возникновения этой дырки. Эффективная масса электрона в состоянии \mathbf{k}_e , в котором он имел скорость \mathbf{v}_e , определяется из уравнения движения, записанного в форме второго закона Ньютона, а именно $m_e(d\mathbf{v}_e/dt) = -e\mathbf{E}$. Эффективная масса дырки определяется уравнением движения той же формы, но с положительным зарядом e , т. е. $m_h(d\mathbf{v}_h/dt) = e\mathbf{E}$. Согласно (10.15) $\mathbf{v}_e = \mathbf{v}_h$, и, следовательно, $d\mathbf{v}_e/dt = d\mathbf{v}_h/dt$. Сравнивая между собой уравнения движения для электрона и для дырки, сразу получаем:

$$\boxed{m_h = -m_e.} \quad (10.20)$$

Имеется существенное различие между поведением *одиночной* дырки вблизи потолка в остальном целиком заполненной зоны и *одиночного* электрона вблизи потолка пустой (в остальном) зоны. Одиночный электрон имеет отрицательный заряд, и, в соответствии с соображениями, приведенными в следующем разделе, его эффективная масса вблизи потолка зоны отрицательна. Дырка в аналогичном положении в зоне ведет себя так, как если бы она обладала положительным зарядом и положительной массой. Таким образом, отношение заряда к массе одно и то же как для одиночного электрона, так и для соответствующей одиночной дырки. Отсюда следует, что как электрон, так и дырка в электрическом поле будут приобретать ускорение в одном направлении, но в случае дырки поле будет затрачивать работу, тогда как в случае электрона — наоборот: электрон будет отдавать энергию, а поле — приобретать. В статическом магнитном поле направление вращения электрона и дырки будет одно и то же.

В таких эффектах, как электропроводность, которые зависят от отношения (заряд)²/масса, вклады электронов и дырок следует учитывать по отдельности. Проводимость, обусловленная дыркой, будет положительной ($m_h > 0$), следствием чего будет поглощение энергии образцом в электрическом поле. Проводимость, обусловленная изолированным электроном в состоянии с отрицательной массой ($m_e < 0$), будет отрицательной¹⁾, следствием чего будет генерация (а не поглощение) энергии образцом, помещенным в электрическом поле.

Состояние электрона с $m_e < 0$ является неустойчивым.

¹⁾ См. работы Кремера [2] и Киттеля [3].

Заметим, что электроны, обладающие большими энергиями ϵ_k , обнаруживают стремление перейти в состояния более низких энергий, что отвечает стремлению системы к тепловому равновесию, тогда как дырки с малыми энергиями ϵ_k стремятся, так сказать, «всплыть» вверх — к уровням, отвечающим большим энергиям.

ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Возвращаясь к формуле (9.61) и схеме на рис. 9.8, мы видим, что электрон в состоянии, соответствующем уровням вблизи дна второй зоны, обладает энергией, которая может быть записана в виде:

$$\epsilon(\delta) = \epsilon_1(-) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \delta^2, \quad (10.21)$$

где δ — волновой вектор, отсчитываемый от границы зоны, а

$$m^* = \frac{m}{1 - (2\lambda_1/U_1)}, \quad (10.22)$$

где $\lambda_1 = \hbar^2(1/2G_1)^2/2m$, а U_1 выбирается так, чтобы $U(x) = 2U_1 \cos G_1 x$. Мы считаем U_1 отрицательной величиной, чтобы при $x = 0$ U_1 описывало притяжение. Малое отрицательное значение U_1 приводит к малой эффективной массе вблизи энергетической щели.

Из вида формулы (10.21) следует, что электрон в кристалле может вести себя так, как если бы его масса отличалась от массы свободного электрона m . Имеются кристаллы, в которых эффективная масса носителей заряда значительно больше или значительно меньше, чем m . Более того, эффективная масса может быть анизотропной и даже отрицательной. Наблюдались эффективные массы меньшие, чем $0,01 m$ (см. гл. 11). Кристалл, в котором $m^* < m$, нисколько не теряет в весе; не нарушается также и второй закон Ньютона (для кристалла *как целого*). Главное здесь в том, что электрон, находящийся в периодическом потенциальном поле, при воздействии внешнего электрического или магнитного поля ускоряется относительно решетки так, как если бы его масса была равна эффективной массе, в том смысле, в каком мы ее выше определили.

Продифференцируем по времени выражение (10.1) для групповой скорости; получим:

$$\frac{dv_g}{dt} = \hbar^{-1} \frac{d^2\epsilon}{dk dt} = \hbar^{-1} \left(\frac{d^2\epsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \right). \quad (10.23)$$

Поскольку согласно (10.5) $dk/dt = F/\hbar$, то

$$\frac{dv_g}{dt} = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \right) F, \quad \text{или} \quad F = \frac{\hbar^2}{d^2\epsilon/dk^2} \frac{dv_g}{dt}. \quad (10.24)$$

Если выражение $\hbar^2/(d^2\epsilon/dk^2)$ идентифицировать с массой, то (10.24), как легко видеть, имеет вид второго закона Ньютона.



Рис. 10.13. График зависимости $\varepsilon(k)$ для части энергетической зоны (для малых k), где эффективные массы малы.

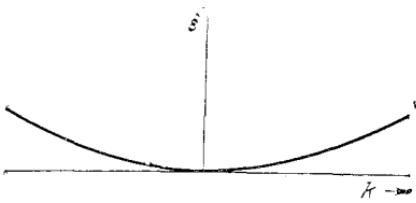


Рис. 10.14. График зависимости $\varepsilon(k)$ для части энергетической зоны (для малых k), где эффективные массы велики.

Эффективную массу m^* мы определим выражением

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2\varepsilon/dk^2}. \quad (10.25)$$

Если энергия является квадратичной функцией от k , то ее можно записать в виде $\varepsilon = (\hbar^2/2m^*)k^2$. На рис. 10.13 и 10.14 схематически показаны участки энергетических зон, в которых эффективные массы (для малых k) соответственно малы и велики.

Легко обобщить выражения (10.24) и (10.25) на случай анизотропной энергетической поверхности. Компоненты тензора обратных эффективных масс вводим соотношениями

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon_k}{dk_\mu dk_\nu}; \quad \frac{dv_\mu}{dt} = \left(\frac{1}{m^*}\right)_{\mu\nu} F_\nu, \quad (10.26)$$

где μ и ν — индексы для декартовых координат x, y, z .

Физическая интерпретация эффективной массы. Возникает естественный вопрос, почему электрон с массой m , оказавшись в кристалле, реагирует на воздействие внешних полей так, как если бы его масса была равна m^* . В связи с этим полезно вспомнить о явлении брэгговского отражения электронных волн от атомных плоскостей кристаллической решетки.

Рассмотрим знакомое нам приближение слабой связи, для которого энергетическая зонная структура изображена на рис. 9.8, б (стр. 328). Вблизи дна нижней зоны состояние электрона достаточно хорошо описывается плоской волной $\sim \exp(ikx)$ с импульсом $\hbar k$; составляющая $\exp[i(k - G_1)x]$ с импульсом $\hbar(k - G_1)$ мала и лишь медленно возрастает при увеличении k . В этой области значений k для эффективной массы имеем $m^* \approx m$. Возрастание отраженной составляющей $\exp[i(k - G_1)x]$ при увеличении k характеризует перенос им-

пульса от решетки к электрону. Вблизи границы отраженная составляющая уже довольно велика; на самой границе она становится равной амплитуде плоской волны $\exp(ikx)$, а собственные функции описывают скорее стоячие, чем бегущие волны. Здесь компонента импульса $\hbar(-\frac{1}{2}G_1)$ гасится компонентой $\hbar(\frac{1}{2}G_1)$.

Не удивительно, что непосредственно ниже границы мы получим отрицательные значения m^* . Отрицательная эффективная масса¹⁾ означает, что при переходе от состояния k к состоянию $k + \Delta k$ импульс, переходящий от решетки к электрону, меняет знак и по величине оказывается больше, чем импульс, приобретаемый электроном от действующей на него внешней силы (внешнего поля). Хотя k возрастает на Δk за счет внешнего электрического поля, но вследствие брэгговского отражения имеет место результирующее уменьшение импульса электрона; если это так, то эффективную массу электрона можно считать отрицательной.

Поскольку, оказавшись во второй зоне, мы уже удаляемся от границы, амплитуда $\exp[i(k - G_1)x]$ уменьшается и m^* становится малой положительной величиной. Здесь скорость электрона возрастает и при данном импульсе она окажется большей, чем (при том же импульсе) была бы скорость свободного электрона. Разность этих скоростей обусловлена отдачей, испытываемой решеткой, когда амплитуда $\exp[i(k - G_1)x]$ уменьшается. Изложенные соображения наглядно поясняются на рис. 10.15. Отсюда видно, что небольшое изменение энергии электронного пучка может привести к очень существенным изменениям импульса электронов пучка. Эта ситуация соответствует малым эффективным массам. В описанном опыте эффективная масса может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от того, какова величина начальной энергии: выше или ниже энергии, при которой имеет место брэгговское отражение. Сам кристалл, отражая электрон, испытывает обычную классическую отдачу.

Если энергия в зоне лишь слабо зависит от k , то эффективная масса может быть очень велика, т. е. $m^*/m \gg 1$, потому что вторая производная $d^2\varepsilon/dk^2$ очень мала. В приближении сильной связи (см. Приложение F) кратко затрагивается вопрос об образовании узких зон. Если волновые функции, связанные с центрами соседних атомов, очень мало перекрываются между собой, то интеграл перекрытия u , введенный выражением (F. 6), будет мал и ширина зоны (F. 9) невелика, а эффективная масса

¹⁾ Одиночный электрон в энергетической зоне может обладать как положительной, так и отрицательной эффективной массой. Состояния, отвечающие положительной эффективной массе, сосредоточены вблизи дна зоны, поскольку положительная эффективная масса означает, что график зависимости $\varepsilon(k)$ имеет положительную кривизну ($d^2\varepsilon/dk^2 > 0$). Состояния с отрицательной эффективной массой сосредоточены вблизи потолка зоны.

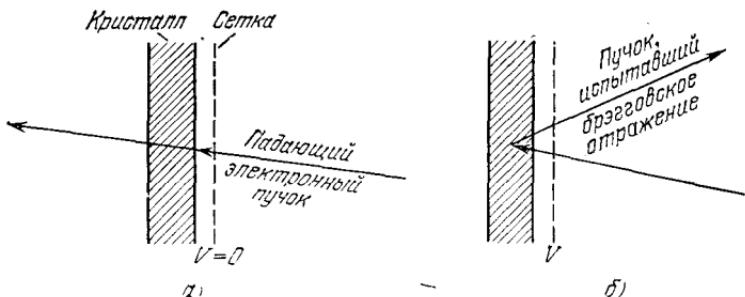


Рис. 10.15. Объяснение причин того, что эффективные массы электронов малы вблизи границы зоны Бриллюэна. В случае *a* энергия электронов электронного пучка, падающего на тонкую кристаллическую пластинку, немножко меньше того значения, которое отвечает выполнению условия брэгговского отражения. Поэтому пучок электронов проходит сквозь кристалл. Перед плоской поверхностью кристалла помещена сетка. Если подать на сетку небольшое напряжение, то можно, как показано на схеме *b*, добиться того, что условия брэгговского отражения окажутся выполненными и электронный пучок будет отражаться от соответствующей системы атомных плоскостей кристалла.

(F.11) будет большой. Перекрытие волновых функций соседних атомов мало для электронов внутренних оболочек атома. Например, у редкоземельных металлов волновые функции электронов $4f$ -оболочки почти не перекрываются. Интеграл перекрытия определяет быстроту квантового туннелирования электрона от одного иона к другому. Если эффективная масса электрона велика, то он туннелирует медленно от данного иона к соседнему. Очень узкие зоны, связанные с $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -уровнями натрия, описаны в обзоре Слэттера [4].

ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ПРИ НУЛЕВОМ ВОЛНОВОМ ВЕКТОРЕ

Не существует никакого противоречия между фактом сложности вида волновой функции электрона в свободном атоме и бесспорной полезностью схемы полной зонной энергетической структуры кристалла, основанной на очевидно много более сложной модели почти свободных электронов в кристалле. Для большей части энергетической зоны зависимость энергии от волнового вектора может быть приближенно получена тем же способом, что и для случая свободного электрона. При этом, однако, волновая функция может быть вовсе не похожей на плоскую волну, и мы можем ее строить, исходя из того, что заряды сосредоточены на положительных ионных остовах, почти так же, как в изолированном атоме.

Функции Блоха (9.19) должны удовлетворять волновому уравнению:

$$\left\{ \frac{1}{2m} p^2 + U(r) \right\} e^{ik \cdot r} u_k(r) = \epsilon_k e^{ik \cdot r} u_k(r). \quad (10.27)$$

Поскольку импульс p есть дифференциальный оператор, $\hat{p} \equiv -i\hbar \text{grad}_r$, то имеем:

$$\begin{aligned}\hat{p} e^{ik \cdot r} u_k(r) &= \hbar k e^{ik \cdot r} u_k(r) + e^{ik \cdot r} p u_k(r), \\ \hat{p}^2 e^{ik \cdot r} u_k(r) &= (\hbar k)^2 e^{ik \cdot r} u_k(r) + \\ &\quad + e^{ik \cdot r} (2\hbar k \cdot p) u_k(r) + e^{ik \cdot r} p^2 u_k(r),\end{aligned}\quad (10.28)$$

и, следовательно, (10.27) можно переписать в виде

$$\left(\frac{1}{2m} (p + \hbar k)^2 + U(r) \right) u_k(r) = \varepsilon_k u_k(r). \quad (10.29)$$

При $k = 0$ получим: $\psi_0 = u_0(r)$, где функция $u_0(r)$ имеет периодичность решетки и вблизи иона будет сходной с волновой функцией свободного атома.

Обычно найти хорошее решение при $k = 0$ много легче, чем в общем случае при произвольном значении k . Решением $u_0(r)$ можно воспользоваться для построения функции

$$\psi = u_0(r) e^{ik \cdot r}. \quad (10.30)$$

Эта функция имеет форму функции Блоха, но не является точным решением уравнения (10.29), поскольку мы исключили зависимость u от k . Она будет решением, если пренебречь членом $p \cdot k$. Поскольку такое решение частично учитывает наличие ионных остовов, то в качестве отправной точки для поиска правильной волновой функции она, вероятно, будет значительно лучшим нулевым приближением, чем плоская волна. В этом случае нулевым приближением для энергии будет зависимость от k вида $(\hbar k)^2/2m$, точно такая же, что и для плоской волны, даже если модуляция, задаваемая множителем $u_0(r)$, будет очень сильной. Поскольку функция u_0 является решением уравнения

$$\left[\frac{1}{2m} p^2 + U(r) \right] u_0(r) = \varepsilon_0 u_0(r), \quad (10.31)$$

то функции (10.30) отвечает энергия $\varepsilon_0 + (\hbar k)^2/2m$.

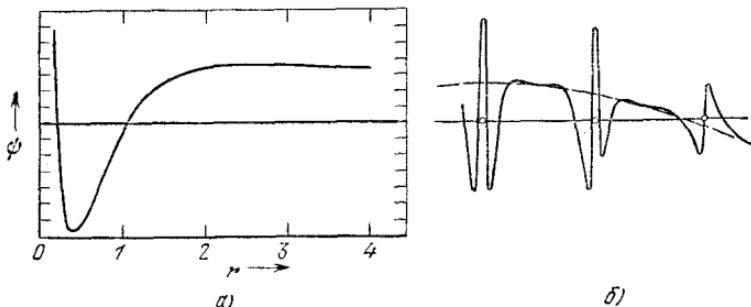


Рис. 10.16. *a)* Волновая функция $u_0(r)$ (при $k = 0$) для металлического натрия (по расчетам Вигнера и Зейтца). В качестве единицы длины для r взят боровский радиус, равный $0,529 \cdot 10^{-8}$ см. *б)* Схематический график волновой функции Φ_k натрия при конечном волновом векторе ($k \neq 0$).

Тщательный расчет функции $u_0(\mathbf{r})$ представляет значительный интерес, так как эта функция часто дает хорошее описание распределения заряда в элементарной ячейке. Вигнер и Зейтц разработали простой и в высшей степени точный метод расчета функции $u_0(\mathbf{r})$. На рис. 10.16, *a* показан график вычисленной Вигнером и Зейтцем волновой функции (при $\mathbf{k} = 0$) на нижшего состояния, произошедшей из 3s-уровней атомов натрия. Эта функция практически постоянна в области, занимающей более 90% атомного объема. Это решение можно приближенно считать годным и для больших \mathbf{k} [хотя $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_0(\mathbf{r})$ имеет вид (10.30)], и это точно, в том смысле, что в зоне проводимости оно подобно плоской волне в большей части атомного объема, но при этом осциллирует со значительной амплитудой в области ионного остова.

Влияние решетки на энергию связи в металлах. Теперь мы займемся изучением энергии связи в простых металлах. Стабильность атомов в простых металлах по сравнению с теми же атомами в свободном состоянии обусловлена тем, что энергия, отвечающая функции Блоха при $\mathbf{k} = 0$, в металле много ниже, чем энергия основного электронного состояния свободного атома. Этот эффект иллюстрируется кривой на рис. 10.17 для натрия и рис. 10.18 для модели линейного периодического потенциала в виде цепочки прямоугольных потенциальных ям (притягивающие потенциалы). Энергия основного состояния атома в решетке (когда атомы находятся друг от друга на расстояниях, которые отвечают реальному кристаллу) оказывается много ниже, чем для изолированных атомов.

Уменьшение энергии основного состояния атома в кристалле соответствует возрастанию энергии связи. Это уменьшение, обусловленное периодическим расположением атомов в решетке, есть следствие изменения граничных условий для волновой функции, а именно: в случае свободного атома граничными условиями для волновой функции служит условие $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ при $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ и непрерывность производной $d\psi/dr$. В периодической структуре кристалла требование непрерывности также должно соблюдаться, но при $\mathbf{k} = 0$ волновая функция $u_0(\mathbf{r})$ имеет симметрию решетки, и единственный способ обеспечить эту непрерывность — потребовать, чтобы нормальная производная ψ обращалась в нуль на плоскостях в кристалле, проходящих через середины расстояний между соседними атомами. В приближении Вигнера — Зейтца для наименьшей сферической ячейки мы должны потребовать выполнения условия

$$\left(\frac{d\psi}{dr} \right)_{r_0} = 0, \quad (10.32)$$

где r_0 — радиус сферы, объем которой равен объему элементарной ячейки данной решетки. Для натрия $r_0 = 3,95$ боровского

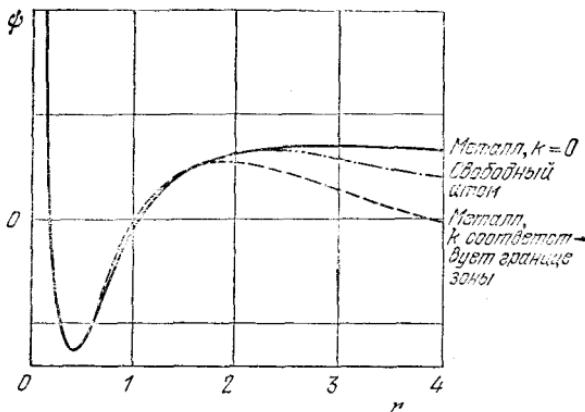


Рис. 10.17. Радиальная часть волновой функции для 3s-состояния (3s-орбитали) свободного атома натрия (штрих-пунктирная кривая) и для электрона в зоне проводимости металлического натрия, произошедшей из 3s-состояний атомов натрия (r отложено в боровских единицах). Волновые функции электрона в зоне проводимости можно найти, проинтегрировав уравнение Шредингера для электрона в потенциальной яме, образуемой ионным остовом Na^+ . Для свободного атома волновая функция находится из того же уравнения, но с учетом выполнения шредингеровских граничных условий ($\psi(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$). В этом случае собственное значение энергии равно $-5,15$ эВ. Волновая функция для электрона в металле при $k = 0$ подчиняется граничным условиям Вигнера — Зейтца, а именно: $d\psi/dr = 0$ при r , отвечающем середине расстояния между соседними атомами. Энергия состояния, описываемого этой волновой функцией (орбиталью), равна $-8,2$ эВ, т. е. она значительно меньше, чем для свободного атома. Состояния у границы зоны в натрии не заполнены; их энергия равна $+2,7$ эВ. (Из работы Вигнера и Зейтца [5].)

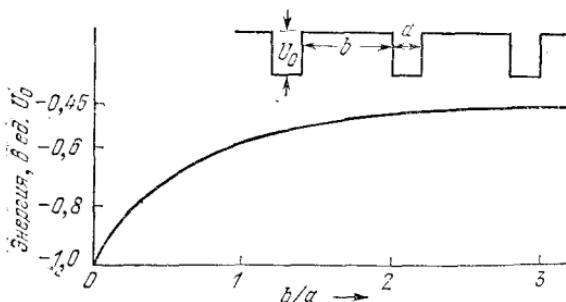


Рис. 10.18. Энергия электрона в основном состоянии (при $k = 0$), когда потенциал описывается периодической цепочкой прямоугольных потенциальных ям глубиной $|U_0| = 2\hbar^2/ma^2$ (энергия отсчитывается вниз от верхнего края ямы). Эта энергия уменьшается по мере сближения ям между собой. Здесь ширина ям a считается постоянной, а расстояние между ними b изменяется. Большое значение отношения b/a соответствует разделенным атомам. (C. Y. Fong.)

радиуса, т. е. 2,08 Å; половина расстояния между соседними атомами равна 1,86 Å. Такое приближение оказывается весьма неплохим для ГЦК и ОЦК структур.

Границное условие (10.32) для волновой функции основного состояния называется *границным условием Вигнера — Зейтца*. Это условие весьма существенно для волновой функции. Оно позволяет волновой функции основного состояния иметь значительно меньшую «кривизну», чем граничные условия для свободного атома. Значительно меньшая «кривизна» означает значительно меньшую кинетическую энергию $-(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi$. Роль новых граничных условий иллюстрируется рисунком 10.19. Строго говоря, они применимы лишь для состояний с $\mathbf{k} = 0$.

Другие заполненные состояния в зоне проводимости металлического натрия можно грубо приблизенно описать волновыми функциями вида (10.30):

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_0(\mathbf{r}), \quad \epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (10.33)$$

Энергия Ферми в этом случае равна 3,1 эВ (см. табл. 7.1). Средняя кинетическая энергия (на один электрон) составляет 0,6 от энергии Ферми, т. е. равна 1,9 эВ. Поскольку для решения на рис. 10.17 имеем $\epsilon_0 = -8,2$ эВ, то средняя энергия электрона

$$\langle \epsilon_{\mathbf{k}} \rangle = -8,2 + 1,9 = -6,3 \text{ эВ}; \quad (10.34)$$

для сравнения следует привести значение энергии валентного электрона в свободном атоме натрия: она равна $-5,15$ эВ. Введенное выше понятие стабильности для атома в металле можно

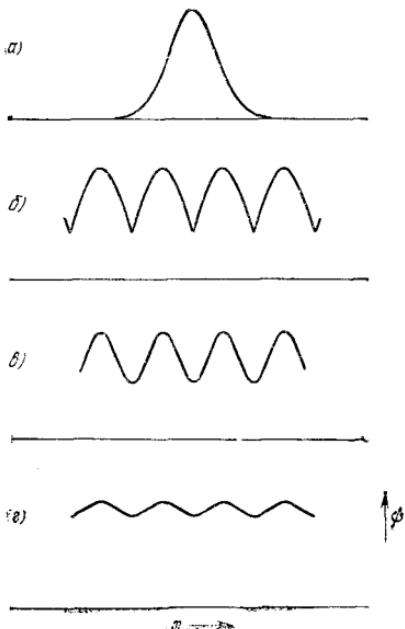


Рис. 10.19. Графики волновой функции в различных случаях: *a* — волновая функция частицы в поле параболической потенциальной ямы; *b*, *c*, *d* — волновые функции частицы, которая движется вдоль линейной цепочки параболических потенциалов. Случай *b* получается при непосредственной «стыковке» функций вида *a*, однако этот случай должен быть исключен, поскольку производная $d\psi/dx$ терпит разрыв. В случае *c* мы избегаем разрыва непрерывности первой производной, но при этом вторая производная $(d^2\psi/dx^2)$ вблизи места стыковки оказывается чрезмерно большой и, по-видимому, приведет к такому возрастанию кинетической энергии, которое не позволяет функции *c* быть решением волнового уравнения с постоянной энергией. Фактически реализующееся решение наименьшей энергии, по-видимому, будет близко к случаю *d*.

Энергия, эВ

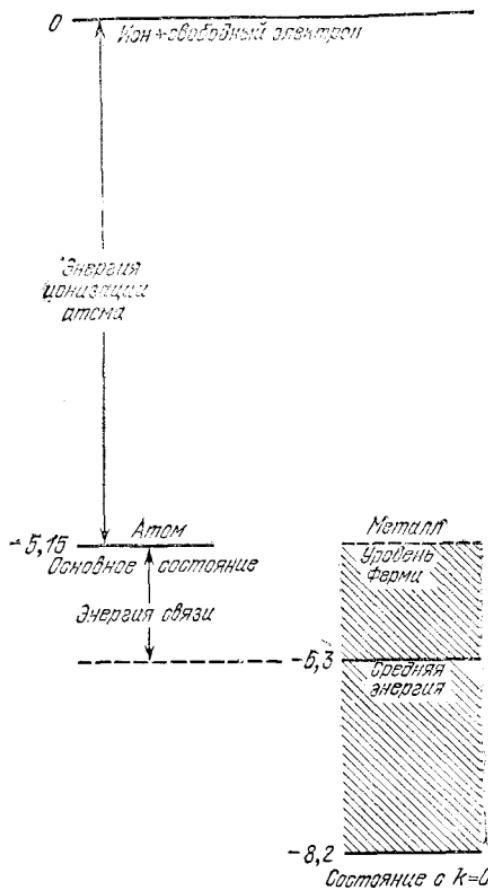


Рис. 10.20. Схема, иллюстрирующая происхождение энергии связи в кристалле металлического натрия. Видно, что энергия связи равна разности между средней энергией электрона в металле ($-6,3$ эВ) и энергией основного состояния валентного $3s$ -электрона в свободном атоме ($-5,15$ эВ).

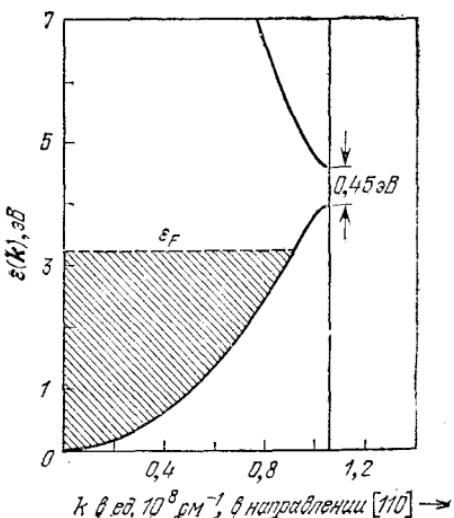


Рис. 10.21. Зонная энергетическая структура кристалла натрия в направлении $[110]$ (по расчетам Оверхаузера [6]).

теперь оценить количественно для натрия; оно характеризуется величиной 1,1 эВ. Этот результат вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением, равным 1,13 эВ (см. табл. 3.1). Графическое сопоставление некоторых относящихся сюда энергий схематически представлено на рис. 10.20. В приведенном рассмотрении мы пренебрели некоторыми возможными коррекциями, общий эффект которых для натрия можно считать малым.

Структура двух верхних энергетических зон натрия показана на рис. 10.21; кривые построены на основе расчетов, выполненных в приближении почти свободных электронов. Значения требуемых для этого фурье-компонент потенциала решетки были взяты из экспериментов, выполненных при изучении эффекта де Хааза — ван Альфена, который будет рассмотрен ниже. Эти эксперименты дают результаты, весьма чувствительные к отклонениям формы поверхности Ферми от сферы, и позволяют точно определять коэффициенты U_G .

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ¹⁾

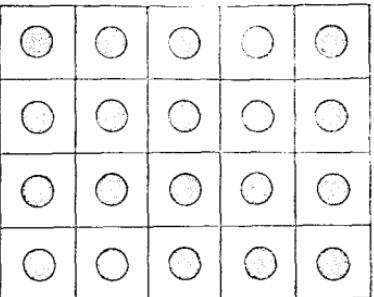
Волновые функции электронов проводимости в металле являются простыми и достаточно гладкими в области между ионными остовами, однако, как уже отмечалось выше при рассмотрении основного состояния электрона в натрии в связи с рис. 10.17, структура этой функции в узлах решетки, где находятся ионные остовы, становится сложной. Большую часть объема большинства металлических кристаллов занимают именно межионные области (см. рис. 10.22). В этой внешней по отношению к ионам области объема потенциальная энергия электрона проводимости относительно мала: это кулоновский потенциал положительных зарядов ионов, уменьшенный электростатическим экранированием, обусловленным другими электронами проводимости. Во внешней области волновые функции несколько похожи на плоские волны; здесь отсутствует влияние как сильных и резких изменений потенциала вблизи атомных ядер, так и влияние требования ортогональности²⁾ волновых функций электронов самих ионных остовов. Существование узлов (нулей) волновой функции в области ионного остова связано с требованием ортогональности; например, волновые функции 3s-зоны натрия имеют два узла и в силу этого не могут быть

¹⁾ Чтобы усвоить содержание этого раздела, требуется некоторое знакомство с квантовой теорией твердых тел.

²⁾ Волновые функции $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi_c(\mathbf{r})$ называются ортогональными при равенстве нулю интеграла от их произведения:

$$\int \psi^*(\mathbf{r}) \psi_c(\mathbf{r}) d^3x = 0.$$

Рис. 10.22. Во многих металлах суммарный объем ионных остовов составляет лишь небольшую часть объема металла. Например, в натрии объем, занимаемый одним ионным остовом, равен приблизительно $4,0 \text{ \AA}^3$, а объем атома равен 38 \AA^3 . Потенциал вне ионного остова более слабый и плавный, чем внутри него, и волновые функции электронов проводимости вне остова являются более гладкими.



ортогональны волновым функциям $1s$ - и $2s$ -электронов ионного остова, а волновые функции электронов $4s$ -зоны калия имеют три узла.

Если волновые функции электронов проводимости во внешней области можно приближенно считать имеющими форму плоских волн, то зависимость их энергии от волнового вектора должна приближенно иметь вид выражения для свободных электронов, а именно $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$. Небольшое воздействие на электроны со стороны потенциала во внешней области можно трактовать как возмущение, которое сильно «смешивает» плоские волны с компонентами \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ лишь вблизи границ зон Бриллюэна. Но как описывать волновые функции в области самих ионных остовов, где волновые функции не похожи на плоские волны, а потенциал достаточно велик? Отметим прежде всего, что этот вопрос в значительной мере не имеет отношения к зависимости ϵ от \mathbf{k} . Действительно, мы можем воздействовать гамильтонианом на волновую функцию в любой точке пространства, помня при этом, что во внешней области эта операция приведет нас к энергии свободных электронов.

Если так, то истинный потенциал в области ионного остова можно заменить эффективным потенциалом, так называемым псевдопотенциалом, который вне ионного остова приводит к тем же волновым функциям, что и истинный потенциал¹⁾. Исходным фактом для введения понятия псевдопотенциала является то, что в области ионного остова псевдопотенциал можно считать почти равным нулю. Это утверждение основано на множестве экспериментов по изучению псевдопотенциалов, а также на теоретических соображениях, иногда обобщенно именуемых теоремой компенсации (гашения)²⁾. Если мы сделаем смелый

¹⁾ См. работы Филлипса и Клейнмана [7] и Антончика [8]. Общая теория псевдопотенциалов рассмотрена в статье Остнина, Хейне и Шама [9].

²⁾ Обстоятельный обзор опыта использования и изучения различных псевдопотенциалов и модельных расчетов имеется в обзоре Коэна и Хейне [10]. Полезность модели «пустых» ионных остовов была известна давно. (См., например, работы Гельмана [11], Гельмана и Касаточкина [12], которые писали: «Поскольку поле иона, определенное этим путем, практически мало изменяется, в первом приближении волновые функции валентных электронов в решетке можно вполне считать плоскими волнами».)

шаг, положив неэкранированный псевдопотенциал равным нулю вне сферы с некоторым радиусом R_e , то придем к модели, имеющей моделью «пустых» остовов, в которой потенциальная яма имеет следующую несколько неожиданную форму:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < R_e, \\ -e^2/r & \text{при } r > R_e. \end{cases} \quad (10.35)$$

Этот потенциал должен быть экранированным. Иначе говоря, каждую фурье-компоненту $U(\mathbf{k})$ потенциала $U(r)$ следует поделить на диэлектрическую функцию электронного газа $\epsilon(\mathbf{k})$. Если мы воспользуемся (просто для иллюстрации) диэлектрической функцией (D.13), то получим псевдопотенциал, изображенный на рис. 10.23. Этот псевдопотенциал много меньше истинного, однако волновые функции, полученные с его помощью, для области вне ионного остова оказываются почти одинаковыми для обоих потенциалов.

Расчет энергетической зонной структуры кристалла требует знания лишь величин коэффициентов Фурье $U(\mathbf{G})$ потенциала в точках обратной решетки. Для определения энергетической

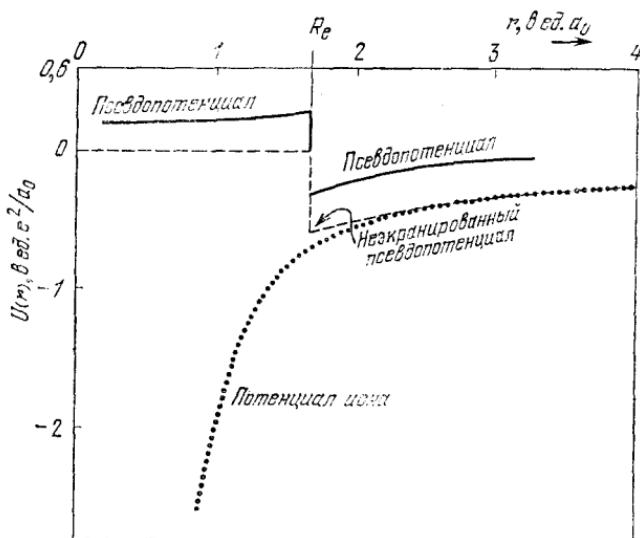


Рис. 10.23. График псевдопотенциала для металлического натрия, построенный на основе модели «пустых» ионных остовов, с учетом экранирования потенциала при помощи диэлектрической функции (D.13). Расчеты проведены, исходя из того, что радиус «пустых» ионных остовов $R_e = 1,66a_0$ (a_0 — боровский радиус), а параметр экранирования $\lambda a_0 = 0,79$ [согласно (8.23)]. Штриховая кривая изображает предполагаемый ход незакранированного потенциала, согласно (10.35). Точечная кривая изображает действительный ход изменения потенциала ионного остова. Значения $U(r)$ (вне графика) —50,4; —11,6; —4,6 соответствуют $r = 0,15; 0,4; 0,7$. Таким образом, истинный потенциал иона (выбранный так, чтобы он отвечал энергетическим уровням свободного атома) значительно больше, чем псевдопотенциал (при $r = 0,15$ — в 200 раз).

зонной структуры с хорошей точностью часто оказывается достаточно знати лишь несколько коэффициентов. Иногда эти коэффициенты вычисляют, исходя из какой-либо модели потенциала, а иногда заимствуют из экспериментальных данных. Величины $U(\mathbf{G})$ для ряда химических элементов в виде таблиц и графиков приведены в обзоре Коэна и Хейне [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ

Для изучения поверхности Ферми в металлах разработан целый ряд мощных экспериментальных методов¹⁾. Эти методы используют:

- а) аномальный скин-эффект;
- б) циклотронный резонанс;
- в) эффект магнетосопротивления;
- г) эффект де Хааза — ван Альфена;
- д) распространение ультразвуковой волны при наличии магнитного поля;
- е) отражение света от поверхности металла.

Мы рассмотрим методы, основанные на явлениях (б) и (г), с точки зрения изучения общих свойств поверхности Ферми; метод (в) мы уже рассматривали выше, но только для модели свободных электронов.

Циклотронный резонанс в металлах. Расположение внешних полей относительно плоского образца (обычно используемая геометрия опыта по циклотронному резонансу в металле) схематически показано на рис. 10.24. Радиус орбиты электрона в магнитном поле напряженностью 10 кГс (1 тесла) составляет примерно 10^{-3} см и, таким образом, много больше толщины скин-слоя при микроволновых частотах переменного электрического поля для чистых металлов при низких температурах. Электроны при вращении по орбитам, как изображено справа на рис. 10.24, будут взаимодействовать с переменным электрическим полем лишь на небольшом участке каждого оборота. Электроны получают результирующее ускорение, если при последовательных прохождениях скин-слоя они оказываются каждый раз в фазе высокочастотного поля. Условие резонанса состоит в том, что период T обращения электрона по орбите должен быть целым кратным периода $2\pi/\omega$ переменного поля, т. е.

$$T = n \frac{2\pi}{\omega}, \quad n \text{ — целое число.} \quad (10.36)$$

¹⁾ Обстоятельное обсуждение некоторых из этих методов дано в книге Пиппарда [13] и в сборнике «Поверхность Ферми» [14]; см. также книгу Киттеля [1].

Поскольку

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi m_c c}{eB},$$

где m_c — эффективная масса для циклотронного резонанса, то резонанс для электронов будет иметь место при напряженности магнитного поля, определяемой равенством $\frac{2\pi m_c c}{eB} = \frac{2\pi n}{\omega}$, а именно при

$$\begin{aligned} (\text{СГС}) \quad B &= \omega m_c c / e n, \\ (\text{СИ}) \quad B &= \omega m_c / e n. \end{aligned} \quad (10.37)$$

Экспериментально наблюдается много субгармоник ($n > 1$), что, например, можно видеть на рис. 10.25 для чистой меди при гелиевых температурах. Эти результаты для меди подтвердили модель поверхности Ферми (см. рис. 10.26), найденную первоначально Пиппардом другим путем.

Поверхность Ферми меди сильно отличается от сферической: на гексагональных гранях зоны Бриллюэна ГЦК решетки имеются «шейки» (их восемь), соединяющие идентичные участки поверхности Ферми с соседними.

Концентрация электронов в одновалентном металле с ГЦК структурой равна $n = 4/a^3$; на объем a^3 куба с стороны a приходится в этом случае четыре электрона. Для радиуса k_F сферы Ферми для свободных электронов имеем:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = \left(\frac{12\pi^2}{a^3} \right)^{1/3} \approx \frac{4,90}{a} \quad (10.38)$$

(соответственно диаметр равен $9,8/a$). Из (2.55) можно видеть, что кратчайшее расстояние между гранями зоны Бриллюэна

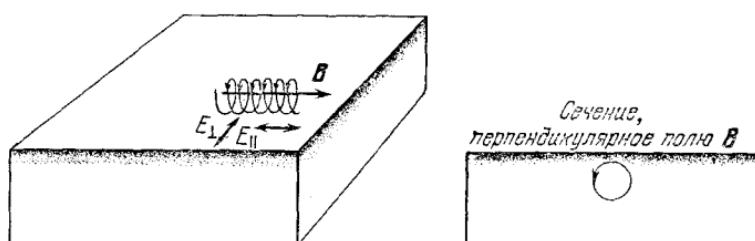


Рис. 10.24. Схема, поясняющая геометрию эффекта Азбеля — Канера (циклотронный резонанс в металле), часто используемая при описании этого явления. Радиочастотное электрическое поле E может быть перпендикулярным или параллельным направлению статического магнитного поля B ; при этом поля E и B лежат в плоскости поверхности образца. Глубина проникновения радиочастотного поля (скин-слой) показана на схеме затенением. На правом рисунке показана орбита электрона. На верхнем участке орбиты электрон при каждом обороте движется в скин-слое и подвергается действию радиочастотного электрического поля; при этом электрон либо приобретает энергию от этого поля, либо отдает свою энергию полю.

Рис. 10.25. Циклотронный резонанс в меди при частоте переменного электрического поля 24 ГГц. R — активная составляющая полного поверхностного сопротивления. Сопоставлены результаты расчета dR/dB (теоретическая кривая) и соответствующие экспериментальные данные [15]. Величина B_c — поле (10.37) для $n = 1$. Результаты для частоты 400 ГГц приведены в [16].

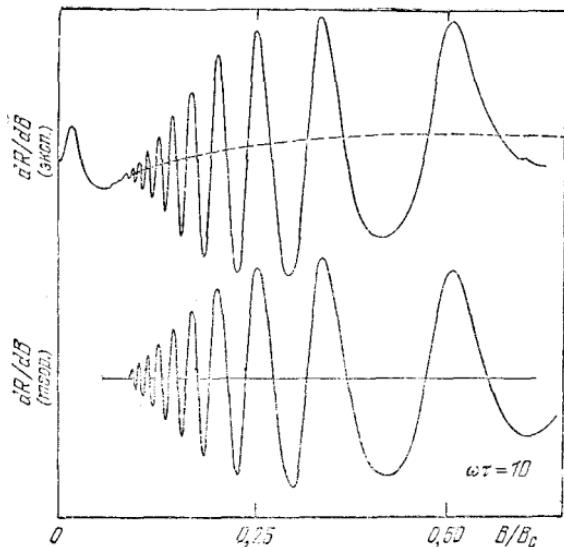
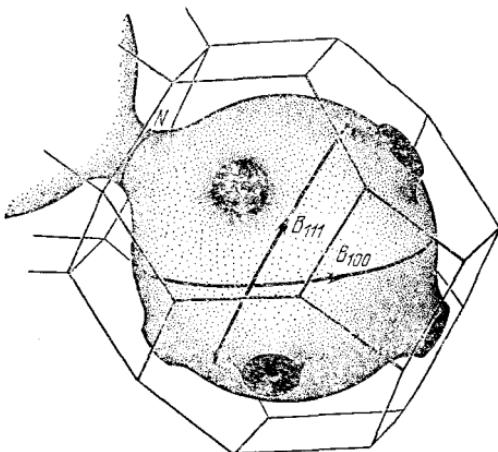


Рис. 10.26. Вид участка поверхности Ферми меди (по данным Пиппарда). Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической структуры представляет собой центрированный многоугольник (см. гл. 2), изображенный здесь тонкими прямыми линиями. Поверхность Ферми состоит из «шаров» с отростками (точнее — с перемычками), проходящими через середины границ зоны, имеющих форму правильных шестигранников, нормали к которым расположены в k -пространстве в направлениях типа [111]. Жирными линиями, обозначенными B_{111} и B_{100} , показаны две экстремальные орбиты, охватывающие «шар» по сечению максимальной площади; еще одна экстремальная орбита, обозначенная через N , охватывает сечение «шейки» перемычки (это сечение имеет минимальную площадь).



(вдоль прямой, перпендикулярной к гексагональным граням) равно $(2\pi/a)\sqrt{3} = 10,90/a$, т. е. несколько больше, чем $9,8/a$. Сфера Ферми для свободных электронов не касается границ зоны Бриллюэна, но из гл. 9 мы знаем, что наличие этих границ ведет к понижению границ энергетической зоны вблизи границы зоны Бриллюэна. Поэтому вполне правдоподобным оказывается, что поверхность Ферми у меди имеет шейки у гексагональных граней зоны Бриллюэна (см. рис. 10.26). Квадратные грани зоны расположены на некотором расстоянии от поверхности Ферми, равном $12,57/a$.

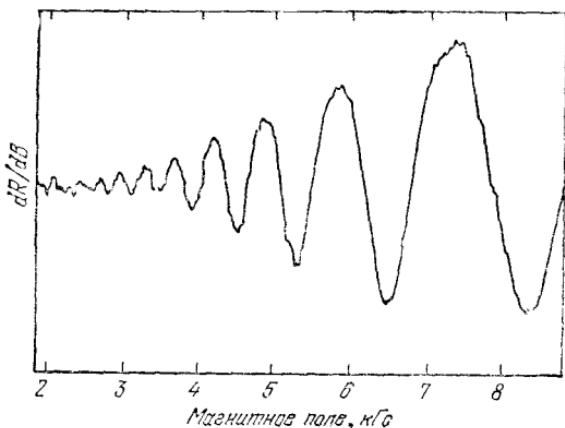


Рис. 10.27. Экспериментальная кривая циклотронного резонансного поглощения в калии при частоте переменного поля 68 ГГц. Статическое магнитное поле \mathbf{B} лежит в плоскости (110). Для всех других направлений \mathbf{B} в этой плоскости кривые имеют очень похожий вид. (Из работы Граймса и Киппа [17].)

Резонансная кривая для калия приведена на рис. 10.27; измерения показывают, что поверхность Ферми в этом случае очень близка к сферической (анизотропия составляет менее 1%). Экспериментально определенное значение эффективной массы $m_e = (1,24 \pm 0,02)m$.

Каков период T для поверхности Ферми? Воспользуемся уравнениями (10.7) в виде

$$(\text{СГС}) \quad \frac{dk}{dt} = -\frac{eB}{\hbar^2 c} (\nabla e_k)_\perp, \quad (10.39)$$

где $\hbar^{-1}(\nabla e_k)_\perp$ — компонента скорости в обычном пространстве в плоскости, перпендикулярной к полю \mathbf{B} . Период T получаем интегрированием (10.39) по одной замкнутой орбите:

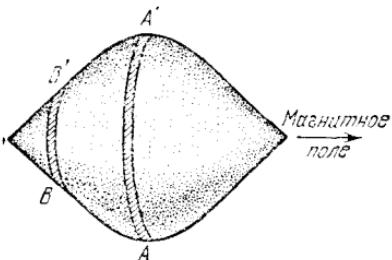
$$(\text{СГС}) \quad T = \oint dt = \frac{\hbar^2 c}{eB} \oint \frac{dk}{(\nabla e_k)_\perp}. \quad (10.40)$$

Иногда, используя (10.40), можно выяснить основные особенности поверхности Ферми.

Чтобы получить (10.40) в системе СИ, достаточно с заменить единицей.

Экстремальные орбиты. В интерпретации явления циклотронного резонанса в металлах имеется один довольно тонкий и при этом важный пункт. Если поверхность Ферми имеет форму сферы или эллипсоида, легко можно показать, что орбиты на поверхности Ферми в любой плоскости, перпендикулярной к направлению поля \mathbf{B} , имеют один и тот же период независимо от

Рис. 10.28. Пример поверхности Ферми, для которой экстремальные орбиты лежат в «пояссе» AA' ; для орбит этого «пояска» циклотронный период приближенно постоянный. Другие орбиты, такие как в «пояске» BB' , дают изменение периода при смещении плоскости сечения.



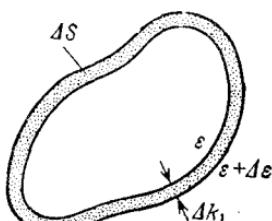
величины проекции k_B вектора \mathbf{k} на направление поля \mathbf{B} . Однако в общем случае поверхность Ферми достаточно сложна, значения k_B на разных ее сечениях различны и, следовательно, будут давать разные периоды. Наблюдаемая величина мощности поглощения представляет собой в этом случае сумму вкладов от всех сечений поверхности Ферми (или, что то же, сумму от всех орбит). Однако *доминирующими в реакции системы оказываются те орбиты, периоды которых сохраняются (стационарны) при малых изменениях величины k_B* . Такие орбиты называют *экстремальными орбитами*.

Например, для поверхности Ферми, изображенной на рис. 10.28, наблюдаемые циклотронные орбиты отвечают преимущественно сечению AA' .

Этому утверждению можно придать математическую форму, но доказывать это мы не будем. В сущности мы имеем здесь дело с фазовой компенсацией: вклады от различных неэкстремальных орбит взаимно компенсируют друг друга, но вблизи экстремума фазы изменяются относительно медленно и от соответствующих орбит наблюдается результирующий сигнал. И из эксперимента, и из теории следует, что даже в случае сложных поверхностей Ферми острые резонансы всегда связаны с наличием экстремальных орбит.

Выражению (10.40) для циклотронного периода можно придать такую форму, в которой явно устанавливается связь с площадью S (в \mathbf{k} -пространстве) сечения поверхности Ферми, охватываемого замкнутой орбитой. Пусть ΔS есть площадь сечения между двумя орбитами с одним и тем же значением k_B , но различающимися по энергии на $\Delta\epsilon$ (см. рис. 10.29). Поскольку

Рис. 10.29. Орбиты в \mathbf{k} -пространстве при постоянном значении проекции k_B . Одна орбита отвечает энергии ϵ , другая — энергии $\epsilon + \Delta\epsilon$, где $\Delta\epsilon$ — постоянная величина. Интервал значений Δk_\perp для этих двух орбит может изменяться вдоль орбиты. Площадь между орбитами (заштрихованная область) равна ΔS .



$(\nabla \varepsilon_k)_{\perp} = (\Delta \varepsilon)/(\Delta k)_{\perp}$, то интеграл в (10.40) можно переписать следующим образом:

$$\oint \frac{dk}{(\nabla \varepsilon_k)_{\perp}} = \frac{1}{\Delta \varepsilon} \oint (\Delta k)_{\perp} dk. \quad (10.41)$$

Здесь величина

$$\oint (\Delta k)_{\perp} dk = \Delta S, \quad (10.42)$$

т. е. равна как раз площади сечения между двумя орбитами, и, таким образом, формула (10.40) для периода T и циклотронной частоты ω_c дает:

$$(\text{СГС}) T = \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}; \quad \omega_c = \frac{2\pi eB}{\hbar^2 c} \frac{\partial \varepsilon}{\partial S} = \frac{eB}{m_c c}; \quad m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}. \quad (10.43)$$

Мы получили выражение для *циклотронной эффективной массы* m_c через площадь экстремальной орбиты (в \hbar -пространстве), расположенной в сечении поверхности Ферми.

Эффект де Хааза — ван Альфена. Когда свободный электронный газ помещен в сильное магнитное поле¹⁾, его состояния уже не описываются плоскими волнами, а его энергию уже нельзя считать простой функцией волнового числа типа $\varepsilon_k = (\hbar^2/2m) k^2$. Ряд физических свойств металла заметно изменяется при помещении его в сильное магнитное поле. Одним из проявлений влияния сильного магнитного поля является *эффект де Хааза — ван Альфена*, который состоит в том, что магнитный момент металла становится периодической функцией магнитного поля.

Этот эффект много проще рассматривать для случая двух, а не трех измерений. Двумерная модель во многих отношениях является неплохой аппроксимацией реальных условий, так как для реальных поверхностей Ферми экстремальные сечения играют столь же доминирующую роль, что и в явлениях циклотронного резонанса.

Причина эффекта де Хааза — ван Альфена состоит в том, что полная энергия электронов изменяется периодически при изменении величины статического магнитного поля. Экспериментально изменения энергии проявляются в периодическом изменении магнитного момента металла. Наличием у электронов

¹⁾ Под сильными магнитными полями мы понимаем такие поля, в которых электроны до очередного столкновения успевают завершить более чем один виток, двигаясь по спиральной траектории; условие этого имеет вид $\omega_{ct} \gg 1$, где ω_c — циклотронная частота. На практике, чтобы удовлетворить этому условию, располагая обычными лабораторными полями, нужны еще низкие температуры и достаточно чистые образцы. Эффект де Хааза — ван Альфена не удается наблюдать при комнатных температурах. Необходимо также выполнение условия $k_B T \ll \hbar \omega_c$, так как иначе осцилляции населенностей смазываются. Наш анализ относится к абсолютному нулю.

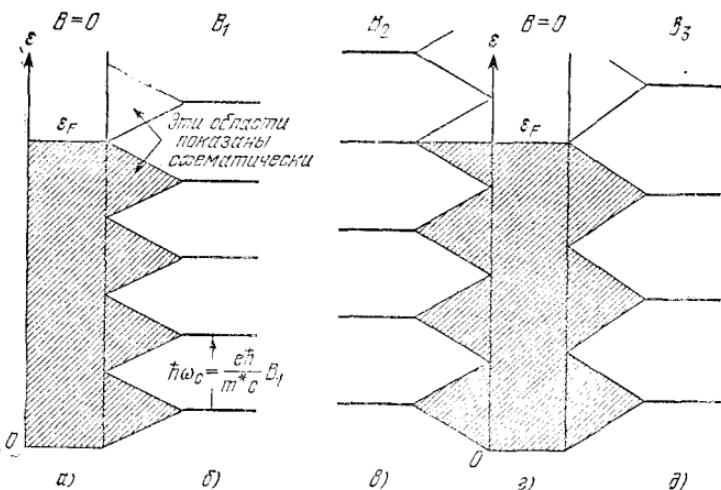


Рис. 10.30. Объяснение эффекта де Хааза — ван Альфена для свободного электронного газа в магнитном поле (двумерный случай). Спином у электронов для простоты пренебрегаем. Области занятых состояний (орбиталей) в ферми-жидкости при отсутствии магнитного поля показаны штриховкой в столбцах *a* и *g*. Энергетические уровни в магнитном поле показаны в столбцах *b*, *v* и *d*. Столбец *b* отвечает магнитному полю величиной B_1 ; в этом случае полная энергия электронов та же, что и в отсутствие магнитного поля, поскольку орбитальное квантование в магнитном поле B_1 приведет к повышению энергии у стольких же электронов, у которых она понизится. Когда мы увеличим поле до B_2 , полная энергия электронов возрастет, потому что возрастет энергия электронов на самых верхних занятых уровнях. При поле B_3 (столбец *d*) энергия вновь та же, что и при $B = 0$. Полная энергия достигает минимума при значениях поля вблизи B_1 , B_3 , B_5 , ..., а максимума — вблизи B_2 , B_4 ,

спина мы будем ниже пренебрегать. Простое объяснение эффекта легко понять из схемы на рис. 10.30.

Энергетические уровни свободного электрона в магнитном поле B в случае двумерной модели (магнитное поле направлено перпендикулярно к плоскости xy) выражаются соотношением

$$\varepsilon_l = \frac{e\hbar B}{2m_e c} (2l + 1), \quad (10.44)$$

где l — квантовое число (которое мы считаем целым числом). Этот результат есть точное решение стандартной задачи элементарной квантовой механики. Мы не проводим вывод соотношения (10.44) еще и потому, что если учесть в нем правило отбора $\Delta l = \pm 1$ для переходов, индуцируемых однородным электрическим полем, мы получим стандартный результат для частоты циклотронного резонанса:

$$(СГС) \quad \hbar\omega_c = \varepsilon_{l+1} - \varepsilon_l = \frac{e\hbar B}{m_e c}; \quad (10.45)$$

$$(СИ) \quad \hbar\omega_c = \frac{e\hbar B}{m_e}.$$

Предположим теперь, что энергии электронов на произвольной поверхности Ферми в случае двух измерений можно выразить в виде

$$\epsilon_l = \frac{e\hbar B}{m_c c} \left(l + \frac{1}{2} \right). \quad (10.46)$$

В общем случае фазовый множитель в (10.46) не обязательно равен $1/2$, но для конкретности мы примем его равным $1/2$, что, кстати, согласуется с формулой (10.44) для свободных электронов.

Формула (10.43) для циклотронной эффективной массы

$$m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \epsilon} \quad (10.47)$$

справедлива, если

$$\epsilon_l = \frac{\hbar^2}{2\pi m_c} S_l, \quad (10.48)$$

где S_l — площадь орбиты l в \mathbf{k} -пространстве. Сравнивая этот результат с (10.46), получим:

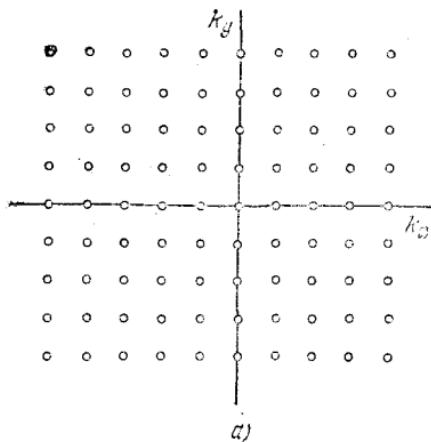
$$(СГС) \quad \boxed{S_l = \frac{2\pi e B}{\hbar c} \left(l + \frac{1}{2} \right)}. \quad (10.49)$$

Итак, в магнитном поле площадь орбиты в \mathbf{k} -пространстве квантуется. Полученное выражение для S имеет общее значение, и его применимость не ограничивается случаем свободных электронов или лишь сферическими энергетическими поверхностями. Это утверждение доказывается в Приложении I [см. (I. 34) — (I. 48)]. Величина $2\pi\hbar c/e$ называется *квантом потока*; она равна $4,14 \cdot 10^{-7}$ Гс·см².

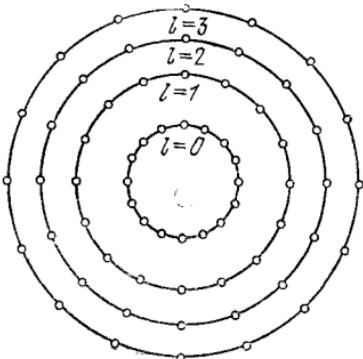
Что происходит с распределением электронов по состояниям в \mathbf{k} -пространстве при включении магнитного поля? Состояния (орбитали) уже не описываются, как на рис. 10.31, а, значениями k_x и k_y ; они описываются квантовыми числами l , как показано на рис. 10.31, б. Число состояний, отвечающих данному значению l ¹), может быть довольно большим; каждому разрешенному состоянию, изображенному точкой на рис. 10.31, а (в отсутствие поля), отвечает при включении поля определенное число состояний на схеме рис. 10.31, б. Нетрудно показать, что для образца в виде квадрата со стороной L каждому значению квантового числа l соответствует $BL^2/(2\pi\hbar c/e)$ состояний²). Это

¹⁾ Эта величина называется кратностью вырождения. При $B = 0$ плотность состояний для свободного электронного газа в случае двух измерений легко определить, используя результаты гл. 7, а именно $\mathcal{D}(\epsilon) = L^2 m / 2\pi\hbar^2$ (если пренебречь спином). Число состояний в энергетическом интервале шириной $\hbar\omega_c$ равно $\mathcal{D}(\epsilon)\hbar\omega_c = L^2 e B / 2\pi\hbar c$, что согласуется с формулой (10.50). Таким образом, включение магнитного поля «собирает» весь набор состояний, лежащих в энергетическом интервале шириной $\hbar\omega_c$.

²⁾ См. гл. 11 в книге Киттеля [1].



a)



b)

Рис. 10.31. *a)* Двумерное \mathbf{k} -пространство; плоскость $k_x k_y$. Магнитное поле отсутствует. Точками показаны разрешенные состояния (орбиты) электронов. *б)* В достаточно сильном магнитном поле точки, представляющие состояния свободных электронов, можно изобразить в той же плоскости $k_x k_y$ расположенным на окружностях. Каждая следующая окружность соответствует возрастанию на единицу квантового числа l , задающего набор значений энергии $(l + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$. Площадь между соседними окружностями

$$(\text{СГС}) \quad \pi \Delta(k^2) = 2\pi k (\Delta k) = \frac{2\pi m}{\hbar^2} \Delta \mathbf{e} = \frac{2\pi m \omega_c}{\hbar} = \frac{2\pi eB}{\hbar c}.$$

Угловое распределение точек не имеет значения. Число точек (состояний) на какой-либо окружности есть величина постоянная, равная произведению площади между соседними окружностями на число состояний на единичной площадке плоскости $k_x k_y$ на схеме *a*. Если не учитывать наличие спина у электрона, то это число равно $\frac{2\pi eB}{\hbar c} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 = \frac{L^2 eB}{2\pi \hbar c}$. Предполагается, что в достаточно сильных полях электрон успевает сделать несколько витков, прежде чем испытает столкновение с дефектом решетки, или с фононом, или с поверхностью образца.

именно то количество состояний, какого и следовало ожидать, если каждая окружность на рис. 10.31, *б* охватывает состояния в \mathbf{k} -пространстве, лежащие между данной и соседней окружностями. Кратность вырождения уровня с номером l выражается следующей формулой:

$$\text{Кратность вырождения} = \xi B = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \frac{2\pi e}{\hbar c} B, \quad (10.50)$$

где смысл коэффициента ξ при B ясен из вида правой части формулы. Кратность вырождения, грубо говоря, равна отношению полного потока BL^2 через образец к величине кванта потока $2\pi\hbar c/e$. Чтобы перейти к единицам СИ, следует с заменить на единицу.

А где расположен уровень Ферми? Для системы, содержащей N электронов (спином опять-таки пренебрегаем), при абсолютном нуле все нижние уровни заполнены вплоть до некоторого с квантовым числом λ . Состояния уровня ($\lambda \pm 1$) будут

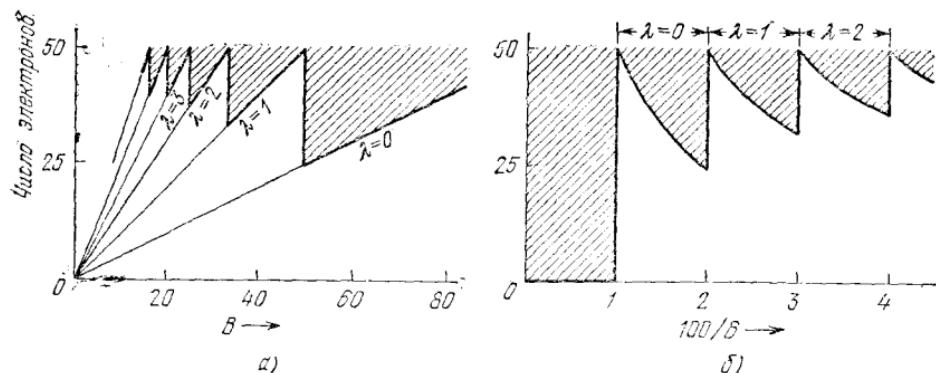


Рис. 10.32. Результаты расчетов для гипотетической двумерной системы в магнитном поле B , содержащей $N = 50$ электронов; для ξ взято значение 0,5. а) Жирные прямые дают число электронов на уровнях, заполненных целиком при данной величине магнитного поля B . Заштрихованные области дают число электронов на уровнях, занятых частично. Приведенные значения λ — это значения квантового числа для высшего целиком заполненного уровня. Таким образом, при $B = 40$ мы имеем $\lambda = 1$; это означает, что уровень $l = 0$ и $l = 1$ заполнены целиком, а на следующем уровне $l = 2$ имеется 10 электронов (этот уровень занят частично). При $B = 50$ на уровне $l = 2$ электронов нет, он пуст. б) То же, что и на схеме а), но по оси абсцисс отложена величина, пропорциональная обратному полю ($1/B$); тогда периодичность по $1/B$ очевидна.

заполнены не целиком, а до состояний, которые уже могут принимать электроны¹⁾). Поскольку кратность вырождения пропорциональна полю B , то чем выше напряженность поля, тем ниже величина λ . Распределение электронов показано на рис. 10.32. По мере роста поля B мы достигнем таких значений B , при которых λ скачком уменьшается до 1 (см. рис. 10.32). При тех значениях B , при которых нет уже ни одного, даже частично занятого уровня, имеем:

$$\xi B_\lambda (\lambda + 1) = N. \quad (10.51)$$

Это соотношение означает, что произведение кратности вырождения уровня ξB_λ на число заполненных уровней $\lambda + 1$ равно числу частиц N . Напомним, что $l = 0$ — разрешенный уровень, который отвечает значению +1 в наборе $\lambda + 1$. Соотношение (10.51) можно представить в виде

$$\frac{1}{B_\lambda} = \frac{\xi(\lambda + 1)}{N}. \quad (10.52)$$

Теперь не удивительно, что некоторые свойства системы могут оказаться периодически зависящими от $1/B$, как показано на рис. 10.32, б, причем период равен ξ/N .

¹⁾ Иначе говоря, квантовое число λ определяется как максимальное в наборе (10.46) значение l , для которого все состояния заполнены электронами.

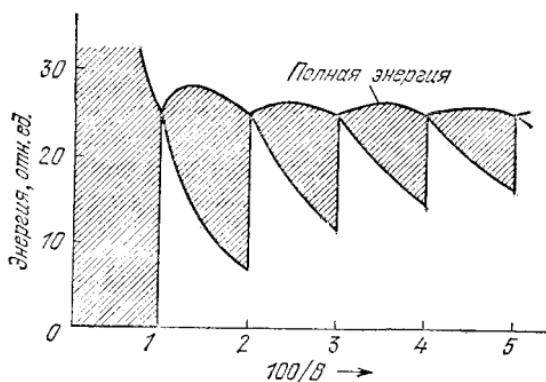


Рис. 10.33. Верхняя кривая — график зависимости полной энергии электронов от $1/B$. Осцилляции энергии E можно определить, измеряя магнитный момент, по определению равный $-\partial E/\partial B$. Тепловые и кинетические свойства также осциллируют при изменении B , поскольку с ростом B орбитальные уровни последовательно «пересекают» уровень Ферми. Заштрихованные области характеризуют вклад в энергию от уровней, заполненных лишь частично. Параметры системы, на основе которых построен график, те же, что и для графиков на рис. 10.32. Для магнитного поля в качестве единицы взято значение $B = \hbar\omega_c$.

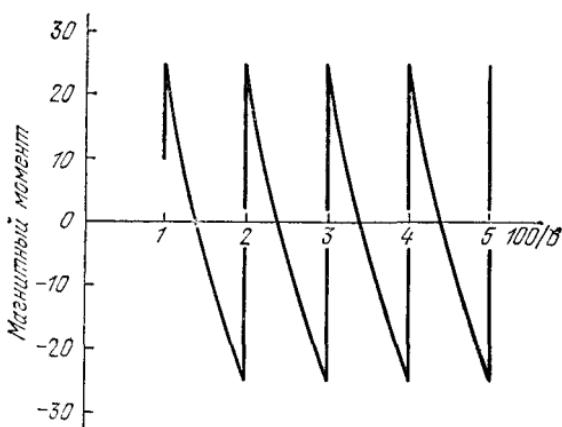


Рис. 10.34. Зависимость магнитного момента от $1/B$ при абсолютном нуле. Магнитный момент по определению равен $-\partial E/\partial B$. Для энергии, описываемой графиком на рис. 10.33, получим для магнитного момента показанную здесь зависимость, которая представляет собой осциллирующую функцию $1/B$. Положительные значения магнитного момента отвечают парамагнетику (см. гл. 15), отрицательные — диамагнетику. Наличие у электронов спина не учитывается. В образцах с примесями или при конечных температурах амплитуда осцилляций уменьшается, картина частично расплывается, поскольку энергетические уровни становятся уже не так четко выраженным.

Энергия электронов на *целиком занятых* уровнях описывается формулой

$$E_1 = \sum_{l=0}^{\lambda} (\xi B) (\hbar\omega_c) \left(l + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} (\xi B) (\hbar\omega_c) (\lambda + 1)^2, \quad (10.53)$$

где ξB — число электронов на любом из уровней, как и в (10.50). Энергия электронов на уровне $(\lambda + 1)$, *заполненном частично*, есть

$$E_2 = (\hbar\omega_c) \left(\lambda + \frac{3}{2}\right) [N - (\xi B) (\lambda + 1)], \quad (10.54)$$

где $\xi B (\lambda + 1)$ — число электронов в *нижних занятых состояниях*. Полная энергия системы N электронов равна сумме E_1 и E_2 :

$$E = E_1 + E_2.$$

Отдельные вклады в полную энергию для одного частного случая иллюстрируются графиком на рис. 10.33.

Магнитный момент μ системы при абсолютном нуле дается известным термодинамическим соотношением $\mu = -\partial E / \partial B$. Магнитный момент системы в частном случае, описываемом рис. 10.33, представляет собой осциллирующую функцию $1/B$; ее график показан на рис. 10.34. Осцилляции магнитного момента газа Ферми при низких температурах как раз и являются эффектом де Хааза — ван Альфена. Из формулы (10.49) видно, что осцилляции отделены одна от другой одинаковыми интервалами значений $1/B$, равными $\Delta(1/B)$:

$$\Delta(1/B) = \frac{2\pi e}{\hbar c S}, \quad (10.55)$$

где S — площадь экстремального сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной к направлению поля B . «Период» $\Delta(1/B)$ совпадает с правой частью (10.52) при $\xi = L^2 e / 2\pi \hbar c$ и $N = (L/2\pi)^2 S$. Измеряя величины $\Delta(1/B)$ для различных направлений поля B , можно вычислить площади соответствующих экстремальных сечений S ; тем самым можно извлечь некоторые сведения относительно формы и размеров поверхности Ферми¹⁾.

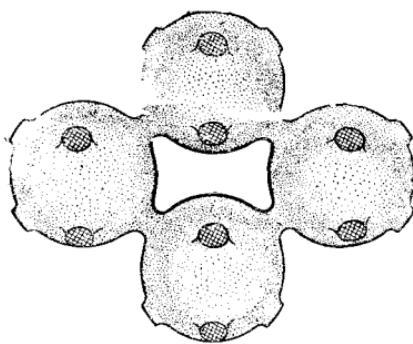
Пример: Поверхность Ферми металлического золота. Шенберг установил, что в золоте в весьма широком интервале направлений поля магнитный момент имеет период $2 \cdot 10^{-9}$ Гс⁻¹. Из формулы (10.55) видно, что этот период соответствует экстремальной орбите, имеющей площадь

$$S = \frac{2\pi e}{\hbar c} \frac{1}{\Delta(1/B)} \approx \frac{9,55 \cdot 10^7}{2 \cdot 10^{-9}} \approx 4,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}.$$

Из табл. 7.1 следует, что для золота величина волнового вектора сферы Ферми $k_F = 1,2 \cdot 10^8$ см⁻¹; площадь соответствующего экстремального сечения равна $4,5 \cdot 10^{16}$ см⁻², что в общем согласуется с экспериментальным значением.

¹⁾ Обсуждение экспериментальных методов и библиографию работ по этому вопросу можно найти в статье Шенберга [18].

Рис. 10.35. Участок поверхности Ферми (такой же, как на рис. 10.26) для металла типа меди или золота. Рисунок иллюстрирует форму орбиты электрона при наличии магнитного поля, известную под названием «собачья кость». Это дырокоподобная орбита: энергия возрастает при переходе к внутренней части орбиты.



Для истинных периодов Шенберг дает следующие величины: $2,05 \cdot 10^{-9}$ Гс $^{-1}$ для орбиты B_{111} и $1,95 \cdot 10^{-9}$ Гс $^{-1}$ для орбиты B_{100} (схема поверхности Ферми для Au и Cu изображена на рис. 10.35). В направлении [111] в золоте обнаружен также большой период, равный $6 \cdot 10^{-8}$ Гс $^{-1}$; соответствующая ему площадь орбиты равна $1,6 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$. Это площадь сечения «шейки», перемычки; орбита вокруг «шейки», обозначенная буквой N , показана на рис. 10.26. Другая экстремальная орбита, прозванная «собачьей костью», показана на рис. 10.35; площадь ее в случае Au составляет примерно 0,4 от наибольшей площади сечения (через центр «шара»).

Экспериментальные результаты по эффекту де Хааза — ван Альфсна на золоте приведены на рис. 10.36 и 10.37.

К системе СИ в этом примере легко перейти, если опустить c в выражении для S и считать период равным $2 \cdot 10^{-5}$ тесла $^{-1}$.

ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ В МЕТАЛЛАХ С ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОЙ КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

На рис. 10.38 показаны для иллюстрации поверхности Ферми для свободных электронов, построенные для трех металлов, имеющих ГЦК структуру: меди (с одним валентным электроном), кальция (с двумя валентными электронами) и алюминия (с тремя). Поверхности Ферми изображены для случая приведенной зонной схемы. Поверхность Ферми для свободных электронов образуется из сфер радиуса k_F , который имеет следующие значения:

$$4,90/a \text{ для Cu, } 6,2/a \text{ для Ca, } 7,1/a \text{ для Al;}$$

здесь a — параметр решетки для кубической ячейки. Эти значения можно получить из формулы (10.38), если учесть валентности этих металлов.

Значение k_F , для которого сфера почти касается грани первой зоны Бриллюэна, для случая ГЦК решетки равно $5,45/a$. Нормаль, проведенная из начала координат к гексагональной грани первой зоны Бриллюэна, есть $(\pi/a)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ и по абсолютной величине равна $\sqrt{3}\pi/a$. Таким образом, сферы Ферми для свободных электронов для кальция и алюминия выходят за пределы первой зоны Бриллюэна. Из экспериментов по измерению эффекта магнетосопротивления на кальций известно, что электроны действительно «располагаются» и во второй зоне

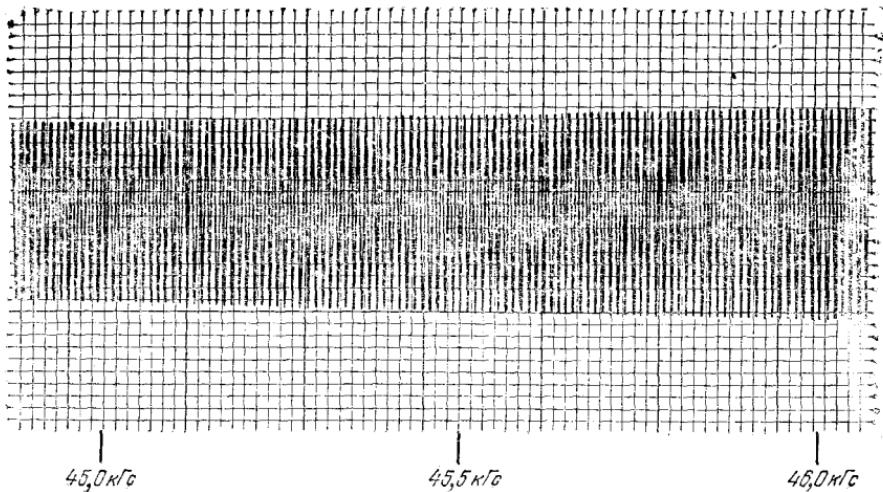


Рис. 10.36. Эффект де Хааза — ван Альфена в золоте при магнитном поле $B \parallel [110]$. Осцилляции связаны с движением электронов по замкнутым орбитам типа «собачьей кости» (см. рис. 10.35). Регистрируемый сигнал пропорционален второй производной магнитного момента по полю. Приведенная кривая получена при $T = 1,2\text{ K}$ методом модуляции поля в сверхпроводящем соленоиде с высокой степенью однородности поля. (I. M. Templeton.)

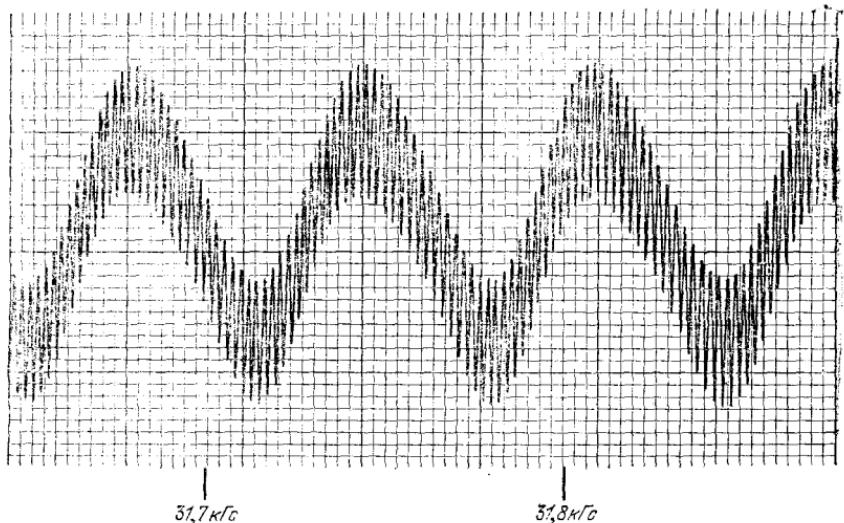


Рис. 10.37. Эффект де Хааза — ван Альфена в золоте при магнитном поле $B \parallel [111]$. Кривая показывает осцилляции, обусловленные движением по орбитам максимального сечения (через центр «шара»), — тонкая структура с малым периодом. На эту картину накладываются осцилляции с большим периодом, обусловленные движением по орбитам вокруг сечения «шейки» перемычки. Эти орбиты обозначены на рис. 10.26 буквами B и N соответственно. (I. M. Templeton.)

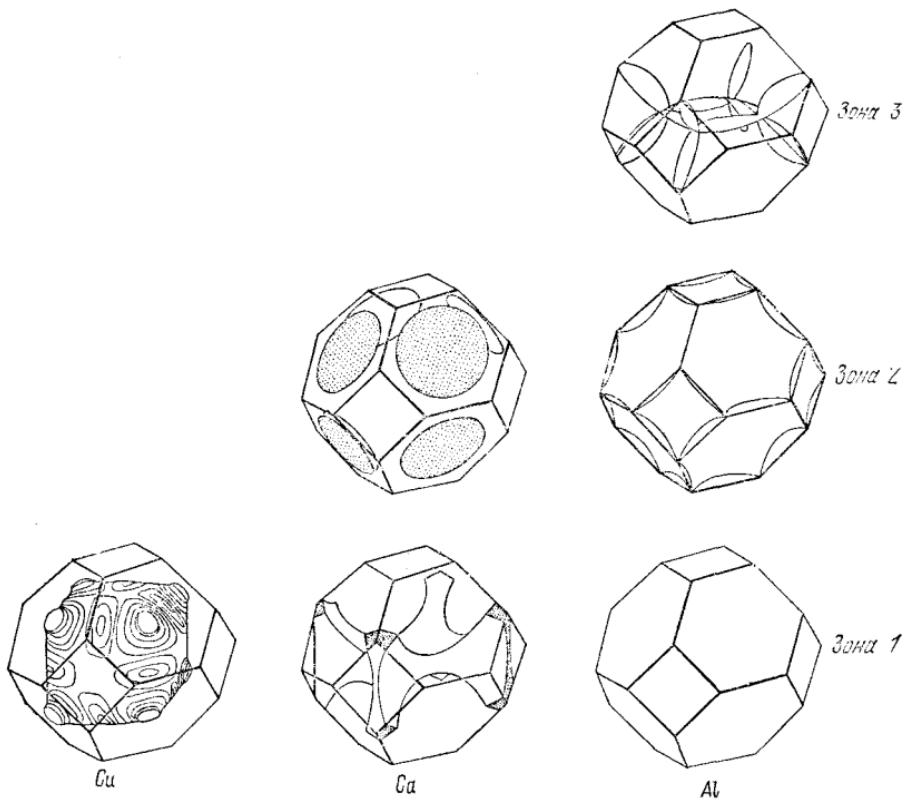


Рис. 10.38. Поверхности Ферми для металлов с ГЦК структурой (случай свободных электронов), когда на элементарную ячейку приходится один (Cu), два (Ca) и три (Al) валентных электрона. Показано, что поверхность Ферми для Cu для согласования с экспериментальными данными получилась в результате деформации сферы. Вторая зона Бриллюэна для Ca содержит лишь малые полости с электронами («пузырьки»), а вторая зона для Al почти целиком заполнена электронами. Сложная структура поверхности Ферми в первой зоне для Ca и в третьей зоне для Al показана лишь частично. Для обоих случаев показано, что в одной и той же зоне характер поверхности Ферми одинаков и они ориентированы так, что все три поверхности имеют кубическую симметрию. (Из статьи Макинтоша [19].)

Бриллюэна, оставляя соответствующее число дырок в первой зоне.

Сфера Ферми для свободных электронов в алюминии содержит в себе всю первую зону Бриллюэна и перекрывается со второй и третьей зонами Бриллюэна. В третьей зоне поверхность Ферми имеет довольно сложный вид, хотя построена она из частей сферы Ферми для свободных электронов. Модель свободных электронов также дает небольшие «карманы» дырок в третьей зоне, но если потенциал решетки берется так, чтобы учесть эти «пустоты», то электроны добавляются в третью зону. Общие свойства предсказываемой поверхности Ферми для алюминия вполне хорошо подтверждаются опытом [20].

РЕЗЮМЕ¹⁾

1. Любая поверхность Ферми есть поверхность постоянной энергии ϵ_F в \mathbf{k} -пространстве. Поверхность Ферми при абсолютном нуле отделяет заполненные электронами состояния от незанятых состояний. Обычно строить поверхность Ферми лучше всего в схеме приведенных зон, однако характер связности поверхности нагляднее виден в периодической зонной схеме.

2. Движение волнового пакета, связанного с волновым вектором \mathbf{k} , описывается уравнением движения

$$\mathbf{F} = \hbar(d\mathbf{k}/dt), \text{ где } \mathbf{F} — \text{внешняя сила.}$$

Движение в обычном пространстве можно описывать при помощи групповой скорости

$$v_g = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k}).$$

Рассмотрение движения в \mathbf{k} -пространстве при наличии магнитного поля приводит к необходимости различать орбиты трех типов: электронные, дырочные и открытые орбиты. Эффективная масса m^* электрона с данным \mathbf{k} определяется выражением

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_\mu \partial k_\nu}.$$

Чем меньше энергетическая щель (чем уже запрещенная зона), тем меньше $|m^*|$ вблизи щели.

3. Если в кристалле имеется одна дырка, это значит, что он имеет одно свободное (незанятое) электронное состояние в заполненной (если не учитывать это единственное исключение) энергетической зоне. Свойства дырки те же, что и системы из ($N - 1$) электронов:

а) Если электрон покинул состояние, где он имел волновой вектор \mathbf{k}_e , то образовавшаяся дырка имеет волновой вектор

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e.$$

б) Скорость изменения вектора \mathbf{k}_h во внешнем поле требует, чтобы дырке был приписан положительный заряд: $e_h = e = -e_e$, и, следовательно движение дырки описывается уравнением

$$\frac{d\mathbf{k}_h}{dt} = e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}_h \times \mathbf{B} \right).$$

в) Если \mathbf{v}_e — скорость электрона, которую он имел в состоянии \mathbf{k}_e , то скорость, которую следует приписать дырке с волновым вектором $\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_e$, равна

$$\mathbf{v}_h = \mathbf{v}_e.$$

¹⁾ Все выражения даются в единицах СГС.

г) Энергия дырки, отсчитываемая от начала энергетической шкалы, для заполненной зоны положительна и равна

$$\epsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\epsilon(\mathbf{k}_e).$$

д) Эффективная масса дырки противоположна по знаку эффективной массе электрона для той же точки энергетической зоны:

$$m_h = -m_e.$$

4. Наличие связи в простых металлах объясняется понижением энергии состояния $\mathbf{k} = 0$ зоны проводимости, когда накладываемые на волновую функцию граничные условия изменяются от шредингеровских (для свободного атома) до вигнер-зейтцевских (в кристалле).

5. Мерой периодичности по $1/B$ в эффекте де Хааза — ван Альфена является площадь сечения поверхности Ферми S в \mathbf{k} -пространстве; это сечение берется перпендикулярно к направлению магнитного поля \mathbf{B} :

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c S}.$$

ЗАДАЧИ

10.1. **Зоны Бриллюэна прямоугольной решетки.** Построить первую и вторую зоны Бриллюэна для простой прямоугольной решетки (в случае двух измерений); считать постоянные решетки равными a и $b = 3a$.

10.2. **Зоны Бриллюэна плоской квадратной решетки.** а) Построить четвертую зону Бриллюэна плоской квадратной решетки.

б) Для поверхности Ферми, изображенной на рис. 10.2, приближенно найти в приведенной зоне вид той части поверхности Ферми, которая лежит в четвертой зоне. Указать область, заполненную электронами.

10.3. **Гексагональная плотноупакованная структура.** Рассмотрим первую зону Бриллюэна кристалла с простой гексагональной решеткой (для случая трех измерений); постоянные решетки пусть равны a и c (см. задачу 2.2). Обозначим через \mathbf{G}_c наименьший вектор обратной решетки, параллельный оси c кристаллической решетки.

а) Показать, что для гексагональной плотноупакованной структуры фурье-компоненты $U(\mathbf{G}_c)$ кристаллического потенциала $U(\mathbf{r})$ равна нулю.

б) Выяснить, равна ли нулю также компонента $U(2\mathbf{G}_c)$.

в) Установить, возможен ли в принципе диэлектрик из двухвалентных атомов, размещенных в узлах простой гексагональной решетки.

г) Почему невозможен диэлектрик из одновалентных атомов, размещенных в гексагональной плотноупакованной кристаллической решетке?

10.4. **Зоны Бриллюэна двумерного металла из двухвалентных атомов.** Двумерный металл в виде квадратной решетки имеет по два электрона проводимости на атом. В приближении почти свободных электронов определить (сколь возможно аккуратно) энергетические «поверхности» для электронов и дырок. Выбрать для электронов такую зонную схему, в которой поверхность Ферми оказывается замкнутой.

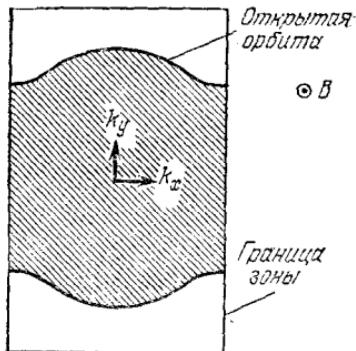


Рис. 10.39. Открытая орбита в зоне Бриллюэна тетрагональной решетки.

10.5. Свойства дырок. Энергия вблизи верхнего края валентной зоны дается соотношением $\varepsilon_h = -1 \cdot 10^{-26} k^2$ эрг. Один из электронов покидает состояние $\mathbf{k} = 1 \cdot 10^7 \mathbf{\hat{k}}_x$ см⁻¹. Пусть все остальные состояния остаются занятыми.

- Определить знак заряда и величину эффективной массы дырки.
- Определить направление и величину волнового вектора дырки.
- Каков импульс дырки в кристалле?
- Какова скорость дырки?
- Оценить энергию дырки, отсчитывая ее от потолка валентной зоны.
- Какова величина электрического тока, связанного с движением дырки?

10.6. Открытые орбиты. Открытая орбита в одновалентном тетрагональном металле соединяет противоположные граничные поверхности зоны Бриллюэна (рис. 10.39). Эти поверхности находятся на расстоянии $G = 2 \cdot 10^8$ см⁻¹. Магнитное поле $B = 10^3$ Гс = 10^{-1} тесла перпендикулярно к плоскости открытой орбиты.

а) Каков порядок величины периода вращения в \mathbf{k} -пространстве? Положить $v \approx 10^8$ см/сек.

б) Описать в обычном (координатном) пространстве движение электрона по этой орбите при наличии магнитного поля.

10.7. Энергия связи в случае прямоугольной потенциальной ямы. а) Найти выражение для энергии связи электрона в одиночной прямоугольной потенциальной яме глубиной U_0 и шириной a . (Это одна из простейших стандартных задач элементарной квантовой механики.) Сделать предположение о том, что решение обладает симметрией относительно середины ямы.

б) Найти численное значение энергии связи, выразив результат через U_0 , для частного случая $|U_0| = 2\hbar^2/ma^2$ и сравнить с соответствующим предельным значением для модели, показанной на рис. 10.18.

10.8. Циклотронный резонанс в случае сферической поверхности Ферми. Исходя из результата (10.40), показать, что период циклотронного резонанса для частицы на сферической поверхности Ферми не зависит от величины k_B (проекция вектора \mathbf{k} на направление магнитного поля \mathbf{B}).

10.9. Период осциляций эффекта де Хааза — ван Альфена у калия. а) Вычислить период $\Delta(1/B)$, ожидаемый для калия согласно модели свободных электронов.

б) Какова в обычном (координатном) пространстве площадь экстремальной орбиты для $B = 10$ кГс = 1 тесла?

Собственная проводимость	381
Запрещенная зона	381
Закон действующих масс	387
Концентрация собственных носителей	390
Подвижность в области собственной проводимости (391).	
Примесная проводимость	392
Примесные состояния	393
Тепловая ионизация примесных атомов	397
Подвижность носителей тока при наличии примесей (398). Анализ экспериментальных результатов (398).	
Энергетические зоны германия и кремния	400
Циклотронный резонанс в полупроводниках (400).	
Электронно-дырочные переходы	407
Выпрямление (410).	
Поляроны	411
Полуметаллы	414
Подвижность протонов, пионов и мюонов	414
Аморфные полупроводники	416
Задачи	417
Литература	779

«Имеется существенное различие между полупроводником, таким как германий, и хорошим проводником, таким как серебро ... Электросопротивление хорошего проводника быстро уменьшается с понижением температуры, в то время как у «плохого» проводника оно возрастает и становится очень большим, когда температура приближается к абсолютному нулю».

А. Х. Вильсон [1]

Чистые, совершенные кристаллы большинства полупроводников при абсолютном нуле были бы непроводящими диэлектриками. Характерные для полупроводников свойства проявляются обычно при тепловом возбуждении, при наличии примесей, дефектов решетки, при нарушениях стехиометрии (т. е. отклонении фактического состава от состава соединения, соответствующего его химической формуле). Полупроводники рассматриваются

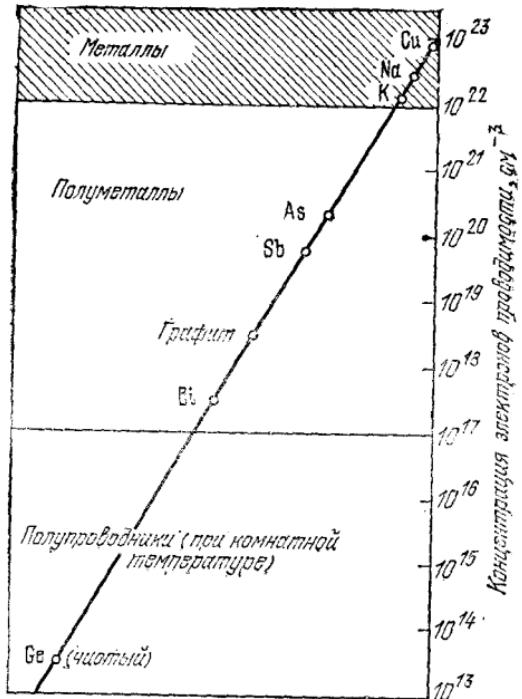


Рис. 11.1. Концентрация носителей тока (электронов) в металлах, полуметаллах и полупроводниках. Область, отнесенная к полупроводникам, может расширяться в сторону больших концентраций носителей, если будет повышаться концентрация примесных атомов. (Горизонтальная ось введена здесь для наглядности графика и не имеет какого-либо смысла.)

обычно как электронные проводники, электросопротивление которых (при комнатной температуре) лежит в интервале значений от 10^{-2} до 10^9 Ом·см, т. е. между хорошими проводниками (10^{-6} Ом·см) и изоляторами ($\sim 10^{14}$ — 10^{22} Ом·см). Типичные значения концентрации носителей тока в металлах, полуметалах и полупроводниках иллюстрируются графиком на рис. 11.1.

Электросопротивление полупроводников обычно сильно зависит от температуры. К числу приборов и устройств, принципы работы которых основаны на свойствах полупроводников, относятся полупроводниковые триоды (транзисторы), многие типы выпрямителей, модуляторов, детекторов, термисторов и фотодиодов. В этой главе мы рассмотрим главные физические свойства полупроводниковых кристаллов, в частности германия и кремния. Другими важными кристаллами являются закись меди (Cu_2O), селен (Se), теллурид свинца ($PbTe$), сульфид свинца (PbS), карбид кремния (SiC), антимонид индия ($InSb$), арсенид галлия ($GaAs$) и графит (C).

Несколько слов о названиях и обозначениях. Полупроводниковые соединения элементов A и B, где A — трехвалентный элемент, а B — пятивалентный элемент, обозначаются обычно как соединение $A_{n}B_{v}$. Примером может служить антимонид индия и арсенид галлия. Если A — двухвалентный, а B — шестивалентный элемент, то соответствующие соединения обозначают как $A_{n}B_{vi}$; примерами могут служить сульфид цинка и сульфид кадмия. Кремний и германий иногда называют полупроводниками

типа алмаза, так как они обладают кристаллической атомной структурой такой же, как у алмаза. Сам алмаз в большей мере диэлектрик, чем полупроводник. Карбид кремния SiC относится к полупроводниковым соединениям типа $A_{IV}B_{IV}$.

СОБСТВЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Очень хорошо очищенные полупроводники обнаруживают собственную проводимость, которую отличают от примесной проводимости менее чистых образцов. Когда говорят о *температурной области собственной проводимости*, то имеют в виду, что в этой области на электрические свойства полупроводника примеси в кристалле не оказывают существенного влияния.

Схема электронной энергетической зонной структуры полупроводника, показанная на рис. 11.2, позволяет легко интерпретировать явление собственной проводимости. Будем исходить из того, что при абсолютном нуле в зоне проводимости все уровни свободны (вакантны); зона проводимости отделена от заполненной валентной зоны энергетической щелью шириной E_g . Ширина энергетической щели равна разности между наиболее низкой точкой зоны проводимости и наиболее высокой точкой валентной зоны. Наиболее низкая точка зоны проводимости называется *краем зоны проводимости*, а наивысшая точка валентной зоны называется *краем валентной зоны*. По мере возрастания температуры электроны валентной зоны вследствие термического возбуждения будут переходить в зону проводимости (см. рис. 11.3). Электроны в зоне проводимости и дырки (вакантные состояния), образующиеся в валентной зоне, будут давать вклад в электропроводность (см. рис. 11.4).

При температурах, лежащих ниже области собственной проводимости, электрические свойства определяются примесями, и тогда мы говорим о примесной (несобственной) проводимости.

При высоких температурах (см. левую, верхнюю часть рис. 11.5) преобладает собственная проводимость.

ЗАПРЕЩЕННАЯ ЗОНА

Величина собственной проводимости и концентрация соответствующих носителей тока определяются в основном значением $E_g/k_B T$, т. е. отношением ширины запрещенной зоны к температуре. Когда это отношение велико, концентрация носителей, обусловленная ионизацией собственных атомов полупроводника, будет мала и проводимость тоже будет мала. Значения ширины запрещенной зоны для ряда типичных полупроводников приведены в табл. 11.1 (см. книгу Лонга [3] и справочник [4]).

Наиболее точные значения ширины запрещенной зоны получены из измерений оптического поглощения. Если край области

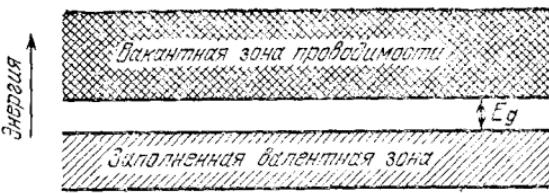


Рис. 11.2. Схема энергетических зон, поясняющая явление собственной проводимости в полупроводнике. При абсолютном нуле проводимость отсутствует, поскольку все состояния валентной зоны заполнены, а все состояния зоны проводимости свободны. При повышении температуры электроны под действием теплового возбуждения переходят в зону проводимости, где они приобретают подвижность.

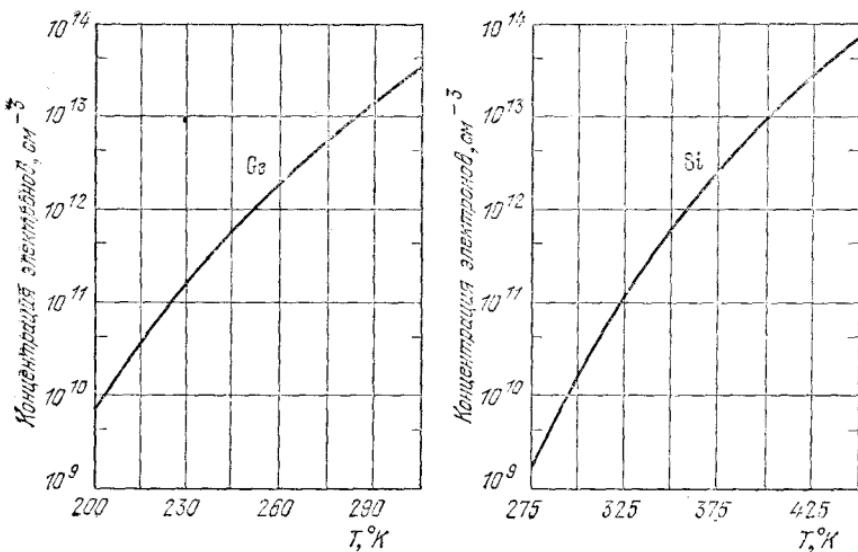


Рис. 11.3. Температурная зависимость концентрации электронов в собственных полупроводниках (в германии и кремнии). В собственном полупроводнике концентрация дырок равна концентрации электронов. При данной температуре собственная концентрация в Ge выше, чем в Si, потому что в Ge энергетическая щель (0,67 эВ) уже, чем в Si (1,14 эВ). (W. C. Dunlap.)

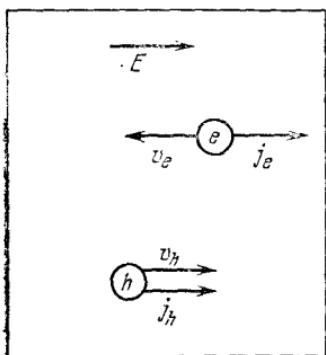


Рис. 11.4. Движение электронов и дырок в электрическом поле E . Направления скоростей движения электронов и дырок противоположны, но создаваемый ими электрический ток имеет одинаковое направление, а именно направление электрического поля.

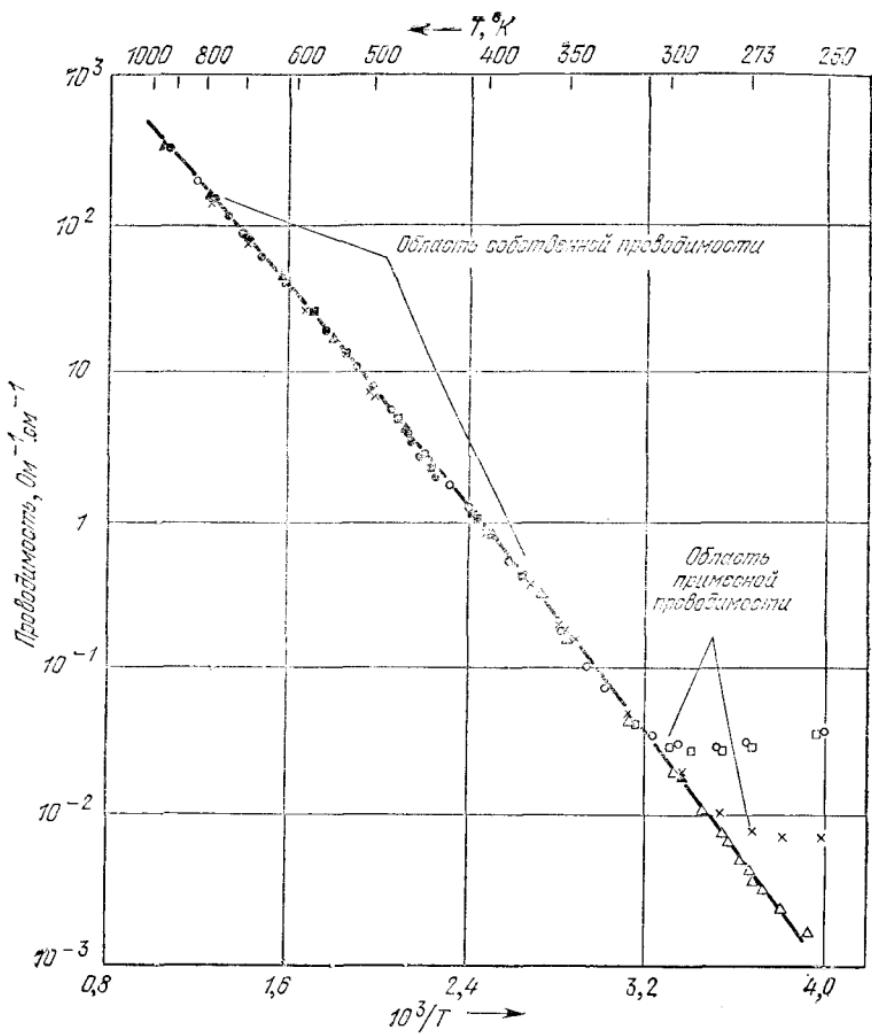


Рис. 11.5. Температурная зависимость логарифма проводимости германия при различных концентрациях трехвалентных и пятивалентных примесей [2]. Температурная зависимость проводимости особенно чувствительна к концентрации носителей. Содержание примесей влияет на концентрацию носителей при низких температурах, однако при высоких температурах концентрация носителей определяется собственными свойствами чистого кристалла полупроводника. В собственной области в температурной зависимости проводимости доминирует множитель $\exp(-E_g/2k_B T)$, фигурирующий в выражении для концентрации носителей (E_g — ширина энергетической щели). Поэтому график зависимости логарифма проводимости от обратной температуры в собственной области имеет вид прямой линии. Воспользуйтесь приведенными данными для оценки ширины энергетической щели германия. (Ответ: $\approx 0,7$ эВ.)

ТАБЛИЦА 11.1

Ширина энергетической щели E_g (запрещенной зоны) между валентной зоной и зоной проводимости в некоторых полупроводниках при абсолютном нуле и при комнатной температуре
(i — непрямые переходы, d — прямые переходы)

Кристалл	Тип щели	E_g , эВ		Кристалл	Тип щели	E_g , эВ	
		0 °К	300 °К			0 °К	300 °К
Алмаз	i	5,4		HgTe *)	d	-0,30	
Si	i	1,17	1,14	PbS	d	0,29	0,34—0,37
Ge	i	0,74	0,67	PbSe	d	0,17	0,27
α -Sn	d	0,00	0,00	PbTe	d	0,19	0,30
InSb	d	0,23	0,18	CdS	d	2,58	2,42
InAs	d	0,36	0,35	CdSe	d	1,84	1,74
InP	d	1,29	1,35	CdTe	d	1,61	1,45
GaP	i	2,32	2,26	ZnO		3,44	3,2
GaAs	d	1,52	1,43	ZnS		3,91	3,6
GaSb	d	0,81	0,78	SnTe	d	0,3	0,18
AlSb	i	1,65	1,52	AgCl		—	3,2
SiC (hex)		3,0	—	AgI		—	2,8
Te	d	0,33	—	Cu ₂ O		2,17	—
ZnSb		0,53	0,56	TiO ₂		3,03	—

*) HgTe — полуметалл, энергетические зоны перекрываются.

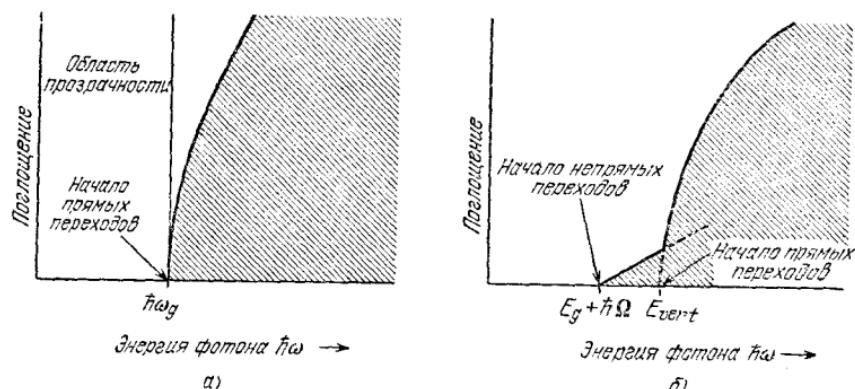


Рис. 11.6. Зависимость поглощения фотонов от их энергии в чистых диэлектриках при абсолютном нуле. а) Граница поглощения зависит от энергии фотонов простейшим образом; она определяется шириной энергетической щели: $E_g = \hbar\omega_g$. б) Оптическое поглощение вблизи границы ослабевает; когда энергия фотонов $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$, фотон поглощается с образованием трех частиц: свободного электрона, свободной дырки и фонона с энергией $\hbar\Omega$. В случае б энергия E_{vert} характеризует порог образования свободного электрона и свободной дырки без образования фонона. Такие переходы называются вертикальными, они аналогичны прямым переходам в случае а). Приведенным графикам не отвечают какие-либо линии поглощения, которые иногда видны как раз вблизи нижнего по энергии края порога. Такие линии связаны с образованием связанных пар электрон — дырка, называемых экситонами. Поглощение, вызывающее образование экситонов, например в арсениде галлия (GaAs), рассматривается в гл. 18.

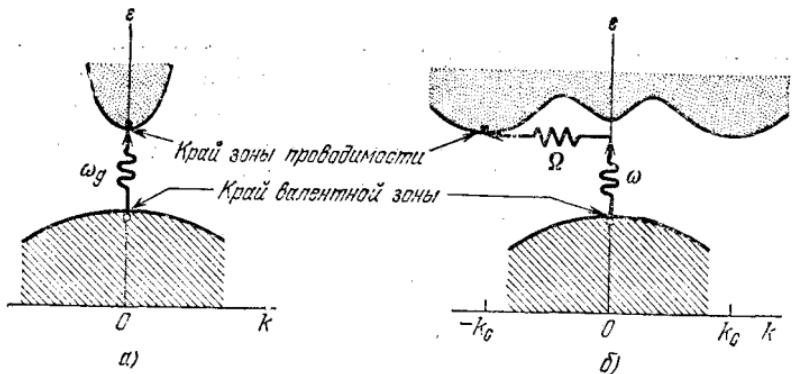


Рис. 11.7. а) Самая низкая точка зоны проводимости соответствует тому же значению \mathbf{k} , что и высшая точка валентной зоны. Изображен (вертикально вверх) прямой оптический переход, при котором \mathbf{k} почти не изменяется, поскольку поглощаемый фотон имеет очень малый волновой вектор. Пороговая частота ω_g для поглощения при прямом оптическом переходе определяется величиной энергетической щели $E_g = \hbar\omega_g$. б) Непрямой переход происходит с участием фотона и фонона, поскольку края зоны проводимости и валентной зоны удалены друг от друга в \mathbf{k} -пространстве. Пороговая энергия прямого процесса для случая б превышает действительную ширину щели. Пороговая энергия поглощения для непрямого перехода между краями зон составляет $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$, где Ω — частота излученного фона на с волновым вектором $\mathbf{K} \approx -\mathbf{k}_c$. При высоких температурах уже имеются фононы; если фонон поглощается одновременно с фотоном, пороговая энергия $\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$. Заметим, что на рисунках показаны только пороговые переходы. Переходы, вообще говоря, возможны почти между любыми парами точек этих двух зон, для которых могут выполняться законы сохранения энергии и волнового вектора.

поглощения непрерывного оптического спектра лежит при частоте ω_g , то ширина запрещенной зоны определяется из соотношения $E_g = \hbar\omega_g$ (см. рис. 11.6, а и рис. 11.7, а). При прямом процессе поглощения фотон поглощается кристаллом с образованием электрона и дырки. Непрямой процесс поглощения (см. рис. 11.6, б и рис. 11.7, б) имеет место, когда энергетические минимумы для электронов (в зоне проводимости) и для дырок (в валентной зоне) имеют место при различных значениях волнового вектора \mathbf{k} и «расстояние» между ними равно \mathbf{k}_c . В этом случае прямой переход, обусловленный поглощением фотона с энергией, равной минимуму ширины в запрещенной зоне, не будет удовлетворять закону сохранения волнового вектора, т. е. соотношение $\mathbf{k}_{\text{phot}} = \mathbf{k}_c$ не может выполняться, потому что волновые векторы фотонов в представляющей для нас интерес области энергий (порядка ~ 1 эВ) пренебрежимо малы по сравнению с \mathbf{k}_c . Однако в рассматриваемом случае возможно образование фона на с волновым вектором \mathbf{K} и частотой Ω . Тогда имеют место соотношения

$$\mathbf{k}_{\text{phot}} = \mathbf{k}_c + \mathbf{K} \approx 0, \quad \hbar\omega = E_g + \hbar\Omega,$$

удовлетворяющие законам сохранения. Энергия фона на $\hbar\Omega$ при этом обычно будет много меньше, чем ширина щели E_g . В данном случае фонон даже с большим волновым вектором служит, так сказать, дешевым поставщиком импульса кристалла, поскольку характерные величины энергий фононов ($\sim 0,01$ — $0,03$ эВ) малы в сравнении с шириной энергетической щели. Процесс может идти и с поглощением фонона. Если температура достаточно велика для образования фононов путем термического возбуждения, то возможны также процессы поглощения фотонов с поглощением фононов.

Величину щели между зонами можно вывести и из температурной зависимости проводимости или концентрации носителей в области собственной проводимости. Концентрацию носителей можно получить из измерений эффекта Холла (гл. 8), дополняемых иногда измерениями проводимости. Однако лишь оптические измерения позволяют определить, каким переходам, прямым или непрямым, отвечает наблюдаемая энергетическая щель. Например, в Ge и Si края зон «связаны» непрямыми переходами; в InSb края зон связаны прямыми переходами (см. рис. 11.8). В α -Sn щель отвечает прямым переходам, но при этом ширина щели точно равна нулю [5]. В кристаллах HgTe и HgSe, являющихся полуметаллами, наблюдаемая ширина щели оказывается отрицательной, что свидетельствует о перекрытии энергетических зон.

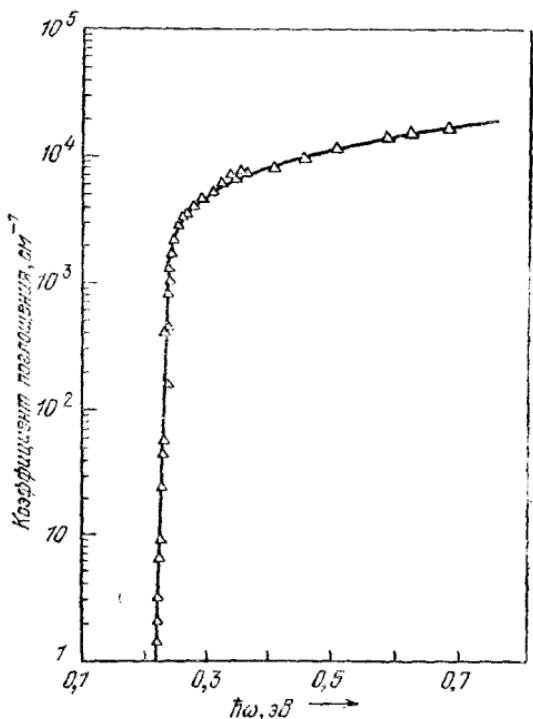


Рис. 11.8. Оптическое поглощение в чистом антимониде индия (InSb). Здесь переходы прямые, так как края зоны проводимости и валентной зоны отвечают центру зоны Бриллюэна при $\mathbf{k} = 0$. (G, W, Gobeli, H, Y, Fan.)

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Мы хотим определить зависимость концентрации собственных носителей от ширины энергетической щели; для этого вычислим количество электронов, переходящих в результате возбуждения при температуре T в зону проводимости, как функцию химического потенциала μ . В физике полупроводников μ часто называют *уровнем Ферми*¹⁾. Мы будем отсчитывать энергию от верхнего края (потолка) валентной зоны, как на рис. 11.9. При

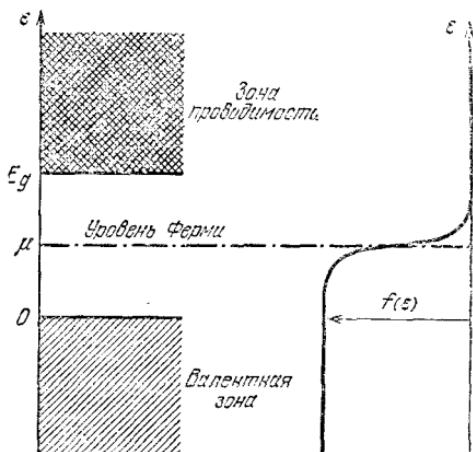


Рис. 11.9. Энергетическая схема, иллюстрирующая статистические расчеты. Функция распределения Ферми изображена в том же масштабе справа, для случая $k_B T \ll E_g$. Изображен случай собственного полупроводника, в котором уровень Ферми μ лежит внутри запрещенной зоны.

интересующих нас температурах можно предположить, что в зоне проводимости $\epsilon - \mu \gg k_B T$, и функция распределения Ферми — Дирака сведется к

$$f \approx \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right). \quad (11.1)$$

Значение величины f — это вероятность того, что электронное состояние зоны проводимости занято. Напомним, что μ есть энергия, при которой $f = 1/2$, но формула (11.1) справедлива приближенно в предположении $f \ll 1$. Будем считать, что для энергии электрона в зоне проводимости имеет место зависимость

$$\epsilon_k = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (11.2)$$

¹⁾ Эта терминология не очень удачна. Строго говоря, уровень Ферми — это уровень, на котором еще есть электроны при абсолютном нуле (в модели свободных электронов); он определяется лишь концентрацией электронов и совпадает (при абсолютном нуле) с энергией Ферми, или с химическим потенциалом μ ($T = 0$), т. е. со свободной энергией на один электрон. При конечных температурах ($T \neq 0$) энергия Ферми (химический потенциал) становится функцией температуры и не равна энергии, соответствующей уровню Ферми. Нестрогость состоит в том, что и при $T \neq 0$ энергию Ферми называют уровнем Ферми, который, таким образом, становится зависящим от температуры и, будучи средней величиной, может не отвечать никакому из разрешенных уровней энергетического спектра (например, он может оказаться в запрещенной зоне). — Прим. ред.

где m_e — эффективная масса электрона. Тогда в соответствии с (7.24) число состояний с энергиями между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$ на единицу объема равно

$$\mathcal{D}_e(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\epsilon - E_g)^{1/2} d\epsilon. \quad (11.3)$$

Используя (11.1) и (11.3), для числа электронов в зоне проводимости (на единицу объема) получим:

$$n = \int_{E_g}^{\infty} \mathcal{D}_e(\epsilon) f_e(\epsilon) d\epsilon = \\ = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) \int_{E_g}^{\infty} (\epsilon - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) d\epsilon. \quad (11.4)$$

Выполнив интегрирование, получим¹⁾:

$$n = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right). \quad (11.5)$$

Задача не решена, пока не известно μ . Полезно также рассчитать равновесную концентрацию дырок p . Функция распределения для дырок f_h связана с функцией распределения для электронов f_e соотношением $f_h = 1 - f_e$, поскольку дырка определяется как отсутствие электрона. Имеем:

$$f_h = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right) + 1} \approx \exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right), \quad (11.6)$$

в предположении $(\mu - \epsilon) \gg k_B T$. Если дырки у потолка валентной зоны ведут себя как частицы с эффективной массой m_h , плотность дырочных состояний определяется как

$$\mathcal{D}_h(\epsilon) d\epsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-\epsilon)^{1/2} d\epsilon. \quad (11.7)$$

Напомним снова, что энергия отсчитывается от потолка валентной зоны вверх. Действуя далее тем же путем, что и при выводе

¹⁾ В обозначениях, которые автор использовал в своей книге [6] (гл. 11), этот результат можно записать в виде

$$n = \frac{2\lambda \exp(-E_F/k_B T)}{V_Q(\epsilon)}, \quad (11.5a)$$

где

$$V_Q(\epsilon) = (2\pi\hbar^2/m_e k_B T)^{3/2} \quad (11.5b)$$

— квантовый объем, приходящийся на электрон проводимости, а λ — абсолютная активность, равная $\exp(\mu/k_B T)$. Иной вывод соотношения (11.9) приведен в статье Киттеля [7].

(11.4), для концентрации дырок в валентной зоне получим:

$$p = \int_{-\infty}^0 \mathcal{D}_h(\epsilon) f_h(\epsilon) d\epsilon = 2 \left(\frac{m_h k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{\mu}{k_B T} \right). \quad (11.8)$$

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

$$np = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_e m_h)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{E_g}{k_B T} \right). \quad (11.9)$$

Этот полезный результат не содержит значения уровня Ферми μ . Полученное выражение есть закон действующих масс¹⁾.

Мы нигде при выводе не предполагали проводимость собственной — соотношение (11.9) справедливо также и в присутствии примесей. Единственное предположение, сделанное при выводе (11.9), заключается в том, что энергетическое расстояние уровня Ферми от краев обеих зон должно быть велико по сравнению с $k_B T$, и, следовательно, соотношения (11.1) — (11.6) отвечают разумным приближениям.

Экспериментальные данные, иллюстрирующие соотношение (11.9) для кремния, приведены на рис. 11.10²⁾. При 300°К произведение np для германия равно $3,6 \cdot 10^{27} \text{ см}^{-6}$, а для кремния $4,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-6}$; при расчете предполагается, что $m_e = m_h = m$.

Поскольку произведение электронной и дырочной концентраций является при заданной температуре постоянной величиной, не зависящей от концентрации примесей, то при введении небольшого количества примеси, увеличивающей, скажем, n , должна понизиться p . Этот результат важен для практики: с помощью введения подходящих примесей мы можем снизить

¹⁾ Из соображений кинетики ясно, что произведение np постоянно при заданной температуре. Предположим, что равновесное распределение электронов и дырок поддерживается облучением кристалла фотонами, испускаемыми абсолютно черным телом. Фотоны порождают пары электрон — дырка с быстротой $A(T)$, а быстрота рекомбинации (реакция $e + h = \text{фотон}$) пусть равна $B(T)np$. Тогда

$$\frac{dn}{dt} = A(T) - B(T) np = \frac{dp}{dt}.$$

При равновесии $dn/dt = 0$, $dp/dt = 0$, так что $np = A(T)/B(T)$.

²⁾ В подписи к рис. 11.10 приведено выражение для np , записанное так, чтобы соответствовать приведенным экспериментальным данным для кремния. Коэффициент перед $\exp(-E_g/k_B T)$ в этом случае заметно больше, чем рассчитанный по формуле (11.9). Если ширина щели E_g зависит от температуры (как это и есть в данном случае) и эта зависимость имеет, например, вид $E_g(T) = E_g(0)(1 - \alpha T)$, то в первом приближении перед $\exp(-E_g(0)/k_B T)$ появится множитель вида $\exp(\alpha E_g/k_B)$, не зависящий от температуры,

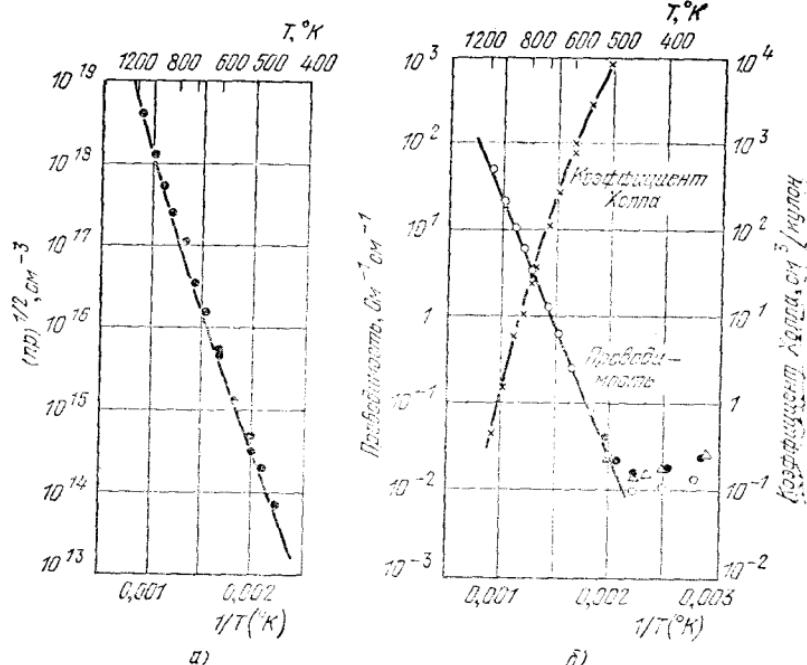


Рис. 11.10. а) Зависимость логарифма произведения концентраций носителей $(np)^{1/2}$ в кремнии в области собственной проводимости от обратной абсолютной температуры. Точки — результаты экспериментов. Жирная линия — эмпирическая зависимость, полученная по точкам для температур выше 700°К: $np = 1,5 \cdot 10^{33} T^3 \exp(-1,21/k_B T)$; здесь постоянная Больцмана k_B выражена в эВ/°К. Отсюда можно получить ширину энергетической щели: $E_g(T=0) = 1,21$ эВ. б) Проводимость и коэффициент Холла в области собственной проводимости для кремния. (Из работы Морина и Мейта [2].)

полную концентрацию носителей $n + p$, иногда даже очень сильно. Такое снижение называется *компенсацией* одних примесей добавлением других.

КОНЦЕНТРАЦИЯ СОБСТВЕННЫХ НОСИТЕЛЕЙ

В полупроводнике с собственной проводимостью число электронов равно числу дырок, поскольку, покидая валентную зону под действием теплового возбуждения, каждый электрон создает единственную дырку. Таким образом, из формулы (11.9), введя индекс i (*intrinsic* — собственная), получим:

$$n_i = p_i = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \quad (11.10)$$

Число возбужденных собственных носителей экспоненциально зависит от $E_g/2k_B T$, где E_g — ширина энергетической щели. Полагая равными (11.5) и (11.8), получим:

$$\exp\left(\frac{2\mu}{k_B T}\right) = \left(\frac{m_h}{m_e}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right), \quad (11.11)$$

или, разрешая (11.11) относительно химического потенциала,

$$\mu = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (11.12)$$

Если $m_h = m_e$, то $\mu = E_g/2$, т. е. уровень Ферми лежит в середине запрещенной зоны.

На первый взгляд это утверждение не согласуется с общим результатом теории о том, что в среднем вероятность заполнения уровня Ферми равна 1/2; однако, если бы уровню Ферми соответствовало какое-либо состояние, то вероятность того, что оно было бы занято, действительно равнялась бы 1/2.

Подвижность в области собственной проводимости. Подвижность¹⁾ определяется как дрейфовая скорость, отнесенная к единице напряженности электрического поля:

$$\mu = \frac{|v|}{E}.$$

Знак ее считается положительным как для электронов, так и для дырок, хотя направления их дрейфа противоположны.

В идеальном полупроводнике с собственной проводимостью подвижность определяется рассеянием на решетке, т. е. столкновениями электронов с фононами (электрон-фононным взаимодействием). В реальных полупроводниках с собственной проводимостью всегда имеется некоторое количество примесных атомов, которые и обусловливают в основном рассеяние электронов при низких температурах, когда фононы отсутствуют, однако при высоких температурах преобладает рассеяние на колебаниях решетки.

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

$$\sigma = (ne\mu_e + pe\mu_h), \quad (11.13a)$$

где n и p — концентрации соответственно электронов и дырок. Сравнивая это выражение с формулой $\sigma = ne^2\tau/m$ для «статической» проводимости, получаем:

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e}; \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h}. \quad (11.13b)$$

Подвижности, по-видимому, зависят от температуры по обыкновенному степенному закону. В области собственной проводимости зависимость от температуры определяется в основном экспоненциальной зависимостью $\exp(-E_g/2k_B T)$ концентрации

¹⁾ Поскольку подвижность мы обозначаем буквой μ , т. е. той же, что и химический потенциал, то, во избежание недоразумений, эта буква, используемая в смысле подвижности, будет снабжаться индексами: μ_e (для электронов) или μ_h (для дырок), так что далее будут встречаться в качестве подвижностей лишь μ_e и μ_h .

Подвижность носителей при комнатной температуре

Кристалл	Подвижность, см ² /В·сек		Кристалл	Подвижность, см ² /В·сек	
	электроны	дырки		электроны	дырки
Алмаз	1800	1200	GaSb	4000	1400
Si	1300	500	PbS	550	600
Ge	4500	3500	PbSe	1020	930
InSb	77000	750	PbTe	1620	750
InAs	33000	460	AgCl	50	—
InP	4600	150	KBr (100 °K)	100	—

Большинство приведенных значений обусловлены, по-видимому, решеточным рассеянием. Более полные данные имеются в справочнике [4].

носителей. Это обстоятельство и позволяет использовать данные по проводимости для нахождения ширины запрещенной зоны.

Экспериментальные значения подвижности¹⁾ при комнатной температуре приведены в табл. 11.2. Для сравнения укажем, что в меди при комнатной температуре подвижность электронов составляет лишь 35 см²/В·сек. Для большинства кристаллов, указанных в табл. 11.2, приведенные значения подвижности обусловлены, вероятно, решеточным рассеянием, т. е. рассеянием на фонарах. В кристаллах с узкой запрещенной зоной электроны обладают обычно более высокими значениями подвижности. Как отмечалось в гл. 10, при узкой запрещенной зоне эффективные массы малы, что согласно (11.13б) приводит к высоким значениям подвижности. Наибольшее значение подвижности электронов в полупроводниках наблюдалось в кристаллах PbTe при 4 °K; это значение равно 5·10⁶ см²/В·сек.

В системе СГС подвижность выражается в единицах см²/(СГСЭ-ед. потенциала)·сек; эта единица численно в 300 раз больше обычно применяемой единицы практической системы 1 см²/В·сек.

ПРИМЕСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Некоторые примеси и некоторые виды дефектов решетки могут весьма существенным образом влиять на электрические свойства полупроводников. Например, добавление в кремний бора в количестве одного атома на 10⁵ атомов кремния увеличивает проводимость при комнатной температуре в тысячу раз по сравнению с чистым кремнием. В сложных полупроводниках недо-

¹⁾ Сведения о подвижности электронов в кристаллах галогенидов щелочных металлов имеются в статье Аренкиля и Брауна [8].

статок (по сравнению со стехиометрическим составом) одного из компонентов может давать тот же эффект, что и примесь; такие полупроводники называют полупроводниками с нарушенным стехиометрическим составом (*deficit semiconductors*) (см. задачу 11.5). Небольшая добавка примеси к полупроводнику называется *легированием*.

Рассмотрим конкретный пример влияния примесей на свойства кремния и германия. Эти элементы кристаллизуются в структуре алмаза (рис. 1.29). Каждый атом образует четыре ковалентные связи, по одной с каждым из четырех ближайших соседей, в соответствии со своей химической валентностью, равной четырем. Если пятивалентный атом примеси, например фосфора, мышьяка или сурьмы, замещает в решетке нормальный атом, то после образования четырех ковалентных связей с ближайшими соседями останется один валентный электрон; такой способ внедрения примеси искажает решетки минимально возможным образом.

ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

На рис. 11.11 схематически изображена структура, в которой у атома примеси, потерявшего электрон, возник избыточный положительный заряд. Измерения постоянной решетки подтверждают, что пятивалентные атомы примеси действительно скорее замещают в решетке нормальные атомы, чем располагаются в междусузлиях. Атомы примеси, способные отдавать при ионизации электроны, называют *донорами*. В целом же кристалл остается нейтральным, поскольку электрон остается в кристалле.

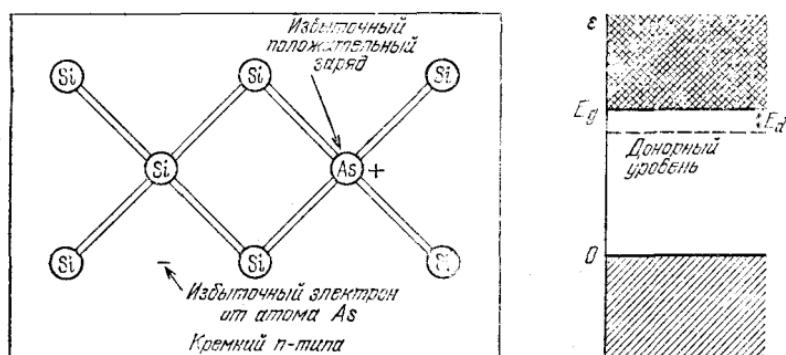


Рис. 11.11. Расположение зарядов в решетке кремния при наличии атома примеси мышьяка. Мышьяк (As) имеет пять валентных электронов, а кремний (Si) — только четыре. Таким образом, четыре электрона As образуют тетраэдрические ковалентные связи, подобные связям Si, а пятый электрон осуществляет проводимость. Атом мышьяка называется *донором* (донорным атомом), поскольку при ионизации он отдает электрон в зону проводимости.

Избыточный электрон движется в кулоновском поле примесного атома с потенциалом $e/\epsilon r$, где ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость ковалентного кристалла. Множитель $1/r$ учитывает уменьшение кулоновских сил, действующих между зарядами, обусловленное электронной поляризацией среды. Такая трактовка пригодна для орбит, достаточно больших по сравнению с расстоянием между атомами, и для медленных движений электрона, таких, что орбитальная частота мала по сравнению с частотой ω_g , соответствующей ширине запрещенной зоны. Эти условия хорошо выполняются для внешних электронов атомов P, As или Sb при введении их в качестве доноров в кристаллы Ge или Si.

Оценим теперь энергию связи донорной примеси. Боровскую теорию водородного атома легко изменить для нашего случая, вводя диэлектрическую проницаемость среды и эффективную массу электрона в периодическом поле кристалла.

Энергия связи электрона в атоме водорода равна $-e^4 m / 2\hbar^2$ в системе СГС или $-e^4 m / (4\pi\epsilon_0\hbar)^2$ в системе СИ. В случае полупроводника следует заменить e^2 на e^2/ϵ и m на m^* ; в результате мы получим выражение для энергии ионизации донора в полупроводнике:

$$(\text{СГС}) \quad E_d = \frac{e^4 m^*}{2\epsilon e^2 \hbar^2}; \quad (\text{СИ}) \quad E_d = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar)^2}. \quad (11.14)$$

Боровский радиус орбиты электрона в атоме водорода в основном состоянии имеет вид $\hbar^2/m e^2$ в системе СГС или $4\pi\epsilon_0\hbar^2/m e^2$ в системе СИ. Итак, для боровского радиуса донора получим:

$$(\text{СГС}) \quad a_d = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^* e^2}; \quad (\text{СИ}) \quad a_d = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m^* e^2}. \quad (11.15)$$

Применение этого результата к германию и кремнию затруднено анизотропным характером эффективной массы электрона проводимости; этот вопрос будет рассмотрен ниже. Однако поправка к энергии донора, связанная с диэлектрической проницаемостью, наиболее важна, поскольку последняя входит в выражение для энергии (11.14) в квадрате, а эффективная масса — лишь в первой степени.

Общее представление об энергии примесных уровней можно получить, воспользовавшись усредненным значением для анизотропной эффективной массы: мы будем считать $m^* \approx 0,1m$ для электронов в германии и $m^* \approx 0,2m$ для электронов в кремнии. В качестве примера приведем типичные значения статической диэлектрической проницаемости: 5,5 у алмаза, 11,7 у кремния, 15,8 у германия. У некоторых полупроводниковых кристаллов статическая диэлектрическая проницаемость много больше: 205 у PbS, 400 у PbTe, 1770 у SnTe.

Энергия ионизации свободного атома водорода равна 13,6 эВ. Для германия энергия ионизации донора E_d в нашей модели

Энергии ионизации доноров E_d (в эВ)
в германии и кремнии

Донорами служат примесные атомы пятивалентных элементов.

	P	As	Sb
Si	0,045	0,049	0,039
Ge	0,0120	0,0127	0,0096

составляет 0,006 эВ, что соответствует умножению на коэффициент $m^*/m_e^2 = 4 \cdot 10^{-4}$; соответствующий результат для кремния составляет 0,02 эВ. Расчет (см. [9–11], а также [12], гл. 14) с использованием всех компонент тензора анизотропной массы дает 0,00905 эВ для германия и 0,0298 эВ для кремния. Латтингджер и Кон рассматривали также уточнения таких расчетов для кремния. Наблюденные значения энергий ионизации доноров приведены в табл. 11.3.

Радиус первой боровской орбиты увеличивается в em/m^* раз по сравнению со значением 0,53 Å для свободного атома водорода. Соответствующий радиус составляет $160 \cdot 0,53 \approx 80$ Å для германия и $60 \cdot 0,53 \approx 30$ Å для кремния. Эти радиусы столь велики, что орбиты примесных атомов перекрываются даже при относительно низких концентрациях примесей.

Подобно тому как введение в Ge или Si примеси атомов пятивалентного элемента приводит к появлению электронов,

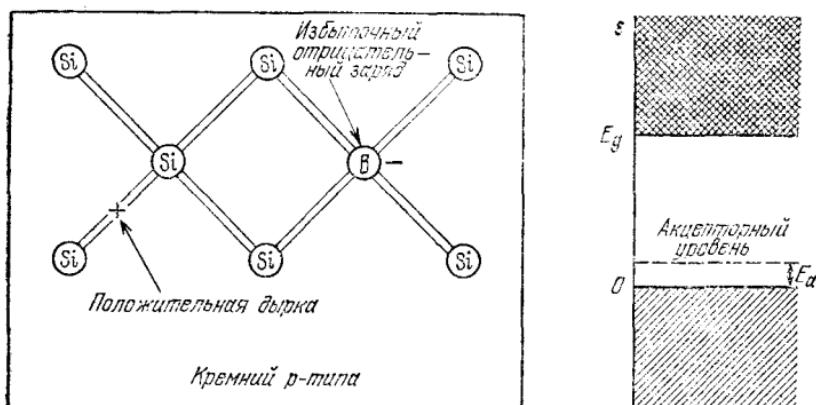


Рис. 11.12. Атом бора (B) имеет только три валентных электрона; он может «укомплектовать» свои тетраэдрические связи, лишь «заимствовав» один электрон из связи Si—Si, образуя дырку в валентной зоне кремния. Образовавшаяся положительная дырка принимает участие в проводимости. Атом бора называется *акцептором* именно потому, что при ионизации захватывает электрон из валентной зоны. При абсолютном нуле дырка становится связанный.

ТАБЛИЦА II.4

Энергии ионизации акцепторов E_a (в эВ) в германии и кремнии

Акцепторами служат примесные атомы трехвалентных элементов.

	B	Al	Ga	In
Si	0,045	0,057	0,065	0,16
Ge	0,0104	0,0102	0,0108	0,0112

введение примеси атомов трехвалентных элементов приводит к появлению дырок (см. рис. 11.12). Типичными трехвалентными примесями являются B, Al, Ga и In. Такие примеси называются **акцепторами**, поскольку они могут захватывать электроны из валентной зоны, создавая в ней подвижные дырки.

При ионизации акцептора и образовании дырки потребляется некоторое количество энергии. (В принципе задача об акцепторах аналогична задаче о донорах, хотя построение соответствующей наглядной модели потребует от читателя некоторого усилия. В обычной схеме энергетических зон электрон, приобретая энергию, перемещается вниз.)

Экспериментальные значения энергий ионизации акцепторов в германии и кремнии приведены в табл. 11.4. Видно, что энергии ионизации акцепторов того же порядка величины, что и энергии ионизации доноров. Боровская модель с теми же изменениями, что для электронов, качественно применима и для дырок, но расчет эффективной массы для германия и кремния сильно усложняется из-за необходимости учета вырождения, существующего, как мы увидим, в верхней части валентной зоны¹⁾.

Взглянув на табл. 11.3 и 11.4, можно заметить, что энергии ионизации доноров и акцепторов сравнимы с $k_B T$ при комнатной температуре ($k_B T = 0,026$ эВ). Поэтому тепловая ионизация доноров и акцепторов существенно оказывается на проводимости германия и кремния при комнатной температуре. Если, например, атомов донора существует больше, чем атомов акцептора, тепловая ионизация будет поставлять в зону проводимости избыточные электроны и проводимость образца будет определяться в основном электронами (отрицательными зарядами). В таком случае говорят, что материал относится к *n*-типу. Если же преобладают акцепторы, то в валентной зоне образуются избыточные дырки (положительные заряды), которые в основном и обусловливают проводимость. В этом случае материал

¹⁾ См. в связи с этим работу Липари и Балдереша [13].

относят к p -типу. Во многих случаях тип полупроводника (n -тип или p -тип) можно грубо примерно определить по знаку э. д. с. Холла (см. гл. 8).

Другим простейшим лабораторным методом может служить определение знака термо-э. д. с. Если два конца образца находятся при различных температурах, то носители тока стремятся концентрироваться на более холодном конце¹⁾. Избыточная концентрация, превышающая концентрацию, соответствующую локальному тепловому равновесию, приводит к возникновению разности потенциалов, знак которой определяет знак заряда носителей тока.

Напомним, что в отсутствие примесей, когда число электронов равно числу дырок, полупроводник называется собственным. Концентрация электронов при собственной проводимости n_i при 300°K равна $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для германия и $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ для кремния; удельное сопротивление материала с собственной проводимостью равно $43 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для германия и $2,6 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для кремния. Минимальная достигнутая в настоящее время концентрация примесей составляет примерно 10^{10} атомов на 1 см^3 , так что проводимость германия может быть собственной при комнатной температуре, чего нельзя сказать о кремнии.

Примеси, не способные к ионизации, не влияют на концентрацию носителей и могут присутствовать и в больших количествах — электрические измерения не обнаруживают их.

ТЕПЛОВАЯ ИОНИЗАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ

Расчет концентрации электронов проводимости, освобожденных при ионизации доноров, аналогичен стандартному в статистической механике расчету тепловой ионизации атомов водорода. Если акцепторы отсутствуют, то в предельном случае низких температур ($k_B T \ll E_d$) для n получим результат:

$$n \approx (n_0 N_d)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right), \quad (11.16)$$

где $n_0 = 2(m_e k_B T / 2\pi \hbar^2)^{1/2}$, N_d — концентрация доноров. Чтобы получить выражение (11.6), мы применяем законы химического равновесия к отношению концентраций, а именно:

$$\frac{[e][N_d^+]}{[N_d]} = \text{функция температуры},$$

а затем полагаем

$$[N_d^+] = [e] = n.$$

¹⁾ Это утверждение следует из рассмотрения, приведенного в книге Киттеля [6], см. формулу (11.83).

Аналогичный результат справедлив и для акцепторов; его легко получить, вводя соответствующие изменения в ход рассуждений и предполагая, что доноры отсутствуют. Если концентрации доноров и акцепторов сравнимы по величине, то ситуация резко усложняется и соответствующие уравнения решаются численными методами.

Подвижность носителей тока при наличии примесей. При относительно малом количестве примесных атомов или при высоких температурах подвижность носителей тока определяется их рассеянием на фононах. При повышении концентрации примесей может оказаться существенным рассеяние на примесных атомах. Характер рассеяния на примесях будет зависеть от того, нейтральны или ионизованы примесные атомы. Для нейтральных примесных атомов задача эквивалентна случаю рассеяния электрона на атоме водорода. Заметим, что в кристалле площадь первой боровской орбиты возрастает в $(\varepsilon m/m^*)^2$ раз. Точное решение задачи о сечении рассеяния на нейтральной примеси в том диапазоне энергий, который представляет интерес для полупроводников, весьма сложно.

Рассеяние носителей на ионизованных донорах или акцепторах рассмотрели Конуэлл и Вайскопф, которые использовали формулу рассеяния Резерфорда.

Рассеяние на примесях снижает подвижность; это иллюстрирует рис. 11.13, на котором приведены экспериментальные данные для подвижности электронов в AgCl .

Анализ экспериментальных результатов. Довольно полное представление о физических свойствах и поведении полупроводников можно получить из измерений зависимости электропроводности и коэффициента Холла от температуры и от количества примесей в широком диапазоне этих параметров¹⁾.

Для простого металла коэффициент Холла имеет вид

$$R_H = -\frac{1}{nec},$$

где n — концентрация электронов. В полупроводниках связь между R_H и n может быть несколько иной в соответствии с характером зависимости скорости электрона от длины свободного пробега. На рис. 11.14, *a* приведены для ряда образцов кремния, легированного мышьяком в качестве донора, кривые температурной зависимости концентрации носителей тока (электронов), рассчитанные по результатам измерений э. д. с. Холла. При температурах выше комнатной практически все доноры ионизованы. Ниже 100°К концентрация носителей тока (электронов) уменьшается, так как часть доноров становится неионизованными.

¹⁾ Первые обстоятельные исследования германия проведены в работах [14, 15], кремния — в работе [2].

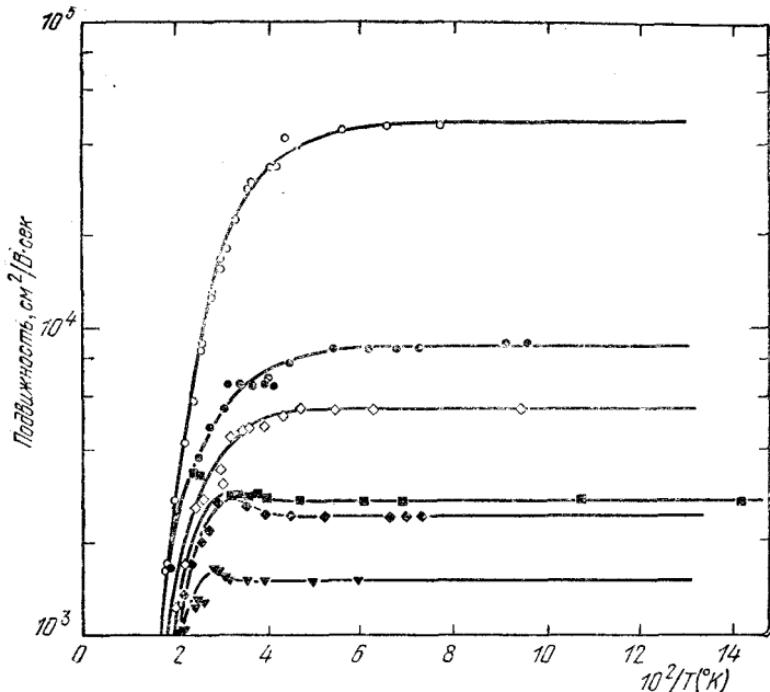


Рис. 11.13. Подвижность электронов в кристаллах AgCl с различным количеством примесей. Максимальное измеренное значение подвижности равно $45\ 000\ \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$. При низких температурах подвижность ограничивается степенью чистоты кристалла (количеством примеси), а при высоких — рассеянием оптических фононами. (По Т. Мазуми, Р. Аренкилю и Ф. Брауну.)

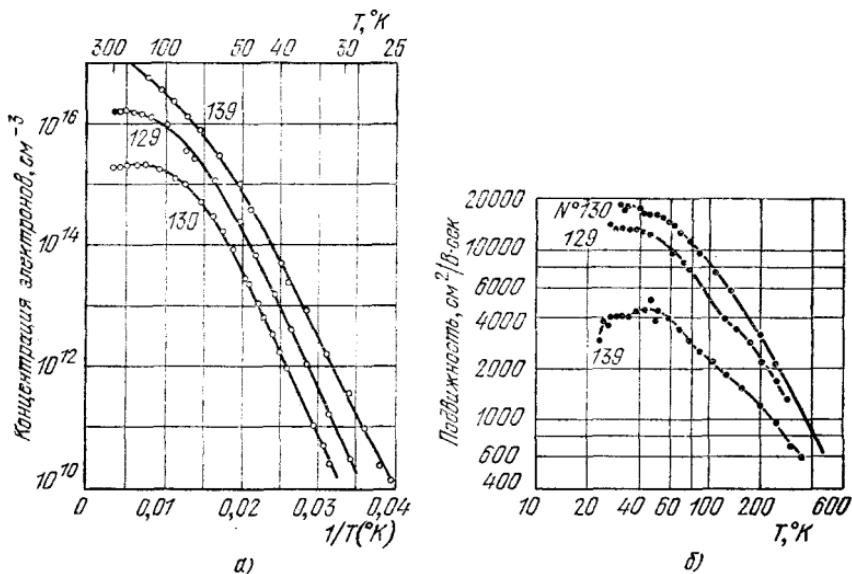


Рис. 11.14. Температурная зависимость концентрации электронов — носителей тока (а) и холловской подвижности (б) для трех образцов кремния с примесью мышьяка. (По Морину и Мейта.)

Если в протекающем электрическом токе преобладает какой-либо один тип носителей, то их подвижность μ можно вычислить (с точностью до множителя порядка единицы), просто перемножая проводимость и коэффициент Холла:

$$(\text{СГС}) \quad c|R_H|\sigma = c \left(\frac{1}{ne} \right) \left(\frac{ne^2\tau}{m^*} \right) = \frac{e\tau}{m^*} = \mu; \quad (11.17)$$

$$(\text{СИ}) \quad |R_H|\sigma = \left(\frac{1}{ne} \right) \left(\frac{ne^2\tau}{m^*} \right) = \frac{e\tau}{m^*} = \mu.$$

Произведение $c|R_H|\sigma$ или $|R_H|\sigma$ называется *холловской подвижностью*. На рис. 11.14, б приведены кривые температурной зависимости холловской подвижности для трех образцов кремния, легированного мышьяком в качестве донора.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ

На рис. 11.15 приведена схема зоны проводимости и валентной зоны для германия, полученная из теоретических расчетов с учетом имеющихся экспериментальных результатов.

Верхний край валентной зоны кристалла германия (а также и кремния) находится при $k = 0$. Его положение может быть рассчитано по энергиям состояний $p_{3/2}$ и $p_{1/2}$ свободного атома. Это с очевидностью следует из расчета волновых функций в приближении сильной связи. Уровень $p_{3/2}$ четырехкратно вырожден, как и в свободном атоме; этим четырем состояниям отвечают магнитные квантовые числа $m_J = \pm 3/2$ и $m_J = \pm 1/2$. Уровень $p_{1/2}$ вырожден двукратно, и соответственно $m_J = \pm 1/2$. Уровень $p_{3/2}$ выше, чем $p_{1/2}$; эта разность энергий характеризует спин-орбитальное взаимодействие. Нижний край зоны проводимости лежит, однако, не при $k = 0$. Это подтверждается как экспериментами по циклотронному резонансу, так и данными по оптическому поглощению, соответствующему непрямым переходам (см. рис. 11.6, б).

Циклотронный резонанс в полупроводниках. В нескольких полупроводниках форму энергетической поверхности зоны проводимости и валентной зоны вблизи их краев¹⁾ можно определить экспериментально по измерениям циклотронного резонанса. Определение формы энергетической поверхности эквивалентно определению компонент тензора эффективных масс, поскольку

$$\left(\frac{1}{m_{\mu\nu}^*} \right) = \hbar^{-2} \frac{\partial^2 e}{\partial k_\mu \partial k_\nu}.$$

¹⁾ Современные успехи в изучении коэффициентов отражения полупроводников в ультрафиолетовой области дали возможность приближенного определения общих особенностей формы энергетических поверхностей. Совершенствование этих экспериментов связано с возможностью модулирования отражения электрическими полями и упругими напряжениями. См. обзор Кардона [16].

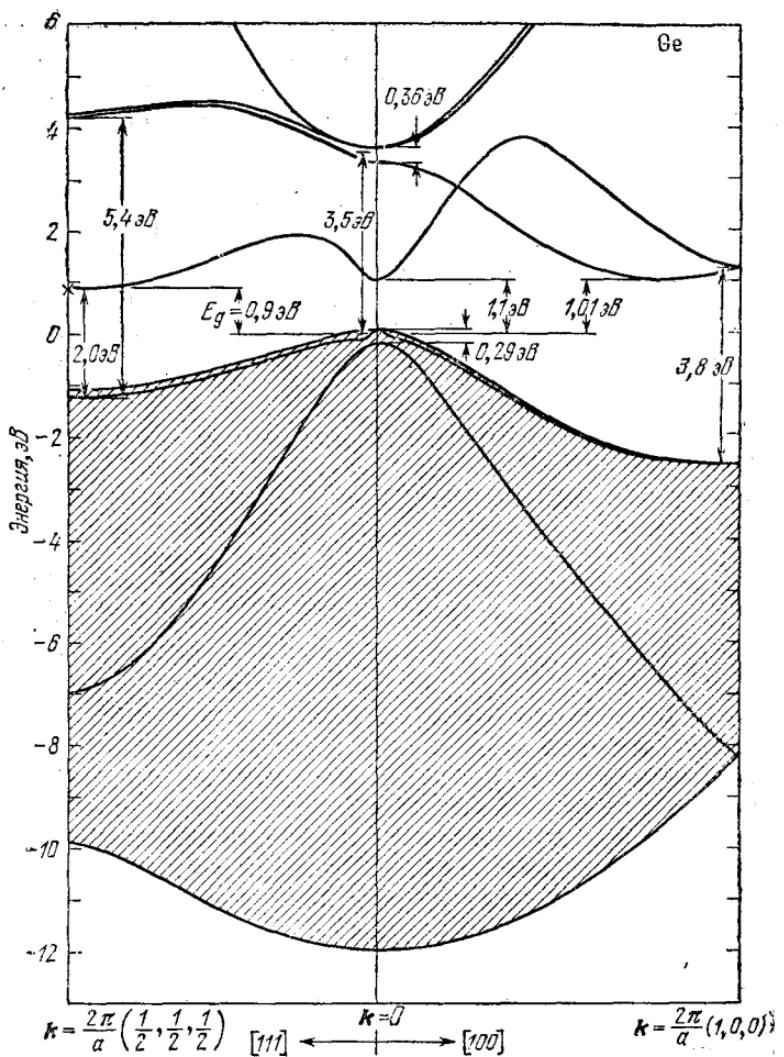


Рис. 11.15. Структура энергетических зон германия, построенная на основе расчетов К. Фонга. Основные особенности зонной структуры хорошо согласуются с экспериментальными данными. Заштрихованная область соответствует четырем валентным связям. Тонкая структура края валентной зоны обусловлена спин-орбитальным взаимодействием.

Циклотронный резонанс в полупроводнике происходит несколько иначе, чем в металле, поскольку при низкой концентрации носителей высокочастотное поле будет охватывать весь объем образца. Поэтому в полупроводнике вся орбита носителя будет находиться в однородном высокочастотном поле.

Носители тока приобретают ускорение, двигаясь по спиральным орбитам, оси которых совпадают с направлением

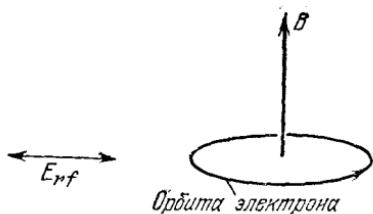


Рис. 11.16. Схема расположения полей в опытах по циклотронному резонансу в полупроводнике. Направления вращения для дырок и электронов противоположны.

постоянного магнитного поля. Для угловой частоты ω_c носителей (циклотронной частоты) имеем:

$$(СГС) \quad \omega_c = \frac{eB}{m^*c}; \quad (СИ) \quad \omega_c = \frac{eB}{m^*},$$

где m^* — соответствующая эффективная масса. Резонансное поглощение энергии высокочастотного электрического поля, которое наложено перпендикулярно к постоянному магнитному полю (см. рис. 11.16), имеет место при совпадении его частоты с циклотронной частотой. Электроны и дырки врачаются в магнитном поле в противоположных направлениях.

Интересно сопоставить порядки величин некоторых физических характеристик, относящихся к этому эксперименту. В оценках будем полагать $m^*/m \approx 0.1$. При $f_c = 24$ ГГц, или $\omega_c = 1.5 \cdot 10^{11}$ рад/сек, резонанс будет иметь место при поле $B \approx 860$ Гс. Ширина линий определяется средним временем между столкновениями τ , и для отчетливого резонанса необходимо выполнение условия $\omega_c \tau \geq 1$. Другими словами, средняя длина свободного пробега должна быть достаточно велика, чтобы между последовательными столкновениями носитель успел пройти хотя бы $1/2\pi$ долю своего возможного кругового пути. При $\omega_c = 1.5 \cdot 10^{11}$ рад/сек требуется $\tau = 10^{-11}$ сек или более. При комнатной температуре времена релаксации носителей в кристаллах очень малы, их значения лежат обычно в пределах 10^{-13} — 10^{-15} сек.

Для получения времен релаксации достаточно больших, чтобы стало возможным наблюдение циклотронного резонанса на обычных частотах СВЧ диапазона, необходимо иметь кристаллы высокой чистоты и работать при водородных и гелиевых температурах. Эти требования снижаются, если использовать поля значительно более высоких частот, но тогда нужны и более сильные магнитные поля. Импульсные магнитные поля с напряженностью 400 кГс и более стали теперь доступными для ряда физических лабораторий.

Проведем теперь расчет частоты циклотронного резонанса для электрона в случае, когда энергетическая поверхность имеет форму сфероида. Полученные для этого случая результаты применимы по отношению к электронам в нижней части зоны проводимости Si, Ge и многих других полупроводниковых кристаллов. Если отсчет волновых векторов производить от края энер-

гетической зоны, то энергию можно записать в следующей форме:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_t} + \frac{k_z^2}{2m_l} \right), \quad (11.18)$$

где m_t, m_l — параметры, характеризующие соответственно попечную и продольную эффективные массы. Поверхность, на которой $\epsilon(\mathbf{k}) = \text{const}$, имеет форму сфероида. Используя известное определение $v = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k})$, получим (для обычного пространства) компоненты скорости электрона:

$$v_x = \hbar k_x / m_t, \quad v_y = \hbar k_y / m_t, \quad v_z = \hbar k_z / m_l.$$

Уравнение движения в \mathbf{k} -пространстве:

$$(\text{СГС}) \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (11.19)$$

Выражение (11.19) и последующие выражения вплоть до (11.29), записанные в системе единиц СГС, можно без труда переписать в системе единиц СИ, положив всюду $c = 1$. Если магнитное поле \mathbf{B} лежит в экваториальной плоскости сфероида в направлении оси k_x , то в компонентах по оси x и y из уравнения (11.19) получим:

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = 0, \quad \hbar \frac{dk_y}{dt} = -\frac{eB}{c} v_z = -\hbar \frac{eB}{m_l c} k_z, \quad (11.20)$$

или

$$\frac{dk_y}{dt} = -\omega_l k_z, \quad \omega_l \equiv \frac{eB}{m_l c}. \quad (11.21)$$

Для оси z далее получим:

$$\frac{dk_z}{dt} = \frac{eB}{c} v_y = \hbar \frac{eB}{m_t c} k_y, \quad (11.22)$$

или

$$\frac{dk_z}{dt} = \omega_t k_y, \quad \omega_t \equiv \frac{eB}{m_t c}. \quad (11.23)$$

Продифференцируем (11.21) по времени:

$$\frac{d^2 k_y}{dt^2} = -\omega_l \frac{dk_z}{dt}; \quad (11.24)$$

подставим сюда выражение для dk_z/dt согласно (11.23); получим:

$$\frac{d^2 k_y}{dt^2} + \omega_l \omega_t k_y = 0. \quad (11.25)$$

Это не что иное, как уравнение движения гармонического осциллятора с собственной частотой

$$(СГС) \quad \omega_0 = (\omega_t m_t)^{1/2} = \frac{eB}{(m_t m_t)^{1/2} c}. \quad (11.26)$$

Итак, мы получили циклотронную частоту для случая, когда магнитное поле лежит в экваториальной плоскости сфероида, представляющего энергетическую поверхность.

Если поле B параллельно оси симметрии сфероида, например оси k_z , то уравнения движения имеют вид:

$$\frac{dk_x}{dt} = -\omega_t k_y, \quad \frac{dk_y}{dt} = \omega_t k_x, \quad (11.27)$$

откуда следует:

$$\frac{d^2 k_x}{dt^2} + \omega_t^2 k_x = 0. \quad (11.28)$$

Это опять-таки уравнение, описывающее движение гармонического осциллятора с собственной частотой

$$(СГС) \quad \omega_0 = \omega_t = \frac{eB}{m_t c}. \quad (11.29)$$

В том случае, когда направление постоянного магнитного поля образует угол θ с продольной осью сфероида, представляющего энергетическую поверхность (11.18), для эффективной массы, определяемой циклотронным резонансом, имеем:

$$\left(\frac{1}{m_c}\right)^2 = \frac{\cos^2 \theta}{m_t^2} + \frac{\sin^2 \theta}{m_t m_t}. \quad (11.30)$$

Выражения (11.26) и (11.29) получаются из (11.30) в случаях, когда угол θ соответственно равен $\pi/2$ и 0 .

Кривая циклотронного резонанса в германии, полученная в ранних экспериментах, показана на рис. 11.17. Видны пики,

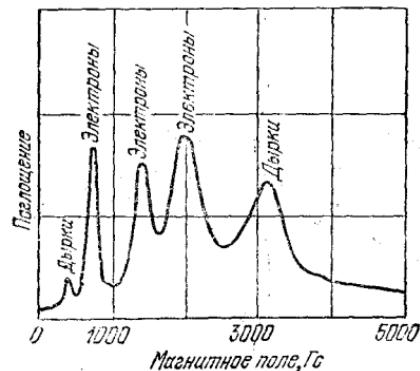


Рис. 11.17. Кривая циклотронного резонансного поглощения в германии. Частота около 24 ГГц, температура 4°К. Статическое магнитное поле направлено в плоскости (110) под углом 60° к оси [100]. Дырки и электроны возникают за счет ионизации светом.

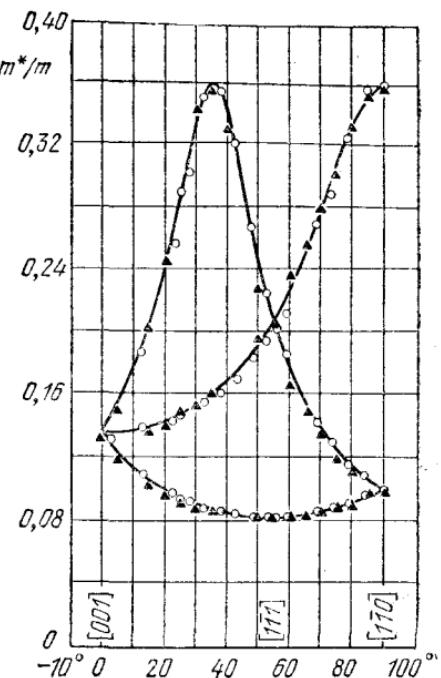


Рис. 11.18. Значения эффективной массы электронов в германии при 4°К, найденные из циклотронного резонанса. По оси абсцисс отложен угол, составляемый в плоскости (110) направлением магнитного поля с осью [001]. (Из работы Дрессельхауза, Кипа и Киттеля [18].)

обусловленные двумя разными массами для дырок и тремя для электронов; каждая электронная масса отвечает одной или некоторым сфероидальным энергетическим поверхностям, различно ориентированным относительно направления магнитного поля.

На рис. 11.18 изображены построенные на основе экспериментальных данных графики, показывающие зависимость эффективной массы электронов в германии при 4°К от угла между направлением статического магнитного поля, расположенного в плоскости (110), и осью [001], лежащей в той же плоскости. Из

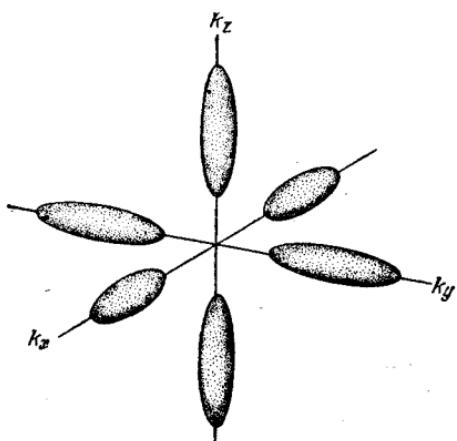


Рис. 11.19. Эллипсоиды постоянной энергии для электронов в кремнии ($m_i/m_e = 5$).

этих экспериментальных данных (см. работу [17]) можно по формулам теории рассчитать значения параметров продольной и поперечной масс: $m_l = 1,59m$, $m_t = 0,082m$. Существует семейство кристаллографически эквивалентных энергетических сфероидов, ориентированных вдоль направлений типа $\langle 111 \rangle$ в зоне Бриллюэна. Как показывают другие эксперименты, центр каждого сфероида лежит в крайней точке зоны.

В кремнии энергетические поверхности у краев зоны проводимости также являются сфероидами, но оси их ориентированы в зоне Бриллюэна вдоль направлений типа $\langle 100 \rangle$ (рис. 11.19). Соответствующие параметры продольной и поперечной массы: $m_l = 0,98m$ и $m_t = 0,19m$.

Структура края валентной зоны в кремнии и германии довольно сложна (см. рис. 11.15). В кристаллах этих веществ дырки характеризуются двумя эффективными массами, в связи с чем говорят о тяжелых и легких дырках. Возникновение дырок с двумя различными массами связано с разной кривизной краев валентной зоны, обусловленных двукратно вырожденным уровнем $p_{1/2}$ изолированного атома. Энергетические поверхности определяются (см. книгу Киттеля [12]) уравнениями

$$\epsilon(\mathbf{k}) = Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]^{1/2}. \quad (11.31)$$

Два знака перед корнем дают две поверхности, одной из которых отвечают тяжелые, а другой — легкие дырки. Константы A , B , C в (11.31), определяемые из экспериментальных данных, имеют следующие значения (в единицах $\hbar^2/2m$):

$$\begin{aligned} \text{для Si: } & A = -4,0; \quad |B| = 1,1; \quad |C| = 4,1; \\ \text{для Ge: } & A = -13,3; \quad |B| = 8,6; \quad |C| = 12,5. \end{aligned}$$

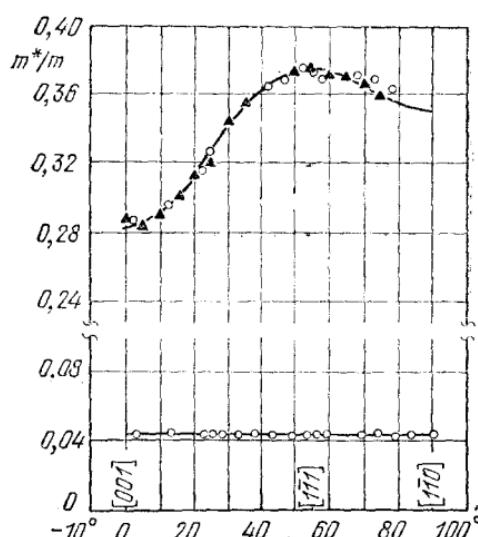


Рис. 11.20. Эффективная масса дырок в германии при 4°K , определенная методом циклотронного резонанса для различных направлений магнитного поля в плоскости (110) . По оси абсцисс указаны значения угла (в градусах), составленного направлением магнитного поля с осью $[001]$.

Эффективные массы электронов и дырок

Кристалл	Ширина энергетической щели, эВ	Масса электрона, m_e/m	Масса тяжелой дырки, m_{hh}/m	Масса легкой дырки, m_{lh}/m
InSb	0,23	0,0155	0,4	0,016
InAs	0,36	0,024	0,41	0,026
GaSb	0,81	0,042	—	0,052
GaAs	1,52	0,07	0,68	0,07

Грубо приближенно дырки в германии имеют массы $0,04m$ и $0,3m$, а в кремнии $0,16m$ и $0,5m$. Наблюдается некоторая анизотропия, легко обнаруживаемая для тяжелых дырок (см. рис. 11.20).

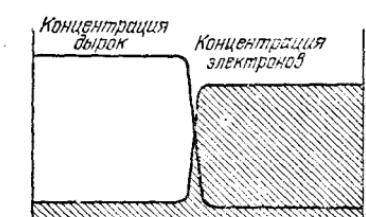
В табл. 11.5 приведены данные об эффективных массах носителей тока для четырех полупроводниковых соединений типа $A_{III}B_V$ как для края зоны проводимости (электроны), так и для края валентной зоны (дырки), отвечающих центру зоны Бриллюэна, т. е. $\mathbf{k} = 0$. Эффективные массы электронов и легких дырок возрастают почти пропорционально увеличению ширины энергетической щели, что согласуется с предсказаниями теории (см. книгу Киттеля [12]). Энергетические поверхности, соответствующие двум типам дырок, представляют собой деформированные сферы, и поэтому массы тяжелых (m_{hh}) и легких (m_{lh}) дырок определяются приближенно, как средние значения.

ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

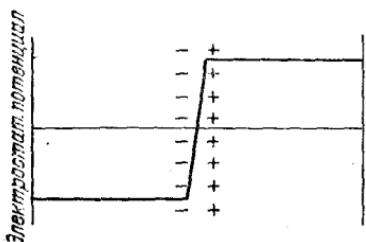
Рассмотрим, что произойдет, если мы создадим контакт из двух полупроводников, один из которых p -типа, а другой n -типа, как показано на рис. 11.21 (такой контакт называют $p-n$ -переходом). Слева от перехода, где материал p -типа,



Рис. 11.21. Схема $p-n$ -перехода в монокристалле, состоящем из двух областей с разными (p - и n -) типами проводимости. Акцепторная примесь вводится в левую часть кристалла при его выращивании; при этом образуется p -область, в которой основным типом подвижных зарядов являются дырки. Донорная примесь вводится при выращивании кристалла в правую его часть; при этом образуется n -область, в которой основными носителями тока являются электроны. Толщина границы между p - и n -областью может быть порядка 10^{-4} см.



а)



б)

Рис. 11.22. а) Ход изменения концентрации электронов и дырок в области p - n -перехода при равном нулю внешнем напряжении. Носители тока находятся в тепловом равновесии с донорными и акцепторными примесями. Произведение концентраций pr электронов и дырок, в соответствии с законом действующих масс, является постоянной величиной в любом месте кристалла. б) Ход электростатического потенциала вблизи p - n -перехода, обусловленный распределением нескомпенсированных зарядов акцепторных (—) и донорных (+) ионов в области этого перехода. Наличие потенциала препятствует диффузии дырок из p -области в n -область и, одновременно, диффузии электронов из n -области в p -область.

имеются свободные дырки, причем их концентрация равна концентрации отрицательно (—) ионизованных акцепторных примесных атомов, что обеспечивает электрическую нейтральность. Справа от перехода, где материал n -типа, имеются свободные электроны, причем их концентрация равна концентрации положительно (+) заряженных донорных примесных атомов. Таким образом, в p -области в качестве носителей тока преобладают дырки, которые в этом случае называются основными носителями, и соответственно в n -области основными носителями будут электроны (см. рис. 11.22, а). В тепловом равновесии с основными носителями будет находиться также некоторое количество неосновных носителей (противоположного знака); концентрация их мала и на рис. 11.22, а несколько преувеличена. Поскольку в p -области концентрация дырок велика, а в n -области мала, такая неоднородность концентраций в кристалле будет вызывать диффузию дырок в направлении к n -области; естественно, что одновременно будет иметь место диффузия электронов из n -области.

Процессы диффузии приведут к нарушению электрической нейтральности. Перемещение зарядов вследствие диффузии приведет к тому, что они будут оставлять за собой в p -области избыток отрицательно (—) заряженных ионов акцепторных атомов, а в n -области — избыток положительно (+) заряженных ионов донорных атомов (см. рис. 11.22, б). В результате образуется двойной слой разноименных зарядов, которые создадут электрическое поле, направленное от n -области к p -области. Это поле

будет препятствовать диффузии и поддерживать разделение областей с носителями двух основных типов. Вследствие наличия такого двойного слоя разноименных зарядов электростатический потенциал кристалла будет испытывать скачок в области перехода.

Электрохимический потенциал¹⁾ постоянен по всему объему кристалла (при равновесии), включая область перехода, несмотря на скачок электростатического потенциала. При тепловом равновесии суммарный поток дырок или электронов (электрический ток) равен нулю, поскольку ток пропорционален градиенту электрохимического потенциала, а не одного лишь электростатического потенциала. (Градиент концентрации точно компенсирует градиент электростатического потенциала.) Вольтметр регистрирует разность электрохимических потенциалов, поэтому, если подключить его поперек кристалла, то он ничего не обнаружит.

Если концы кристалла соединить, образовав электрическую цепь, и направить пучок света на переход, то по цепи потечет электрический ток. Поглощаемые полупроводником фотоны будут образовывать электроны и дырки. Когда пары электрон — дырка образуются в области перехода, электрическое поле двойного слоя будет перемещать дырки в *p*-область, а электроны — в *n*-область. В результате ток в цепи потечет в направлении из *n*-области в *p*-область. Энергия фотонов будет превращаться в области перехода в электрическую энергию. На этом принципе работают *солнечные электрические батареи*, которые используют свет Солнца, переводя его в электроэнергию (например, для питания приборов на искусственных спутниках Земли).

Даже при тепловом равновесии будет существовать слабый ток электронов J_{nr} из *n*-области в *p*-область. Жизнь этих электронов в *p*-области заканчивается после рекомбинации с дырками. Этот ток рекомбинации будет уравновешиваться током J_{ng} электронов, образующихся за счет тепловой генерации в *p*-области и диффундирующих в *n*-область. Таким образом,

$$J_{nr}(0) + J_{ng}(0) = 0. \quad (11.32)$$

При нарушении этого условия электроны накапливались бы на одной стороне границы.

1) Электрохимический потенциал носителей обоих типов при тепловом равновесии остается всюду постоянным (см. книгу Киттеля [6]). Для дырок

$$k_B T \ln p(\mathbf{r}) + e\varphi(\mathbf{r}) = \text{const},$$

где p — концентрация дырок, φ — электростатический потенциал. Видно, что величина p тем меньше, чем выше φ . Аналогично для электронов

$$k_B T \ln n(\mathbf{r}) - e\varphi(\mathbf{r}) = \text{const};$$

величина n мала там, где низок φ .

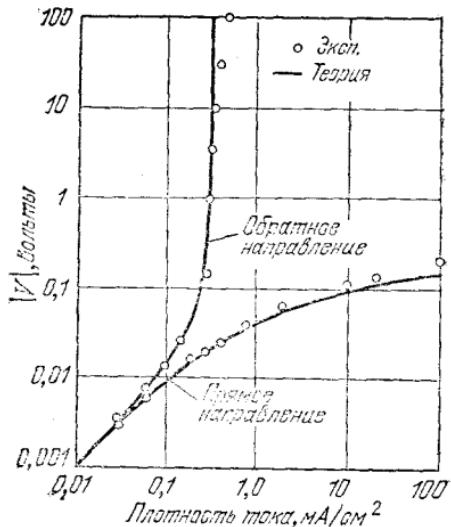


Рис. 11.23. Вольт-амперная характеристика $p - n$ -перехода в германии (по Шокли). Такой переход обладает выпрямляющими свойствами. Обратите внимание на то, что напряжение отложено по вертикальной оси, а ток — по горизонтальной.

Выпрямление. Известно, что $p - n$ -переход может действовать как выпрямитель. Через переход пойдет большой ток, если к переходу (перпендикулярно к его плоскости) приложить напряжение, но если приложить напряжение противоположного направления (т. е. поменять его знак), то протекающий ток будет очень слабым. Если прикладывать к переходу переменное напряжение, то ток будет идти преимущественно в одном направлении, т. е. переход будет работать как выпрямитель тока (см. рис. 11.23).

Чтобы получить отрицательное смещение, к p -области подводится минус источника внешней э. д. с., а к n -области — плюс, так что полная разность потенциалов между этими областями увеличивается. Теперь практически ни один электрон не может преодолеть потенциальный барьер и перейти с нижнего края на высокий. Ток рекомбинирующих электронов экспоненциально уменьшается в соответствии с наличием большинства множителя¹⁾; итак, имеем:

$$J_{nr} \text{ (обратное } V) = J_{nr}(0) \exp(-e|V|/k_B T). \quad (11.33)$$

Поток электронов, появляющихся за счет тепловой генерации, не зависит от обратного напряжения, поскольку они в любом случае движутся в направлении спада потенциала (из p -области в n -область):

$$J_{ng} \text{ (обратное } V) = J_{ng}(0). \quad (11.34)$$

Из условия (11.32) следует, что $J_{nr}(0) = -J_{ng}(0)$, и поэтому согласно (11.33) при отрицательном смещении ток генерации преобладает над током рекомбинации.

¹⁾ Больцмановский множитель определяет число электронов с энергией, достаточной для преодоления барьера,

При положительном смещении ток рекомбинации увеличивается пропорционально Больцмановскому множителю, поскольку высота барьера уменьшается; в результате из n -области в p -область может переходить большее число электронов:

$$J_{nr} (\text{прямое } V) = J_{nr} (0) \exp(e|V|/k_B T). \quad (11.35)$$

Ток, связанный с тепловой генерацией, снова остается неизменным:

$$J_{ng} (\text{прямое } V) = J_{ng} (0). \quad (11.36)$$

Ток дырок через $p - n$ -переход ведет себя совершенно аналогично. Приложенное напряжение снижает барьер одновременно как для электронов, так и для дырок, так что условия возникновения большого электронного тока из n -области в p -область совпадают с условиями возникновения большого дырочного тока в противоположном направлении.

Электрические токи за счет электронов и дырок складываются. Полный прямой электрический ток (за счет электронов и дырок вместе) имеет вид

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (11.37)$$

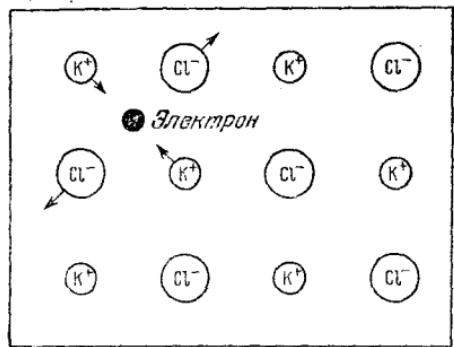
где I_s — сумма токов, обусловленных тепловой генерацией электронов и дырок. Как видно из рис. 11.23, формула (11.37) хорошо выполняется для $p - n$ -переходов в германии.

ПОЛЯРОНЫ

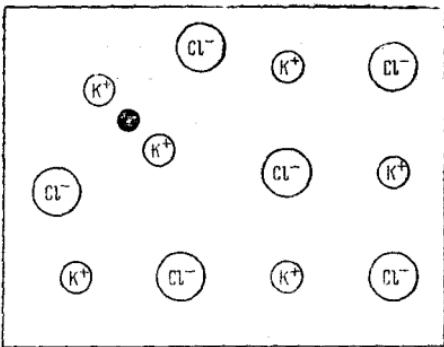
Взаимодействие электрона с ионами кристаллической решетки является электростатическим взаимодействием и вызывает локальную деформацию решетки. Эта деформация следует за электроном в его движении сквозь решетку. Комбинация из электрона и создаваемого им поля напряжений решетки называется *поляроном*¹⁾.

Наиболее важным следствием деформации решетки является увеличение эффективной массы электрона: тяжелые ионные оставы испытывают смещение при движении электрона, при этом электрон ведет себя так, будто его масса возросла (см. рис. 11.24). Этот эффект велик в ионных кристаллах, поскольку в них существует сильное кулоновское взаимодействие между ионами и электроном. В ковалентных кристаллах эффект будет небольшим, поскольку нейтральные атомы слабо взаимодействуют с электронами.

¹⁾ См. гл. 7 в книге Киттеля [12], сборник [19] (и в частности обзор Брауна «Эксперименты с поляроном» в этом сборнике), а также обзор Остена и Мотта [20].



a)



b)

Рис. 11.24. Схема образования полярона. а) Черным кружком показан электрон проводимости в жесткой решетке ионного кристалла KCl. Стрелками показаны направления сил, действующих на электрон со стороны соседних ионов. б) Ситуация в случае, когда электрон находится в упругой (деформируемой) решетке. Электрон вместе с областью решетки, испытавшей деформацию, называется поляроном. Смещение ионов увеличивает эффективную силу инерции и, следовательно, эффективную массу электрона. Эта эффективная масса в кристалле KCl оказывается в 2,5 раза больше, чем в жесткой решетке (если эффективную массу в жесткой решетке оценивать, используя обычную теорию энергетических зон). В экстремальных ситуациях, часто при наличии дырок, может иметь место самозахват (локализация) частицы в решетке. В ковалентных кристаллах силы, действующие на атомы со стороны электрона, слабее, чем в ионных кристаллах, и поэтому деформации «полярного типа» в ковалентных кристаллах малы.

Силу взаимодействия электрона с решеткой характеризуют безразмерной константой связи α , определяемой следующим образом:

$$\frac{1}{2} \alpha = \frac{\text{Энергия деформации}}{\hbar \omega_L}, \quad (11.38)$$

где ω_L — частота продольного оптического фона в области, где волновой вектор близок к нулю. Можно рассматривать величину $1/2\alpha$ как число фононов, окружающих медленно движущийся в кристалле электрон. Величины α получаются из различных экспериментов, а также могут быть вычислены теоретически. В табл. 11.6 приведены примеры значений α из упомянутого в сноске обзора Брауна. Обращают на себя внимание высокие значения α в ионных кристаллах и низкие в ковалентных кристаллах. Значения эффективной массы полярона m_{po}^* получены из экспериментов по циклотронному резонансу [21]. Приведены также значения «зонной» эффективной массы электрона m^* , вычисленные по формуле (11.39) из измерений m_{po}^* . В последней строке табл. 11.6 даны значения отношения m_{po}^*/m^* , которые иллюстрируют факт возрастания «зонной» эффективной массы электрона, вызванного деформацией решетки,

Константа связи полярона α , эффективная масса полярона m_{pol}^* и «зённая» масса электрона m^* в зоне проводимости

Кристалл	KCl	KBr	AgCl	AgBr	ZnO	PbS	InSb	GaAs
α	3,97	3,52	2,00	1,69	0,85	0,16	0,014	0,06
m_{pol}^*	1,25	0,93	0,51	0,33	—	—	0,014	—
m^*	0,50	0,43	0,35	0,24	—	—	0,014	—
m_{pol}^*/m^*	2,5	2,2	1,5	1,4	—	—	1,0	—

Значения m_{pol}^* и m^* даны в единицах массы свободного электрона.

Теория позволяет установить зависимость эффективной массы полярона m_{pol}^* от эффективной массы m^* электрона в недеформированной решетке и от константы связи α ; эта зависимость имеет следующий вид (см. работу Лангрета [22] и книгу Киттеля [12]):

$$m_{\text{pol}}^* \approx m^* \left(\frac{1 - 0,0008\alpha^2}{1 - \frac{1}{6}\alpha + 0,0034\alpha^2} \right); \quad (11.39)$$

в случае $\alpha \ll 1$ вместо (11.39) получим приближенно:

$$m_{\text{pol}}^* \approx m^* \left(1 + \frac{1}{6}\alpha \right).$$

Поскольку константа α всегда положительна, масса полярона всегда больше массы «голого» электрона, чего и следовало ожидать, если учесть инерцию ионов. При больших α подвижность электрона должна быть мала, если только температура достаточно высока для возбуждения оптических фононов. Подвижность электрона низка в ионных кристаллах AgCl и KBr (см. табл. 11.2).

Обычно говорят о больших и малых поляронах. Электроны больших поляронов движутся в энергетической зоне, но имеют несколько увеличенную массу; это как раз те поляроны, которые рассматривались выше. Электрон малого полярона¹⁾ большую часть времени проводит в связанном состоянии, будучи захвачен каким-либо отдельным ионом. При высоких температурах этот электрон медленно тунNELирует через кристалл так, как если бы он находился в участке энергетической зоны, соответствующем большой эффективной массе.

¹⁾ Теория малых поляронон рассмотрена в работе Холстейна [23]; см. также библиографию в обзоре Аппеля [24].

Экспериментальные значения концентраций электронов и дырок в полуметаллах

Полуметалл	n_e , см $^{-3}$	n_h , см $^{-3}$	Источник
As	$(2,12 \pm 0,01) \cdot 10^{20}$	$(2,12 \pm 0,01) \cdot 10^{20}$	[26]
Sb	$(5,54 \pm 0,05) \cdot 10^{19}$	$(5,49 \pm 0,03) \cdot 10^{19}$	[27]
Bi	$2,88 \cdot 10^{17}$	$3,00 \cdot 10^{17}$	[28]
Графит (C)	$2,72 \cdot 10^{18}$	$2,04 \cdot 10^{18}$	[29]

ПОЛУМЕТАЛЛЫ

В полуметалах нижний край зоны проводимости расположен (по энергии) несколько ниже, чем верхний край валентной зоны. Это небольшое перекрытие зоны проводимости с валентной зоной приводит к тому, что в области перекрытия в валентной зоне мала концентрация дырок, а в зоне проводимости мала концентрация электронов (см. табл. 11.7).

Три полуметалла, а именно As, Sb и Bi, находятся в пятой группе периодической системы. Их атомы в кристаллической решетке объединены в пары¹⁾, так что на элементарную ячейку приходится два иона и десять валентных электронов. Небольшое перекрытие пятой и шестой энергетических зон образует равные количества дырок и электронов в малых почти эллипсоидальных карманах в зоне Бриллюэна.

Так же как полупроводники, полуметаллы можно легировать подходящими примесями, изменяя тем самым соотношение концентраций дырок и электронов. Абсолютные значения концентраций можно изменять также путем воздействия давлением, поскольку давление влияет на характер перекрытия краев зон. Поверхности Ферми полуметаллов детально описываются в работах, указанных в табл. 11.7.

ПОДВИЖНОСТЬ ПРОТОНОВ, ПИОНОВ И МИООНОВ

Из экспериментов по измерению подвижностей мы знаем, что в большинстве хорошо изученных металлов и полупроводников электроны перемещаются в кристалле относительно свободно, как блоховские волны или волновые пакеты. Имеются сведения,

¹⁾ В работе Коэна и др. [25] показано, что энергетическая зонная структура кристаллов этих элементов имеет качественные черты, определяемые указанной особенностью их кристаллической структуры. Том журнала, где опубликована эта работа, отведен трудам конференции по полуметаллам,

что позитроны и позитроний (атомы позитрония) распространяются подобным же образом. Возникает вопрос, а как с более тяжелыми частицами — протонами, пионами или мюонами: распространяются ли они в кристалле подобно блоховским волнам?

Что касается протонов, то экспериментальные сведения об их подвижности довольно полны. В некоторых твердых телах протоны обладают подвижностью, но их движение нельзя трактовать как непрерывное распространение волнового пакета. Протоны вместо этого перемещаются случайным образом, процесс этот скачкообразный, перескоки происходят из одной точки решетки в другую. Процесс можно трактовать как тепловую активацию протона, который при повышении своей энергии обретает способность преодолеть потенциальный барьер, или же квантовомеханически, как туннелирование из одной точки в другую, возможно с участием тепловых флуктуаций [30]. Перемещение более тяжелых ионов может потребовать наличия подходящих вакантных узлов (см. гл. 19).

Подвижность протонов в кристалле льда¹⁾ при -10°C составляет $0,1\text{--}0,5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$, что в $10^2\text{--}10^5$ раз меньше подвижности электронов (см. табл. 11.2). Однако масса протона в 1840 раз превышает массу свободного электрона; отсюда можно прийти к заключению, что с учетом подвижности времена релаксации электронов и протонов сравнимы по величине: свободный протон в кристалле льда достаточно «долговечен».

Итак, следует ожидать, что после инжекции в кристалл протонов они будут двигаться в нем скачками, случайным образом, а не распространяться подобно волне. Протон сам себе создает ловушку, в которую и попадает, поляризуя решетку или деформируя ее. Когда протон локализован в ловушке, энергия системы ниже, чем если бы он перемещался по решетке в виде волны. Для протонов самозахват — более вероятный процесс, чем для электронов, поскольку дебройлевская длина волны протона меньше, чем для электрона той же энергии. При одинаковых энергиях для отношения длин волн имеем:

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_p} = \left(\frac{M_p}{m_e} \right)^{1/2} = (1840)^{1/2} \approx 43. \quad (11.40)$$

Из того, что длина волны протона мала, следует, что он легко может быть локализован и связан с индивидуальным ионом, причем с наибольшей вероятностью — с отрицательным ионом, и одновременно вызовет локальную деформацию решетки. Вероятно, что пионы и мюоны будут связаны столь же легко.

¹⁾ Блестящий обзор этого вопроса дан Эйгеном и Мейером [31].

Имеются ситуации, в которых электроны или, что более обычно, дырки самозахватываются, оказавшись в асимметричном поле, образованном локальной деформацией решетки. С наибольшей вероятностью это происходит, когда в подходящем крае энергетической зоны имеет место вырождение, а сам кристалл относится к числу полярных кристаллов (таких, как, например, кристаллы галогенидов щелочных металлов или галогенидов серебра). В этих случаях имеет место сильная связь частицы с решеткой. Вырождение здесь означает, что при данной величине волнового вектора две или более энергетические зоны имеют одну и ту же энергию. Край валентной зоны оказывается вырожденным чаще, чем край зоны проводимости. Образующиеся дырки самозахватываются во всех галогенидах щелочных металлов и в галогенидах серебра (см. обсуждение этого вопроса в гл. 19 в связи с так называемыми F -центрами).

Ионные твердые тела при комнатной температуре в общем случае имеют очень низкую проводимость по отношению к движению ионов через кристалл; эта проводимость менее 10^{-6} ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$. Имеется, однако, семейство соединений, которые (как сообщается в работах [32] и [33]) обладают проводимостью, равной $0,2$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$ при 20°C . Это соединения состава $M\text{Ag}_4\text{I}_5$, где M может быть K , Rb или NH_4 . Ионы Ag^+ занимают лишь часть предназначенных им узлов решетки, и ионная проводимость осуществляется путем скачков ионов серебра из одного узла в соседний вакантный и т. д. Эта кристаллическая структура имеет своего рода канавы, параллельные друг другу, благодаря которым и получается столь высокая проводимость.

АМОРФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Аморфные ковалентные полупроводниковые сплавы образуются в широком интервале составов, в частности из элементов IV, V и VI групп периодической системы. Они ведут себя как собственные полупроводники с низкой подвижностью носителей; для температурной зависимости их проводимости характерно наличие энергии активации, так же как при ионной проводимости [см. соотношение (19.12)].

Большой интерес представляет вопрос о судьбе модели энергетической зонной структуры в случае неупорядоченных твердых тел. Известно, что наиболее существенные результаты зонной теории являются следствием предположения о регулярном упорядоченном расположении атомов в кристаллах. Мы, однако, знаем также, что брэгговские отражения и энергетическая щель исчезают, когда атомы твердого тела утрачивают упорядоченное расположение вследствие тепловых искажений. Мы уже упоминали об этом при обсуждении фактора Дебая — Валлера в конце гл. 2.

Следует считать, что в аморфных сплавах энергетическая щель как-то модифицируется, а края валентной зоны и зоны проводимости перекрываются. Это означает, что в некоторых областях образца электрон в валентной зоне может иметь большую энергию, чем избыточный электрон проводимости в несвязанном локализованном состоянии, находящийся в другой части образца. Но подвижность носителя заряда, который находится в состоянии, соответствующем по энергии запрещенной зоне, очень мала и может быть связана с тепловой активацией, без которой он не перейдет из одного локализованного состояния в другое. Эту модель аморфного твердого тела часто называют моделью Мотта или Коэна — Фриче — Овшинского (см. работы Мотта [34] и Коэна и др. [35]).

ЗАДАЧИ

11.1. Примесные уровни. У кристаллов InSb энергетическая щель $E_g = 0,23$ эВ, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 17$, эффективная масса электрона $m_e = 0,015m$. Рассчитать: а) энергию ионизации доноров, б) радиус орбиты в основном состоянии, в) минимальную концентрацию доноров, при которой станут заметными эффекты, связанные с перекрытием орбит соседних примесных атомов. Такое перекрытие приводит к образованию примесной зоны — зоны, энергетические уровни которой приводят к появлению проводимости, по-видимому за счет перескока электронов от одного примесного атома к другому, ионизированному.

11.2. Ионизация доноров. В некотором полупроводнике концентрация доноров равна 10^{13} см⁻³; энергия ионизации донорного атома $E_d = 10^{-3}$ эВ, эффективная масса носителей (электронов) $m^* = 10^{-2}m$.

а) Оценить концентрацию электронов проводимости при 4°К.

б) Определить коэффициент Холла.

Указание: Концентрацию акцепторов принять равной нулю.

11.3. Эффект Холла при двух типах носителей. Пусть нам известны концентрации n , p , времена релаксации τ_e , τ_h , эффективные массы m_e , m_h . Показать, что коэффициент Холла

$$(СГС) \quad R_H = \frac{1}{ec} \frac{p - nb^2}{(p + nb)^2},$$

где $b = \mu_e/\mu_h$ — отношение подвижностей. При выводе этой формулы пренебречь членами порядка B^2 . Если пользоваться системой единиц СИ, то надо опустить c .

Указание: При данном продольном электрическом поле найти поперечное электрическое поле, при котором поперечный ток обращается в нуль.

Алгебраические выкладки здесь довольно утомительны, но результат стоит того, чтобы преодолеть эту неприятность. Воспользуйтесь формулой (8.39), но для двух типов носителей. В ходе расчета пренебречь $(\omega_c t)^2$ по сравнению с $\omega_c t$.

11.4. Примесная компенсация. а) Объяснить явление примесной компенсации, т. е. явление снижения концентрации носителей и величины проводимости полупроводника, изначально обладавшего проводимостью некоторого (p или n) типа, при добавлении примесей (доноров или акцепторов) соответственно противоположного типа. Предположить для простоты, что подвижности электронов и дырок одинаковы.

б) Может ли служить доказательством высокой чистоты полупроводника тот факт, что проводимость близка к собственной?

11.5. Закись меди. В области примесной проводимости Cu_2O обычно обладает проводимостью p -типа. Это связано с отклонением от стехиометрии, вызванным недостатком одного из химических компонентов соединения.

а) Какой компонент должен быть в недостатке, чтобы наблюдавшаяся проводимость была именно p -типа?

б) Тонкие пленки Cu_2O в проходящем свете красные. Почему?

Глава 12. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Экспериментальные факты	420
Сверхпроводящие материалы (421). Разрушение сверхпроводимости магнитным полем (424). Эффект Мейснера (424). Теллоемкость (429). Энергетическая щель (431). Свойства сверхпроводников в инфракрасном и СВЧ-диапазонах частот (432). Изотопический эффект (434).	
Теоретическое рассмотрение	435
Термодинамика перехода в сверхпроводящее состояние (435). Уравнение Лондонов (440). Длина когерентности (443). Теория сверхпроводимости Бардина — Купера — Шриффера (446). Основное состояние в теории БКШ (448). Незатухающие токи (449). Одночастичное туннелирование (451). Сверхпроводники второго рода (453).	
Резюме	461
Задачи	462
Литература	780

Приложения, относящиеся к данной главе:

I. Векторный потенциал с импульсом поля, калибровочное преобразование и квантование орбит	743
J. Квантование потока в сверхпроводящем кольце	749
K. Эффекты Джозефсона в сверхпроводниках	752
L. Теория сверхпроводника с энергетической щелью (теория БКШ)	757

Замечание: В этой главе B_a означает внешнее магнитное поле. Критическая величина внешнего магнитного поля B_{ac} при использовании системы СГС обозначается, как обычно, через H_c . Единицы напряженности поля B_{ac} : в системе СГС — гауссы, в системе СИ $B_{ac} = \mu_0 H_c$.

При охлаждении некоторых металлов и сплавов до достаточно низкой температуры (обычно лежащей в области температур жидкого гелия) их сопротивление скачком падает до нуля. Это явление впервые наблюдал Камерлинг-ОНнес¹⁾ в Лейдене в 1911 г., спустя три года после того, как им впервые был

¹⁾ Камерлинг-ОНнес [1] писал: «Значение сопротивления ртути в жидким состоянии при 0°C составляет 172,7 Ом. Экстраполяция от точки плавления до 0°C с учетом температурного коэффициента сопротивления для твердой ртути дает значение сопротивления ртути в твердом состоянии, равное 39,7 Ом. При 4,3 °K сопротивление уменьшается до 0,084 Ом, что составляет 0,0021 от значения сопротивления, которое имела бы твердая ртуть при 0°C. Обнаружено, что при 3°K сопротивление падает ниже 3·10⁻⁶ Ом, что составляет одну десятимиллионную от значения, которое было бы при 0°C. При уменьшении температуры до 1,5°K эта величина оставалась верхним пределом сопротивления». Библиография работ, относящихся к тому периоду, приведена в обзоре Гортера [2].

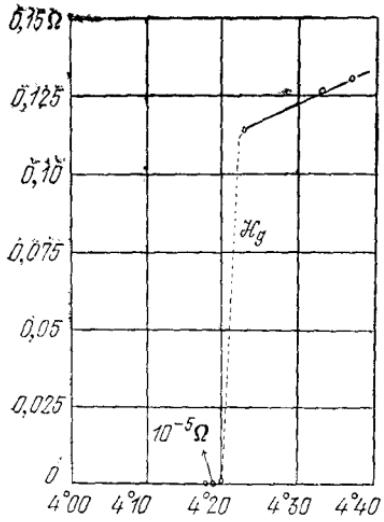


Рис. 12.1. Сопротивление образца ртути (в омах) в зависимости от абсолютной температуры. Эта кривая — результат экспериментов Камерлинг-Оннеса, которые и были открытием сверхпроводимости.

получен жидкий гелий. На рис. 12.1 приведены результаты его экспериментов со ртутью. Следует обратить внимание на то, что температурный интервал, в котором сопротивление уменьшалось до нуля, чрезвычайно узок. Температура, при которой происходит фазовый переход из состояния с нормальным электрическим сопротивлением в сверхпроводящее состояние, называется критической температурой T_c .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФАКТЫ

Электрическое сопротивление в сверхпроводящем состоянии точно равно нулю или по крайней мере так близко к нулю, что не наблюдалось ослабления тока в сверхпроводящем кольце в течение более чем года вплоть до прекращения эксперимента. Уменьшение сверхпроводящего тока в соленоиде из $Nb_{0,75}Zr_{0,25}$

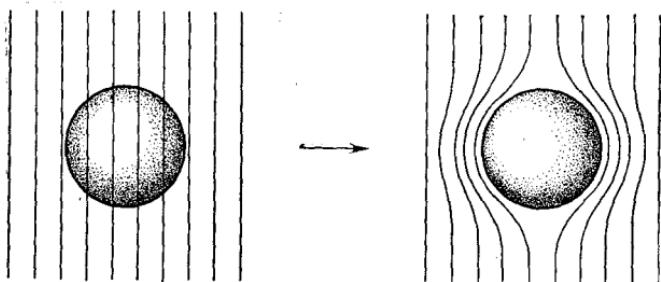


Рис. 12.2. Эффект Мейснера в сверхпроводящем шаре, охлаждаемом в постоянном внешнем магнитном поле; при охлаждении ниже температуры перехода линии индукции B выталкиваются из шара.

изучалось Файлом и Милсом [3], которые измеряли магнитное поле, создаваемое сверхпроводящим током, точным методом ЯМР (см. гл. 17). Они установили, что время спада сверхпроводящего тока составляет не менее 100 000 лет. В некоторых сверхпроводящих материалах, особенно в тех, которые используются для сверхпроводящих магнитов, наблюдались конечные времена спада вследствие необратимых перераспределений магнитного потока в сверхпроводнике.

Магнитные свойства сверхпроводников столь же нетривиальны, как и электрические свойства. Нулевое электрическое сопротивление достаточно хорошо характеризует сверхпроводящее состояние, но не может объяснить его магнитных свойств. Экспериментально обнаружено, что сверхпроводник в слабом магнитном поле будет вести себя как идеальный диамагнетик, в объеме которого магнитная индукция равна нулю. Если поместить образец в магнитное поле и охладить его ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние, то магнитный поток, первоначально пронизывающий образец, окажется вытнутым из него. Этот эффект называется *эффектом Мейснера*. Схематически это показано на рис. 12.2. Эти уникальные магнитные свойства играют важнейшую роль в описании сверхпроводящего состояния.

Известно, что сверхпроводящее состояние представляет собой упорядоченное состояние электронов проводимости металла. Упорядочение заключается в том, что электроны, свободные выше температуры перехода в сверхпроводящее состояние, при охлаждении ниже этой температуры связываются в пары. Природа процесса образования электронных пар была впервые объяснена в 1957 г. Бардином, Купером и Шриффером [4]¹⁾. Настоящая глава посвящена элементарному рассмотрению сверхпроводящего состояния. Мы обсудим также основные физические процессы в тех материалах, которые используются для сверхпроводящих магнитов, не вдаваясь в подробности технологии их изготовления.

Сверхпроводящие материалы. Многие металлические элементы периодической системы, а также сплавы, интерметаллические соединения и полупроводники²⁾ могут переходить в сверхпроводящее состояние³⁾. Температуры перехода, известные на сегодняшний день, лежат в интервале примерно от 21 °К

¹⁾ В том же 1957 г., но позднее, теория сверхпроводимости (в несколько иной форме, чем в работе [4]) была разработана Н. Н. Боголюбовым и его сотрудниками. — Прим. перев.

²⁾ Сверхпроводимость некоторых полупроводников была теоретически предсказана Коэном [5]. По поводу экспериментов с SrTiO_3 с дефицитом кислорода см. работу Скули и др. [6]; минимальная концентрация носителей составляла $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, критическая температура такого образца $T_c \approx 0,01 \text{ K}$.

³⁾ Обзор данных по сверхпроводимости приводится в работе Маттиаса и др. [7].

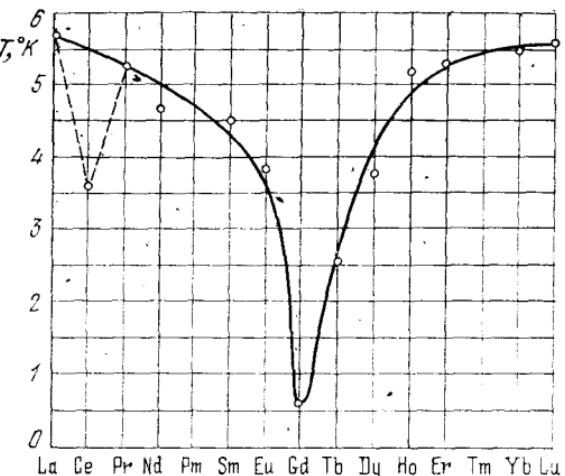


Рис. 12.3. Температуры сверхпроводящего перехода твердых растворов лантана с редкоземельными элементами (в количестве 1 ат. %) (по Маттиасу, Сулу и Коренцвиту). Большинство редкоземельных элементов, образующих твердые растворы с лантаном, имеют атомные магнитные моменты, обусловленные нескомпенсированными электронными спинами в 5f-оболочке.

для сплава $\text{Nb}_3(\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})$ до $0,01\text{ }^{\circ}\text{K}$ для некоторых полупроводников.

Для многих металлов сверхпроводимость не была обнаружена вплоть до самых низких температур (обычно значительно ниже $1\text{ }^{\circ}\text{K}$). Так, например, Li, Na и K оставались обычными проводниками при охлаждении до $0,08\text{ }^{\circ}\text{K}$, $0,09\text{ }^{\circ}\text{K}$ и $0,08\text{ }^{\circ}\text{K}$ соответственно. Аналогично вели себя Cu, Ag и Au, которые исследовались вплоть до температур $0,05\text{ }^{\circ}\text{K}$, $0,35\text{ }^{\circ}\text{K}$ и $0,05\text{ }^{\circ}\text{K}$ соответственно.

Теоретически было показано (Карбott и Дайнс [8]), что если Na и K являются сверхпроводниками, то соответствующие им температуры перехода будут меньше, чем $10^{-5}\text{ }^{\circ}\text{K}$. Это предсказание относится к случаю, когда давление равно атмосферному. Цезий¹⁾ переходит в сверхпроводящее состояние ($T_c = 1,5\text{ }^{\circ}\text{K}$) при давлении 110 кбар, пройдя несколько фазовых превращений.

Любой ли немагнитный металлический элемент переходит в сверхпроводящее состояние при достаточно низкой температуре? Этого мы не знаем. При экспериментальном исследовании сверхпроводников со сверхнизкими температурами перехода важно исключить из них даже ничтожные количества чужеродных парамагнитных элементов, так как они могут сильно понизить температуру перехода.

Примесь железа в концентрации несколько миллионных долей разрушает сверхпроводимость Mo, который в чистом виде имеет $T_c = 0,92\text{ }^{\circ}\text{K}$, а 1 ат. % Gd понижает критическую температуру T_c для La (см. [10]) с $5,6\text{ }^{\circ}\text{K}$ до $0,6\text{ }^{\circ}\text{K}$ (рис. 12.3). Неметаллические примеси не оказывают такого сильного влияния на температуру перехода, хотя они могут изменить поведение сверхпроводников в сильных магнитных полях.

¹⁾ Об экспериментах с цезием см. работу Уиттига [9].

Сверхпроводимость элементов

Li	Be		B	C	N	O	F	Ne									
Na	Mg		Al	Si ^a	P	S	Cl	Ar									
Температура перехода, K Кристаллическое магн. поле при 0 %, гауссы																	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge ^b	As	Se ^c	Br	Kr
Rb	Sr	Y ^a	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn ^(a)	Sb ^c	Te ^c	I	Xe
Cs ^a	Ba ^a	La ^(c)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg ^(a)	Tl	Pb	Bi ^c	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce ^a	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U ^(a)	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	
			1.368	1.4	0.68												
			1.62														

Звездочкой отмечены элементы, обладающие сверхпроводимостью только в виде тонкой пленки или под давлением в такой кристаллической модификации, которая неустойчива при нормальных условиях. Значения θ приведены в табл. 6.1, ψ — в табл. 7.2.

Сверхпроводимость некоторых соединений

Соединение	T_c , °К	Соединение	T_c , °К
Nb ₃ Sn	18,05	V ₃ Ga	16,5
Nb ₃ (Al _{0,8} Ge _{0,2})	20,9	V ₃ Si	17,1
Nb ₃ Al	17,5	UCo	1,70
Nb ₃ Au	11,5	Ti ₂ Co	3,44
NbN	16,0	La ₃ In	10,4
MoN	12,0	InSb *)	1,9

*) Металлическая фаза под давлением.

Известные сверхпроводящие элементы и их температуры перехода представлены в табл. 12.1. Установлено, что ни одновалентные металлы (за исключением Cs под давлением), ни ферромагнитные металлы, ни редкоземельные элементы (за исключением лантана La, который имеет незаполненную электронную оболочку 4f) не являются сверхпроводниками. В табл. 12.2 представлены температуры перехода ряда представляющих интерес сверхпроводящих соединений.

Разрушение сверхпроводимости магнитным полем. Сверхпроводимость может быть разрушена достаточно сильным магнитным полем. Пороговое или критическое магнитное поле, необходимое для разрушения сверхпроводимости, обычно обозначают через $H_c(T)$; величина критического поля зависит от температуры. При критической температуре критическое поле равно нулю: $H_c(T_c) = 0$. На рис. 12.4 показана зависимость критического поля от температуры для некоторых сверхпроводящих элементов. Эти кривые одновременно являются границами, отделяющими сверхпроводящее состояние (область, лежащая налево и вниз от данной кривой) от нормального (область, лежащая направо и вверх относительно данной кривой). Зависимость $H_c(0)$ от T_c для ряда сверхпроводников показана на рис. 12.5.

Замечание: Мы будем обозначать критическое магнитное поле через B_{ac} , что не является общепринятым обозначением среди ученых, работающих в области сверхпроводимости. В системе СГС $H_c \equiv B_{ac}$, а в системе СИ $H_c \equiv B_{ac}/\mu_0$. Через B_a обозначено внешнее магнитное поле.

Эффект Мейснера. В 1933 г. Мейснер и Оксенфельд [11] обнаружили, что если сверхпроводник охлаждать в магнитном поле до температуры ниже температуры перехода, то в точке перехода линии магнитной индукции B будут вытолкнуты из

Рис. 12.4. Кривые критического поля $H_c(T)$ для некоторых сверхпроводников. Область под кривой (слева) соответствует сверхпроводящему состоянию образца, область над кривой (справа) — нормальному.

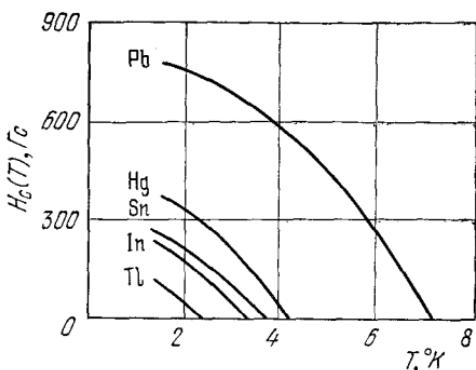
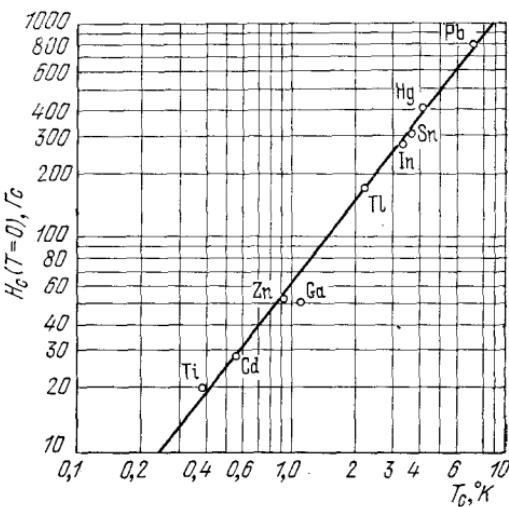


Рис. 12.5. Зависимость критического поля H_c при $T = 0$ от температуры перехода T_c для сверхпроводников в виде массивных образцов (по обеим осям — логарифмический масштаб).



сверхпроводника (рис. 12.2). Эффект Мейснера показывает, что сверхпроводник ведет себя во внешнем поле B_a так, как если бы внутри образца было $B = 0$. Для тонких длинных образцов, расположенных вдоль поля B_a , размагничивающий фактор [см. (13.15) и (17.43)] пренебрежимо мал и можно записать¹⁾:

$$(СГС) \quad B = B_a + 4\pi M = 0, \text{ или } \frac{M}{B_a} = -\frac{1}{4\pi}; \quad (12.1)$$

$$(СИ) \quad B = B_a + \mu_0 M = 0, \text{ или } \frac{M}{B_a} = -\frac{1}{\mu_0}.$$

Этот очень важный результат не может быть получен просто из того факта, что сверхпроводник является веществом с равным нулю сопротивлением; из закона Ома $E = \rho j$ видно, что при конечном j и $\rho \rightarrow 0$ поле E должно быть равно нулю. Из

¹⁾ О диамагнетизме, намагниченности M и магнитной восприимчивости см. гл. 15. Диамагнитная восприимчивость массивных сверхпроводников много больше, чем для типичных диамагнетиков. В соотношении (12.1) величина M есть намагниченность, эквивалентная сверхпроводящим токам в образце.

уравнения Максвелла следует, что $d\mathbf{B}/dt \sim \text{rot } \mathbf{E}$, так что при нулевом сопротивлении $d\mathbf{B}/dt = 0$, т. е. магнитный поток в металле не может изменяться, когда металл переходит в сверхпроводящее состояние. Эффект Мейснера противоречит этому результату и дает основания считать, что идеальный диамагнетизм и отсутствие сопротивления являются двумя существенно независимыми свойствами сверхпроводящего состояния¹⁾.

На рис. 12.6а показана кривая намагничивания, которую можно ожидать для сверхпроводника, находящегося в условиях эксперимента Мейснера — Оксенфельда. Эта количественная кривая относится к образцу в форме длинного твердого цилиндра²⁾, помещенного в продольное магнитное поле. Многие образцы, изготовленные из чистых материалов, ведут себя таким образом; они называются *сверхпроводниками I рода*, или *мягкими сверхпроводниками*. Для сверхпроводников I рода величина H_c слишком низка, чтобы применять их для создания катушек сверхпроводящих магнитов.

Другие материалы описываются кривой, показанной на рис. 12.6б, и называются *сверхпроводниками II рода*. Обычно это сплавы (см. рис. 12.6в) или металлы переходной группы с большими величинами электрического сопротивления, т. е. имеющие малую длину свободного пробега электронов в нормальном состоянии. Мы увидим ниже, почему длина свободного пробега существенна для процессов «намагничивания» сверхпроводника.

Сверхпроводники II рода обладают сверхпроводящими электрическими свойствами вплоть до поля H_{c2} . Между *нижним критическим полем* H_{c1} и *верхним критическим полем* H_{c2} плотность потока $B \neq 0$ и эффект Мейснера является неполным. Значение H_{c2} может более чем в 100 раз превышать значение критического поля H_c , к которому мы приходим при термодинамическом подходе к рассмотрению перехода в сверхпроводящее состояние в нулевом магнитном поле. В области напряженностей полей между H_{c1} и H_{c2} линии потока пронизывают сверхпроводник и он находится в *вихревом состоянии* (см. ниже рис. 12.36). Для сплава Nb, Al и Ge при температуре кипения жидкого гелия (см. рис. 12.7) было достигнуто³⁾ поле $H_{c2} =$

¹⁾ Мы предполагаем наличие еще одного различия между сверхпроводником и идеальным проводником (идеальный проводник представляет собой проводник, в котором нет никакого рассеяния электронов). Различие состоит в том, что, в отличие от сверхпроводника, в идеальном проводнике, помещенном в магнитное поле, не возникает постоянного экрана вихревых токов: магнитное поле проникает в идеальный проводник со скоростью около 1 см в час (см. книгу Пилларда [12]).

²⁾ При другой геометрии поле вблизи образца может быть неоднородным и сверхпроводимость может начинать разрушаться при полях, меньших H_c , например для шара — при $2/3 H_c$, что является следствием того, что размагничивающий фактор для шара не равен нулю.

³⁾ Подробно о материалах с высоким значением H_{c2} см. работы [13—15].

Рис. 12.6а. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля в случае массивного сверхпроводника, для которого осуществляется полное выталкивание магнитного поля (эффект Мейснера), т.е. имеет место идеальный диамагнетизм. Сверхпроводник с таким поведением называется сверхпроводником I рода. При поле выше критического образец находится в нормальном состоянии и намагниченность мала (в данном масштабе — нулевая). Заметим, что по вертикали отложена величина минус $4\pi M$: отрицательная намагниченность M соответствует магнитному полю, создаваемому сверхпроводящими токами, индуцированными внешним магнитным полем.

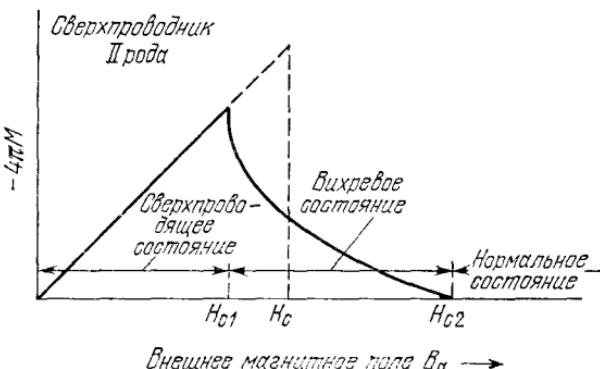
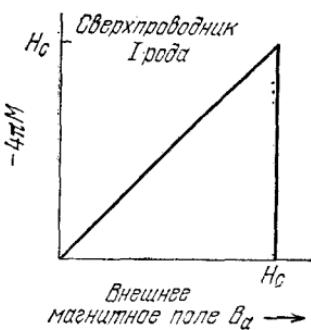


Рис. 12.6б. Кривая намагничивания для сверхпроводника II рода. Магнитный поток начинает проникать в образец при поле H_{c1} , которое ниже термодинамического критического поля H_c . Между H_{c1} и H_{c2} образец находится в *бихревом состоянии*. Выше H_{c2} образец является во всех отношениях нормальным проводником, за исключением возможных поверхностных эффектов. Для данного H_c площадь под кривой намагничивания одинакова для сверхпроводников I и II рода.

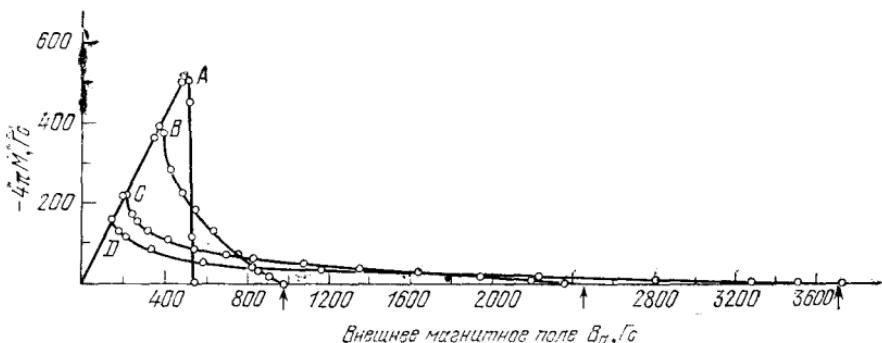


Рис. 12.6в. Кривые намагничивания отожженного поликристаллического свинца Pb и сплавов PbIn при $4,2^{\circ}\text{K}$. A — чистый Pb; B — сплав с 2,08 вес. % In; C — сплав с 8,23 вес. % In; D — сплав с 20,4 вес. % In. (По Ливингстону.)

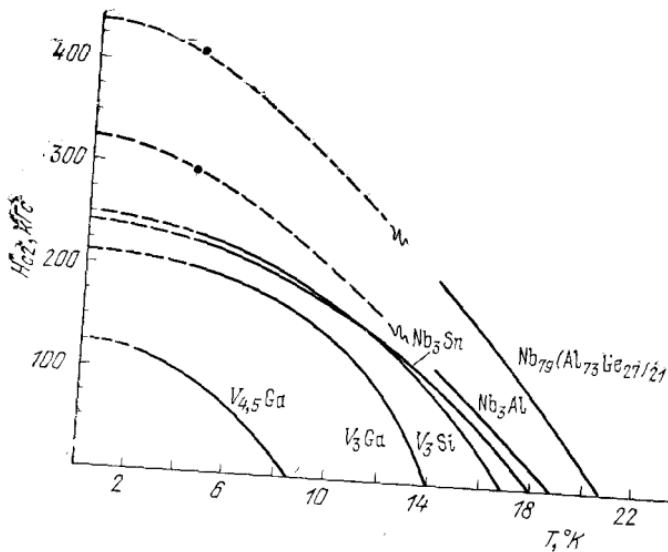


Рис. 12.7. Зависимость верхнего критического поля от температуры для различных сверхпроводников [15].

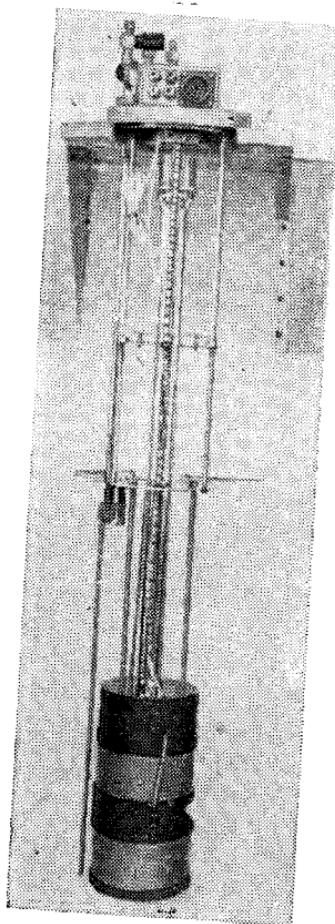


Рис. 12.8. Сверхпроводящий магнит, смонтированный для погружения в криостат с жидким гелием.

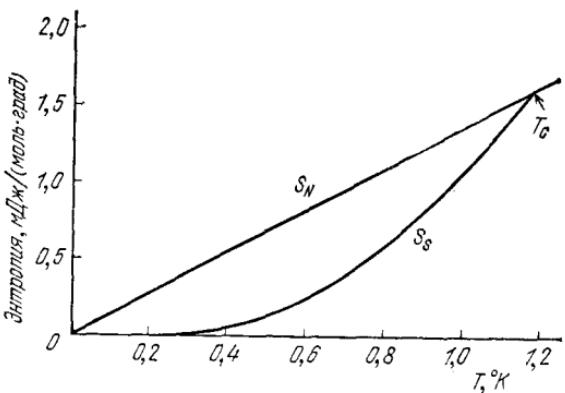


Рис. 12.9. Энтропия S алюминия в нормальном и сверхпроводящем состояниях в зависимости от температуры. В сверхпроводящем состоянии энтропия меньше, так как электроны более упорядочены, чем в нормальном состоянии. При любой температуре ниже T_c образец может быть переведен в нормальное состояние магнитным полем с напряженностью больше критической. (N. E. Phillips.)

= 410 кГс (41 тесла). Используя соленоиды с обмотками из так называемых жестких сверхпроводников, некоторые фирмы изготавливают сверхпроводящие магниты (см. рис. 12.8), дающие весьма стабильные поля более 100 кГс. Жесткими сверхпроводниками называют сверхпроводники II рода с сильным магнитным гистерезисом, искусственно созданным механической обработкой.

Теплоемкость. Во всех сверхпроводниках энтропия при охлаждении ниже T_c уменьшается. Результаты экспериментов с Al представлены на рис. 12.9. Уменьшение энтропии при переходе из нормального состояния в сверхпроводящее показывает, что сверхпроводящее состояние является более упорядоченным, чем нормальное, так как энтропия является мерой «разупорядочения» системы. Большинство электронов, термически возбужденных в нормальном состоянии, упорядочивается при переходе в сверхпроводящее состояние. Изменение энтропии при этом невелико. Для алюминия эта величина составляет $10^{-4} k_B$ на атом.

На рис. 12.10 приведены кривые температурной зависимости теплоемкости галлия: на рис. 12.10, *a* сопоставлены теплоемкости в нормальном и сверхпроводящем состояниях; на рис. 12.10, *б* видно, что ход изменения с температурой электронного вклада в теплоемкость галлия в сверхпроводящем состоянии — экспоненциальный с показателем экспоненты, пропорциональным $-1/T$. Такая форма кривой дает основания предположить, что характер возбуждения электронов связан с их переходом через энергетическую щель. Наличие энергетической щели (рис. 12.11)

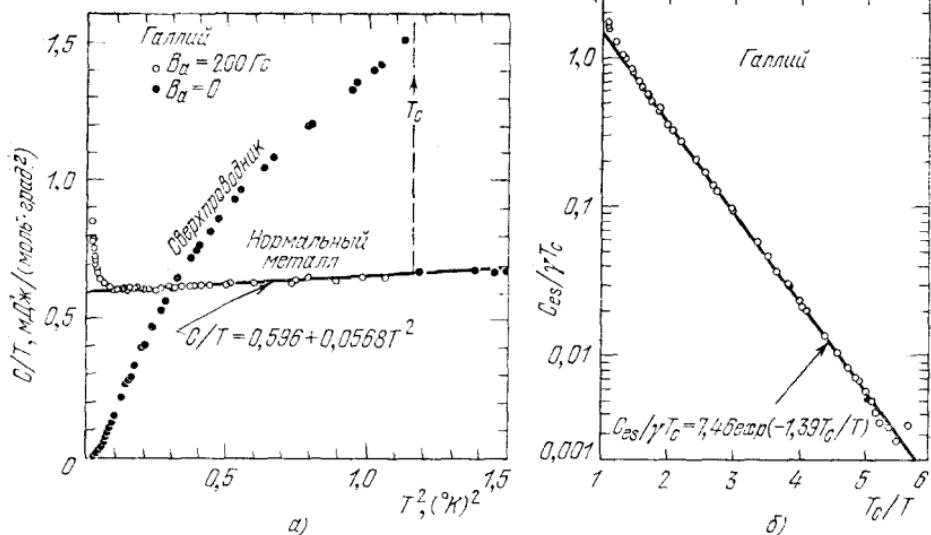


Рис. 12.10. а) Теплоемкость галлия в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Нормальное состояние (восстанавливаемое при поле 200 Гц) имеет электронный, решеточный и (при низких температурах) ядерный квадрупольный вклады. б) Электронная часть теплоемкости C_{es} в сверхпроводящем состоянии (в логарифмическом масштабе) в зависимости от T_c/T . Видно, что зависимость от $1/T$ — экспоненциальная; $\gamma = 0,60 \text{ мДж/(моль·град}^2)$. (Из работы Филлипса [16].)

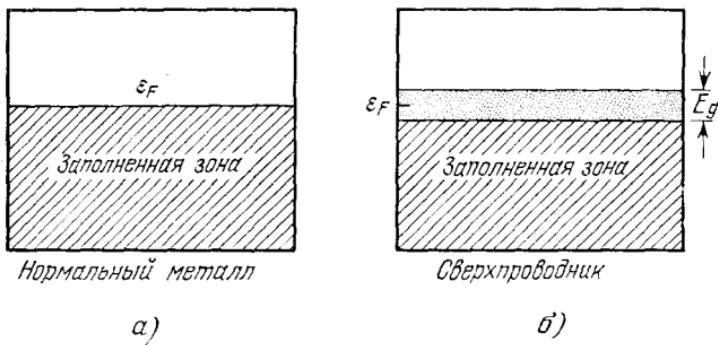


Рис. 12.11. а) Зона проводимости в нормальном состоянии. б) Энергетическая щель вблизи уровня Ферми в сверхпроводящем состоянии. Электроны, возбуждаемые в состоянии над щелью, ведут себя как нормальные электроны: в высокочастотных полях они обусловливают сопротивление; при постоянном токе все определяется сверхпроводящими электронами. При абсолютном нуле над щелью нет электронов. Ширина щели E_g показана для наглядности большей, чем в действительности: обычно $E_g \sim 10^{-4}\epsilon_F$.

является характерной (но не универсальной) особенностью сверхпроводящего состояния. Теория Бардина — Купера — Шриффера (теория БКШ) позволяет объяснить наличие этой особенности.

Энергетическая щель. Энергетическая щель в сверхпроводниках имеет совершенно другую природу, чем запрещенная зона в диэлектриках¹⁾. Аргумент в экспоненциальной функции, описывающей температурную зависимость теплоемкости, позволяет определить величину полуширины энергетической щели²⁾. На рис. 12.10, б видно, что теплоемкость галлия изменяется по закону $\exp(-\Delta/k_B T)$, где $\Delta \approx 1,4 k_B T_c$. Таким образом, ширина щели

$$E_g \equiv 2\Delta = 2(1,4k_B T_c), \text{ или } E_g/k_B T_c = 2,8.$$

Отношение $E_g/k_B T_c$ является характерной величиной. В табл. 12.3 приведены значения ширин щелей для некоторых

ТАБЛИЦА 12.3

Энергетическая щель в сверхпроводниках при $T = 0$

												Al	Si
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge		
		16. 3.4								2.4 3.2	3.3 3.5		
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn (w)		
		30.5 3.80	2.7 3.4							1.5 3.2	10.5 3.6	11.5 3.5	
La fcc	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg (m)	Tl	Pb		
19. 3.7		14. 3.60							16.5 4.6	7.35 3.57	27.3 4.38		

сверхпроводников³⁾; эти данные получены из экспериментов по электронному туннелированию (см. ниже). Величину Δ часто называют *параметром энергетической щели*.

Переход из сверхпроводящего состояния в нормальное при нулевом магнитном поле является фазовым переходом второго рода. При фазовом переходе второго рода не выделяется скрытого тепла, однако теплоемкость испытывает скачок, ясно видный из рис. 12.10, а. Кроме этого с увеличением температуры до

¹⁾ В диэлектриках наличие запрещенной зоны связано с кристаллической решеткой, в сверхпроводниках наличие энергетической щели связано с особенностью ферми-газа.

²⁾ Ширину щели можно определить, сопоставляя теорию с результатами оптических и других методов измерения.

³⁾ Данные взяты в основном из обзора Дугласа и Фаликова [17].

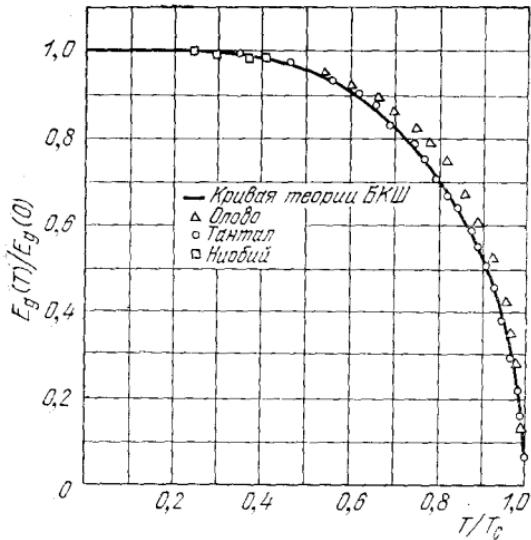


Рис. 12.12. Зависимость относительной ширины энергетической щели $E_g(T)/E_g(0)$ от относительной температуры T/T_c (по Таунсенду и Саттону). Сплошную кривую дает теория БКШ.

температуры перехода T_c энергетическая щель непрерывно уменьшается до нуля (см. рис. 12.12). Фазовый переход первого рода характеризовался бы наличием скрытой теплоты и скачком величины энергетической щели.

Свойства сверхпроводников в инфракрасном и СВЧ-диапазонах частот. Наличие в сверхпроводниках энергетической щели позволяет предположить, что, как и в полупроводниках с запрещенной зоной, фотоны, имеющие энергию, меньшую ширины энергетической щели, могут проходить через сверхпроводящий металл. Экспериментально это было установлено Гловером и Тинкхэмом, а также рядом других авторов. От любого металла фотоны отражаются из-за несогласования импедансов на границе вакуум — металл, но очень тонкая ($\sim 20 \text{ \AA}$) пленка пропускает больше фотонов в сверхпроводящем состоянии, чем в нормальном.

Для фотонов, имеющих энергию, меньшую ширины щели, электросопротивление сверхпроводника обращается в нуль при абсолютном нуле. На рис. 12.13 показаны экспериментальные результаты для далекой инфракрасной области. Для СВЧ-области результаты представлены на рис. 12.14. Видно, что при $T \ll T_c$ сопротивление в сверхпроводящем состоянии испытывает резкий скачок в области энергий, равных ширине щели. Для фотонов меньшей энергии поверхностное сопротивление отсутствует. Для фотонов большей энергии сопротивление приближается к сопротивлению в нормальном состоянии, поскольку такие фотоны вызывают переходы на незанятые «нормальные» энергетические уровни над щелью. Увеличение температуры не только уменьшает ширину щели (как на рис. 12.12), но и затягивает спад сопротивления для фотонов с энергией, меньшей

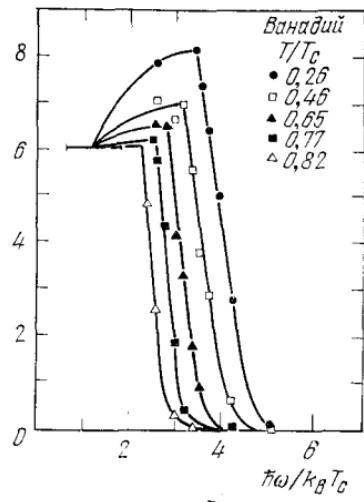
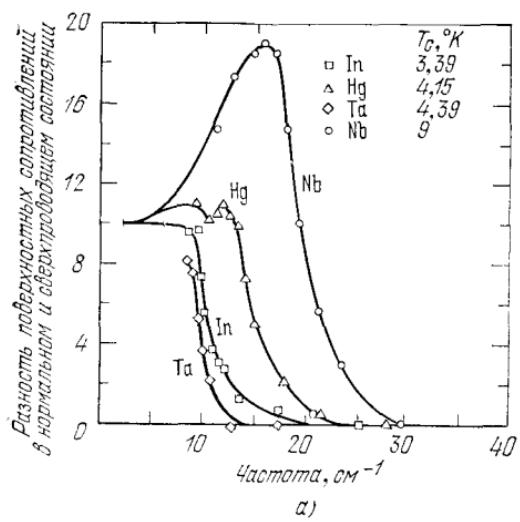


Рис. 12.13. При высоких частотах поверхностное сопротивление сверхпроводника приближается к поверхностному сопротивлению нормального металла. а) Зависимость разности поверхностных сопротивлений в нормальном и сверхпроводящем состояниях от частоты. Кривые нормированы так, что самая низкая частота одинакова для каждого элемента. б) Та же величина для ванадия в зависимости от температуры. (По Ричардсу и Тинкхэму [18].)

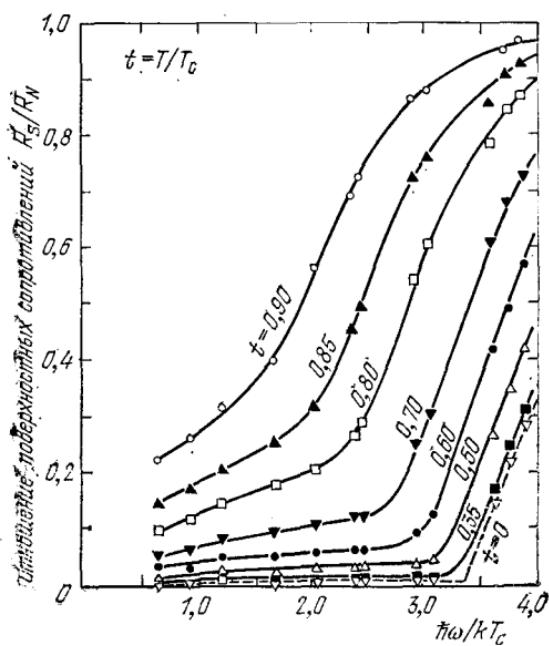


Рис. 12.14. Изотермы отношения поверхностных сопротивлений алюминия как функции частоты фотонов. (По Бионди и Гарфункелю [19].)

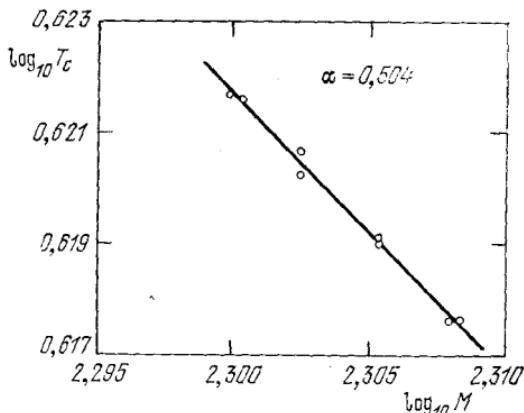


Рис. 12.15. Представленная в двойном логарифмическом масштабе зависимость критической температуры от среднего значения массового числа разделенных изотопов ртути [22].

ширины щели, за исключением случая нулевой частоты. При нулевой частоте сопротивление определяют в основном сверхпроводящие электроны, а не нормальные электроны, возбуждаемые за счет тепловых перебросов в область выше щели. При конечных частотах инерциальность сверхпроводящих электронов не позволяет им полностью экранировать электрическое поле, что приводит к возможности поглощения энергии нормальными тепловыми электронами.

Изотопический эффект. Установлено, что критическая температура сверхпроводника зависит от его изотопического состава. Впервые это было установлено в опытах Максвелла [20] и Рейнольдса с сотрудниками [21]. Чтобы дать представление о величине этого эффекта, укажем, что для ртути при изменении среднего значения массового числа M от 199,5 до 203,4 (в ат. ед. массы) критическая температура изменяется от 4,185 °К до 4,146 °К. При смешивании различных изотопов одного и того же элемента температура перехода меняется незначительно.

Экспериментальные данные по изотопическому эффекту можно в общем случае описать соотношением

$$M^{\alpha} T_c = \text{const}, \quad (12.2)$$

выполняющимся для изотопов каждого данного элемента; для ртути это соотношение иллюстрируется кривой, приведенной на рис. 12.15. Экспериментальные значения α представлены в табл. 12.4.

Зависимость T_c от массового числа показывает, что колебания решетки, а, следовательно, и взаимодействие электронов с решеткой имеют важное значение для явления сверхпроводимости¹⁾. Других же причин зависимости температуры перехода в

¹⁾ Отсутствие изотопического эффекта в Ru и Os можно объяснить, если принять во внимание зонную структуру этих металлов; см. работы Гарленда [23] и Макмиллана [24].

Изотопический эффект в сверхпроводниках

Экспериментальные значения α в соотношении $M^\alpha T_c = \text{const}$, где M — массовое число изотопа (По работе Гарленда [23] с исправлениями, предложенными В. Комптон.)

Вещество	α	Вещество	α
Zn	$0,45 \pm 0,05$	Ru	$0,00 \pm 0,05$
Cd	$0,32 \pm 0,07$	Os	$0,15 \pm 0,05$
Sn	$0,47 \pm 0,02$	Mo	$0,33$
Hg	$0,50 \pm 0,03$	Nb_3Sn	$0,08 \pm 0,02$
Pb	$0,49 \pm 0,02$	Mo_3Ir	$0,33 \pm 0,03$
Tl	$0,61 \pm 0,10$	Zr	$0,00 \pm 0,05$

сверхпроводящее состояние от числа нейтронов в ядре — нет. Исходная простая модель БКШ давала следующий результат:

$$T_c \sim \theta_{\text{Дебая}} \sim M^{-\frac{1}{2}},$$

так что в формуле (12.2) $\alpha = 1/2$, однако учет кулоновского взаимодействия между электронами изменяет это соотношение и равенство $\alpha = 1/2$ не является незыблемым.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

В теоретической интерпретации явлений, связанных с сверхпроводимостью, можно отметить несколько этапов. Некоторые результаты следовали непосредственно из термодинамики. Многие важные результаты можно было описать с помощью феноменологических уравнений: уравнений Лондонов и уравнений Ландау — Гинзбурга. Общепринятая теория сверхпроводимости была разработана Бардином, Купером и Шриффером и стала основой последующих исследований. Наше рассмотрение будет отчасти схематическим из-за сложности, присущей теории на ее современном уровне.

Термодинамика перехода в сверхпроводящее состояние. Ван Лер и Кеезом [25] экспериментально показали, что переход из нормального состояния в сверхпроводящее является термодинамически обратимым в том же смысле, в каком можно считать обратимым переход между жидккой и газообразной фазами вещества при медленном испарении.

Из наличия эффекта Мейснера также следует, что переход является обратимым. Следовательно, для рассмотрения перехода можно применить термодинамику¹⁾ и определить разность

¹⁾ Гортнер и Казимир [26]. Результат, полученный в этой работе, аналогичен формуле для dp/dT , где p — давление паров.

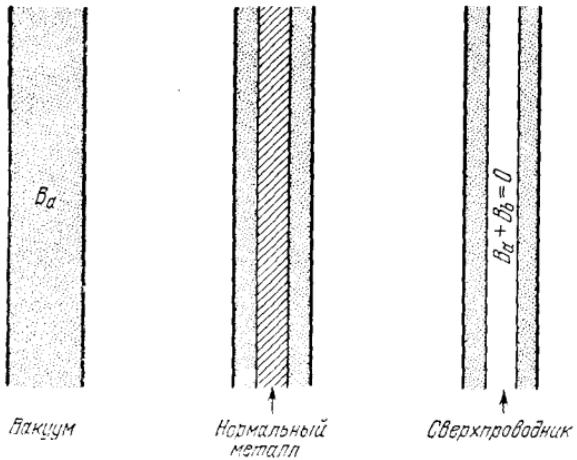


Рис. 12.16. Статическое магнитное поле внутри неограниченного соленоида, когда он пустой, когда он содержит нормальный металл и когда он содержит сверхпроводник. Магнитное поле в вакууме и в нормальном металле равно \mathbf{B}_a ; в области между соленоидом и сверхпроводником магнитное поле тоже равно \mathbf{B}_a , в сверхпроводнике $\mathbf{B}_a + \mathbf{B}_b = 0$, где \mathbf{B}_b — поле изаведенных сверхпроводящих токов в поверхностном слое образца.

значений энтропии в нормальном и сверхпроводящем состояниях, пользуясь кривой зависимости критического поля H_c от температуры. Рассмотрим сверхпроводник I рода, для которого полностью выполняется эффект Мейснера, т. е. $\mathbf{B} = 0$ внутри сверхпроводника (рис. 12.16). Мы увидим, что критическое поле¹⁾ H_c является хорошей количественной мерой для оценки разности энергий сверхпроводящего и нормального состояний при абсолютном нуле.

Равновесная энергия сверхпроводящего состояния металла по отношению к энергии нормального состояния может быть определена с помощью калориметрических или магнитных измерений. Сначала выполняются прямые измерения теплоемкости нормального металла в магнитном поле и сверхпроводящего в отсутствие поля. Далее, используя величину разности теплоемкостей, мы найдем разность энергий при абсолютном нуле, т. е. равновесную энергию сверхпроводящего состояния. При этом, пользуясь измерениями теплоемкости, мы предполагаем, что термодинамические свойства нормального состояния не зависят от поля. Равновесную энергию и свободную энергию можно получить также, определив напряженность магнитного поля, при которой происходит разрушение сверхпроводящего состояния и переход в нормальное состояние.

Почти идеальный диамagnetизм является важным свойством, характеризующим сверхпроводники I рода. Согласно эффекту Мейснера, внутри массивного сверхпроводника магнитная индукция \mathbf{B} обращается в нуль, так что сверхпроводник ведет себя как идеальный диамагнетик. Соотношения (12.1) относятся и к предельным случаям тонких пленок или тонких длинных

¹⁾ Обозначение H_c применяется всегда по отношению к массивным образцам, но не к тонким пленкам. Для сверхпроводника II рода под H_c обычно понимается термодинамическое критическое поле, которое можно определить из равновесной энергии.

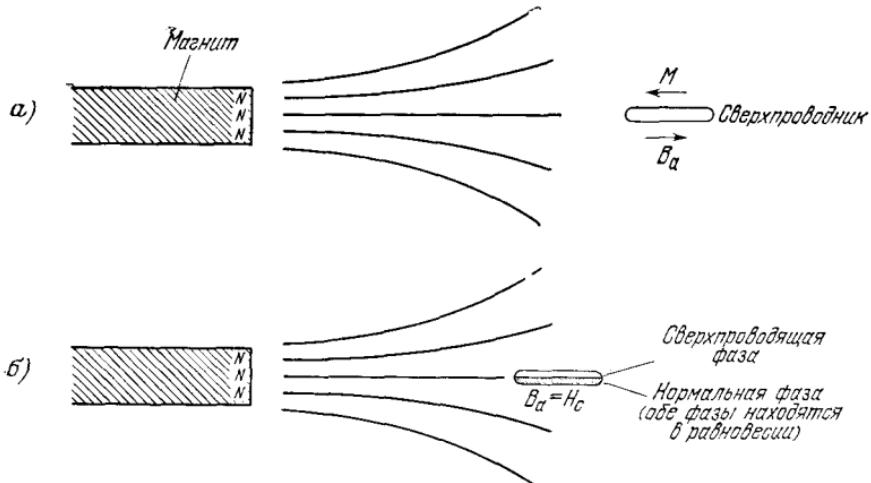


Рис. 12.17. а) Сверхпроводник, в котором полностью осуществляется эффект Мейснера, имеет $B = 0$, т. е. намагниченность $M = -B_a/4\pi$ (в единицах СГС). Работа (на единицу объема), производимая над сверхпроводником при перемещении его из бесконечности в поле B_a постоянного магнита, выражается в виде

$$(\text{СГС}) \quad W = - \int \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_a = \frac{1}{8\pi} B_a^2.$$

б) При достижении внешним полем величины B_{ac} нормальное и сверхпроводящее состояния находятся в равновесии. При этом плотности свободных энергий равны: $F_N(T, B_{ac}) = F_S(T, B_{ac})$.

образцов, ориентированных вдоль направления внешнего поля, т. е. имеем:

$$(\text{СГС}) \quad \mathbf{B} \equiv \mathbf{B}_a + 4\pi\mathbf{M} = 0; \quad \mathbf{M} = -\mathbf{B}_a/4\pi, \quad (12.3)$$

$$(\text{СИ}) \quad \mathbf{B} \equiv \mathbf{B}_a + \mu_0\mathbf{M} = 0; \quad \mathbf{M} = -\mathbf{B}_a/\mu_0.$$

Для понимания явления перехода сверхпроводника в нормальное состояние при наличии внешнего поля \mathbf{B}_a рассмотрим работу, совершающую над сверхпроводником при переносе его из бесконечности (приложенное поле равно нулю) в положение r в поле постоянного магнита. Для работы, совершаемой в этом процессе (рис. 12.17), имеем:

$$W = - \int_0^{B_a} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_a \quad (12.4)$$

на единицу объема образца¹⁾. Эта работа переходит в энергию магнитного поля. Уравнение термодинамики для этого процесса имеет вид:

$$dU = T dS - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_a, \quad (12.5)$$

¹⁾ См. главы 22, 23 книги Киттеля [27].

или, для сверхпроводника, в котором связь M с B_a описывается соотношениями (12.3), имеем:

$$(СГС) \quad dU_S = T dS + \frac{1}{4\pi} B_a dB_a; \quad (12.6)$$

$$(СИ) \quad dU_S = T dS + \frac{1}{\mu_0} B_a dB_a.$$

Таким образом, при абсолютном нуле, когда $T dS = 0$, увеличение плотности энергии сверхпроводника при переносе его из области с нулевым полем в область с полем B_a составляет:

$$(СГС) \quad U_S(B_a) - U_S(0) = \frac{1}{8\pi} B_a^2; \quad (12.7)$$

$$(СИ) \quad U_S(B_a) - U_S(0) = \frac{1}{2\mu_0} B_a^2.$$

Теперь рассмотрим немагнитный металл в нормальном состоянии. Если не учитывать пренебрежимо малую магнитную восприимчивость¹⁾, то $M = 0$ и энергия металла в нормальном состоянии не зависит от поля. В частности, при поле, равном критическому, имеем:

$$U_N(B_{ac}) = U_N(0). \quad (12.8)$$

Результаты (12.7) и (12.8) нам понадобятся для определения равновесной энергии сверхпроводящего состояния при абсолютном нуле. При критическом значении приложенного поля B_{ac} энергии сверхпроводящего и нормального состояний равны:

$$(СГС) \quad U_N(B_{ac}) = U_S(B_{ac}) = U_S(0) + \frac{1}{8\pi} B_{ac}^2, \quad (12.9)$$

$$(СИ) \quad U_N(B_{ac}) = U_S(B_{ac}) = U_S(0) + \frac{1}{2\mu_0} B_{ac}^2.$$

В системе СИ $H_c \equiv B_{ac}/\mu_0$, тогда как в СГС $H_c \equiv B_{ac}$. Если приложенное поле равно критическому, то равновесными являются оба состояния: сверхпроводящее и нормальное. Наконец, из (12.8) следует, что

$$(СГС) \quad U_N(0) = U_S(0) + \frac{1}{8\pi} B_{ac}^2; \quad (12.10)$$

$$\Delta U \equiv U_N(0) - U_S(0) = \frac{1}{8\pi} B_{ac}^2,$$

где ΔU — равновесная энергия сверхпроводящего состояния при абсолютном нуле на единицу объема образца. Например, из табл. 12.1 возьмем B_{ac} для алюминия, равное 105 Гс при

¹⁾ Это предположение удовлетворяется для сверхпроводников I рода. В сверхпроводниках II рода $H_c \ll H_{c2}$ и в сильных полях изменение в спиновом парамагнетизме электронов проводимости (гл. 15) приводит к значительному понижению энергии нормальной фазы по сравнению со сверхпроводящей фазой. В некоторых сверхпроводниках II рода верхнее критическое поле ограничивает этот эффект. Клогстон [28] предполагал, что $H_{c2}(\max) = 18400 T_c$, где H_{c2} — в гауссах, а T_c — в °К (см. также работу Чандрасекара [29]).

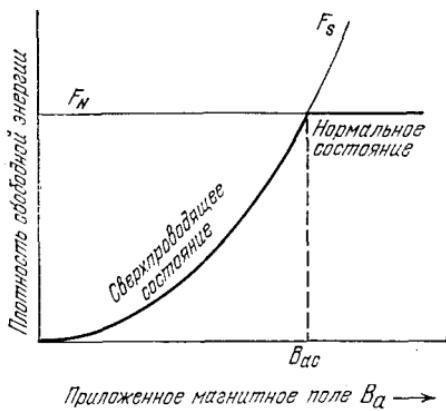


Рис. 12.18. Плотность свободной энергии F_N не зависит от напряженности приложенного поля B_a . При том значении температуры, для которого построен график, материал является сверхпроводящим в нулевом магнитном поле, т. е. $F_S(T, 0)$ меньше, чем $F_N(T, 0)$. Если материал находится в сверхпроводящем состоянии во внешнем магнитном поле, то эффект Мейснера увеличивает F_S на величину $B_a^2/8\pi$ (в единицах СГС), т. е.

$$F_S(T, B_a) = F_S(T, 0) + \frac{1}{8\pi} B_a^2$$

При $B_a > B_{ac}$ плотность термодинамического потенциала меньше в нормальном состоянии, чем в сверхпроводящем, и устойчивым является нормальное состояние. Начало вертикальной оси соответствует $F_S(T, 0)$. Предполагается, что при $T = 0$ энергии U_S и U_N равны.

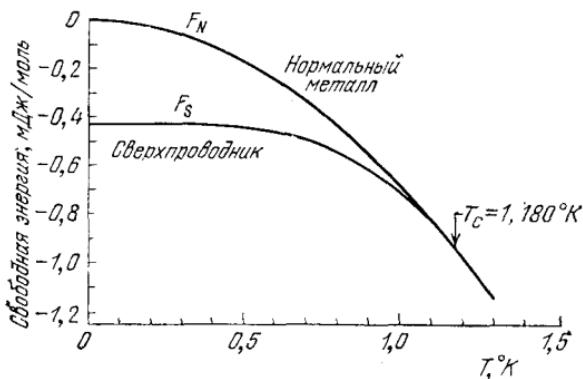


Рис. 12.19. Экспериментальные зависимости свободной энергии от температуры для алюминия в сверхпроводящем и нормальном состояниях. При температуре ниже температуры перехода $T_c = 1,180^\circ\text{K}$ свободная энергия меньше в сверхпроводящем состоянии. Кривые сливаются при температуре, равной T_c , так что переход является фазовым переходом II рода (скрытая теплота при переходе отсутствует). Кривая для F_S получена в нулевом магнитном поле, кривая для F_N — в поле, достаточном для перехода образца в нормальное состояние. Существенно, что F_N не зависит от напряженности магнитного поля. (N. E. Phillips.)

абсолютном нуле, и, подставляя в (12.10), получим:

$$(\text{СГС}) \Delta U = (105)^2 / 8\pi \approx 440 \text{ эрг/см}^3, \quad (12.11)$$

что находится в прекрасном согласии с результатами тепловых измерений, которые дают 430 эрг/см³.

При конечной температуре нормальная и сверхпроводящая фазы находятся в равновесии при равенстве свободных энергий $F = U - TS$. Свободные энергии двух фаз в зависимости от магнитного поля представлены на рис. 12.18. Экспериментальные зависимости свободной энергии двух фаз от температуры представлены на рис. 12.19. При приближении к критической температуре наклон кривых dF/dT становится одинаковым, так что скрытая теплота отсутствует.

Уравнение Лондонов. Мы объяснили эффект Мейснера, приняв магнитную восприимчивость сверхпроводника равной $\chi = -1/4\pi$ в системе СГС, или $\chi = -1$ в СИ. Это предположение является довольно грубым, так как не объясняет эффекты проникновения потока в тонких пленках. Нельзя ли модифицировать уравнения электродинамики (такие, как закон Ома) так, чтобы объяснить эффект Мейснера? При этом мы не хотим модифицировать сами уравнения Maxwella.

Электропроводность металла в нормальном состоянии описывается законом Ома:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}. \quad (12.12)$$

Нам нужно существенно модифицировать (12.12), чтобы описать и электропроводность, и эффект Мейснера в сверхпроводящем состоянии. Давайте постулируем некоторые положения и посмотрим, что получится. Предположим, что в сверхпроводящем состоянии плотность тока прямо пропорциональна векторному потенциалу \mathbf{A} локального магнитного поля. По причинам, которые станут ясными позже, выберем коэффициент пропорциональности равным $-c/4\pi\lambda_L^2$ (в системе СГС). Здесь c — скорость света, λ_L — константа, имеющая размерность длины. В СИ этот коэффициент равен $-1/\mu_0\lambda_L^2$. Вместо (12.12) имеем:

$$(\text{СГС}) \quad \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{A}, \quad (\text{СИ}) \quad \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2} \mathbf{A}. \quad (12.13)$$

Это — уравнение Лондонов [30]¹). Свойства векторного потен-

¹⁾ Уравнение Лондонов (12.13) написано с векторным потенциалом, выбранным в калибровке Лондонов, т. е. принимается, что $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ и $A_n = 0$ на любой внешней поверхности, через которую не подводится внешнего тока. Индекс n обозначает компоненту, нормальную к поверхности. Следовательно, при этой калибровке имеем $\operatorname{div} \mathbf{j} = 0$, $j_n = 0$; это есть истинные физические граничные условия. Уравнение в форме (12.13) применимо лишь для односвязных сверхпроводников; дополнительные члены могут появиться при рассмотрении диска или цилиндра, однако (12.14) остается справедливым независимо от геометрии образца.

циала приведены в Приложении I. Преобразуем (12.13), взяв rot от обеих частей:

$$(\text{СГС}) \quad \text{rot } \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{B}, \quad (12.14)$$

$$(\text{СИ}) \quad \text{rot } \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0\lambda_L^2} \mathbf{B}.$$

Сначала покажем, что из уравнения Лондонов следует эффект Мейснера. В статических условиях из уравнений Максвелла получим:

$$(\text{СГС}) \quad \text{rot } \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}, \quad (\text{СИ}) \quad \text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}. \quad (12.15)$$

Беря rot от обеих частей, получим:

$$(\text{СГС}) \quad \text{rot rot } \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \text{rot } \mathbf{j}, \quad (12.16)$$

$$(\text{СИ}) \quad \text{rot rot } \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} = \mu_0 \text{rot } \mathbf{j},$$

что вместе с (12.14) для сверхпроводника дает:

$$\boxed{\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}.} \quad (12.17)$$

Это уравнение объясняет эффект Мейснера, так как оно не допускает постоянного в пространстве решения, т. е. однородное магнитное поле не может существовать в сверхпроводнике. Иными словами, $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0 = \text{const}$ не является решением (12.17), если только \mathbf{B}_0 не равно тождественно нулю. Этот результат следует из того, что $\nabla^2 \mathbf{B}_0$ всегда равно нулю, а \mathbf{B}_0/λ_L^2 обращается в нуль, только когда \mathbf{B}_0 равно нулю.

В сверхпроводнике при движении внутрь от наружной поверхности поле убывает экспоненциально. Пусть полубесконечный сверхпроводник занимает полупространство $x > 0$, как это показано на рис. 12.20. Если $B(0)$ — поле на поверхности раздела, то для поля внутри сверхпроводника решение (12.17)

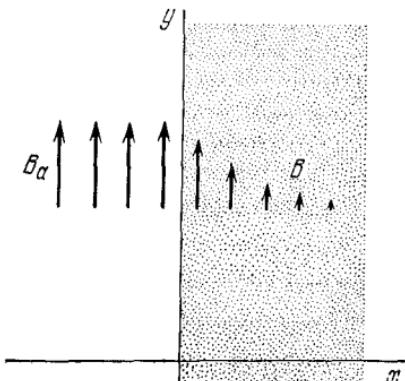


Рис. 12.20. Проникновение магнитного поля в полубесконечный сверхпроводник. Глубина проникновения λ определяется как расстояние, на котором величина поля падает в e раз. Обычно в чистом сверхпроводнике $\lambda \approx 500 \text{ \AA}$.

имеет вид¹⁾

$$B(x) = B(0) \exp(-x/\lambda_L). \quad (12.18)$$

В этом примере предполагается, что магнитное поле параллельно границе раздела. Видно, что λ_L определяет глубину проникновения магнитного поля; λ_L известна как *лондоновская глубина проникновения*. Истинная глубина проникновения не определяется одной только λ_L , так как известно, что уравнение Лондонов является некоторым упрощением.

Для понимания физического смысла уравнения Лондонов и для оценки порядка величины λ_L проведем следующие простые рассуждения. Плотность тока запишем, как обычно, в виде

$$\mathbf{j} = nq\mathbf{v}, \quad (12.19)$$

где n — концентрация носителей с зарядом q . Магнитное поле описывается векторным потенциалом \mathbf{A} . Скорость \mathbf{v} в соответствии с (I.16) (стр. 745) связана с полным импульсом \mathbf{p} соотношением:

$$(СГС) \quad \mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{q}{c}\mathbf{A}, \quad \mathbf{v} = \frac{1}{m}\left(\mathbf{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A}\right). \quad (12.20)$$

Следовательно, (12.19) можно записать в виде

$$(СГС) \quad \mathbf{j} = \frac{nq}{m}\mathbf{p} - \frac{nq^2}{mc}\mathbf{A}. \quad (12.21)$$

(В системе СИ величина c заменяется на единицу.)

Если в сверхпроводящем состоянии $\mathbf{p} = 0$, то уравнение Лондонов получается из (12.21) в лондоновской калибровке для \mathbf{A} . Достижение квантовой теории сверхпроводимости заключается в том, что она объясняет, почему полный импульс равен нулю в сверхпроводящем состоянии, но не равен нулю в нормальном состоянии. При $\mathbf{p} = 0$ уравнение (12.21) примет вид:

$$(СГС) \quad \mathbf{j} = -\frac{nq^2}{mc}\mathbf{A}, \quad (СИ) \quad \mathbf{j} = -\frac{nq^2}{m}\mathbf{A}, \quad (12.22)$$

которое является уравнением Лондонов (12.13), в котором

$$(СГС) \quad \lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi nq^2}, \quad (СИ) \quad \lambda_L^2 = \frac{m}{\mu_0 n q^2}. \quad (12.23)$$

Если эффективными носителями являются пары электронов с зарядом $q = -2e$, то концентрация n в (12.23) есть половина

¹⁾ Это выражение и уравнение Лондонов не вполне корректны, так как не учитывается длина свободного пробега электронов и ограничения на пространственную локализацию, налагаемые принципом неопределенности. Го этим соображениям в теорию вводится длина когерентности. Уравнение Лондонов, связывающее $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, не вполне точно для полей, быстро меняющихся в пространстве; величину $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ должна определять некая форма локального среднего \mathbf{A} , взятого на длине когерентности.

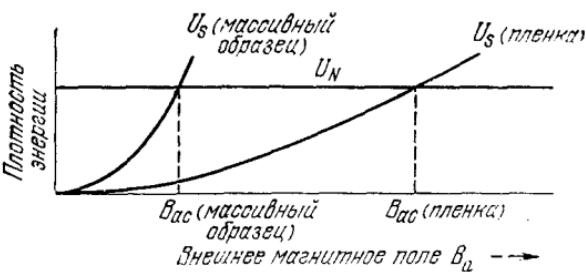


Рис. 12.21. Увеличение критического поля для тонкой пленки по сравнению с массивным сверхпроводником. В тонкой пленке происходит не полная экрализация магнитного поля, что, в свою очередь, приводит к более слабой зависимости свободной энергии от магнитного поля, чем в случае массивного образца. В данном магнитном поле состояние с наименьшей плотностью энергии является устойчивым.

концентрации электронов проводимости. В качестве t при этом выступает удвоенная масса электрона. Типичное экспериментальное значение глубины проникновения для металлов (см. работу Локка [31]) составляет 500 Å, что по порядку величины совпадает со значением, получаемым из (12.23).

Если поместить в магнитное поле тонкую пленку, то оно будет проникать в нее, оставаясь при этом достаточно однородным, если только ее толщина значительно меньше λ_L , т. е. эффект Мейснера в тонких пленках не полный. В этом случае наиводимое поле значительно меньше B_a и эффект от B_a в плотности энергии сверхпроводящего состояния мал, так что формула (12.7) неприменима. Из нашего термодинамического рассмотрения (рис. 12.21) следует, что значения критического поля H_c для тонких пленок в параллельном магнитном поле должны быть чрезвычайно высокими, как это видно из рис. 12.33 (см. ниже).

Длина когерентности. Лондоновская глубина проникновения λ_L является фундаментальным параметром, характеризующим сверхпроводник. Другим и не менее важным независимым параметром является **длина когерентности** ξ . Длина когерентности представляет собой расстояние, на протяжении которого в магнитном поле, меняющемся в пространстве, ширина энергетической щели существенно не изменяется. Уравнение Лондонов является *локальным* уравнением, так как оно связывает плотность тока в точке r с векторным потенциалом в той же точке. Поскольку $j(r)$ есть произведение $A(r)$ на постоянное число, то ток с необходимостью повторяет вариации векторного потенциала. Длина когерентности ξ определяет расстояние, на протяжении которого мы должны усреднять A для получения j . В действительности в теории вводятся две длины когерентности, но мы не будем в это вдаваться.

Любые пространственные изменения в состоянии электронной системы требуют избыточной кинетической энергии¹⁾. Рационально ограничить пространственные изменения $j(r)$ так, чтобы избыточная энергия была меньше равновесной энергии сверхпроводящего состояния. В предлагаемом ниже выводе выражение для длины когерентности при абсолютном нуле (основанном на соотношении неопределенности) мы будем исходить из сравнения волновой функции $\psi(x) = \exp(ikx)$ плоской волны с сильно модулированной волновой функцией:

$$\varphi(x) = 2^{-\frac{1}{2}}(e^{i(k+q)x} + e^{ikx}). \quad (12.24)$$

Плотность вероятности, связанная с плоской волной, одинакова во всем пространстве:

$$\psi^*\psi = e^{-ikx}e^{ikx} = 1, \quad (12.25)$$

тогда как для $\varphi^*\varphi$ имеем:

$$\begin{aligned} \varphi^*\varphi &= \frac{1}{2}(e^{-i(k+q)x} + e^{-ikx})(e^{i(k+q)x} + e^{ikx}) = \\ &= \frac{1}{2}(2 + e^{iqx} + e^{-iqx}) = 1 + \cos qx, \end{aligned} \quad (12.26)$$

причем модуляция определяется волновым вектором q . Кинетическая энергия волны $\psi(x)$ есть

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (12.27)$$

Кинетическая энергия модулированной плотности вероятности имеет большую величину; действительно,

$$\begin{aligned} \int dx \varphi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \varphi &= \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) [(k+q)^2 + k^2] \approx \\ &\approx \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar^2}{2m} kq, \end{aligned} \quad (12.28)$$

где мы пренебрегли q^2 , предполагая, что $q \ll k$.

Наличие модуляции приводит к увеличению энергии на $\hbar^2 k q / 2m$. Если это увеличение превышает по величине ширину энергетической щели E_g , то сверхпроводимость разрушается. Критическая величина q_0 модулирующего волнового вектора определяется соотношением:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_F q_0 = E_g. \quad (12.29)$$

Определим собственную длину когерентности ξ_0 через критическое значение q_0 , а именно $\xi_0 = 2\pi/q_0$. Из (12.29) имеем:

$$\xi_0 = \frac{2\pi\hbar^2 k_F}{2mE_g} = \frac{\pi\hbar v_F}{E_g}, \quad (12.30)$$

¹⁾ Модуляция собственной функции увеличивает кинетическую энергию, так как модуляция увеличивает интеграл от $d^2\varphi/dx^2$.

Рассчитанные значения собственной длины когерентности ξ_0 и лондоновской глубины проникновения λ_L при абсолютном нуле

Металл	Собственная ниппардовская длина когерентности $\xi_s, 10^{-8}$ см	Лондоновская глубина проникновения $\lambda_L, 10^{-6}$ см	$\frac{\xi_0}{\lambda_L}$
Sn	23	3,4	6,2
Al	160	1,6	100
Pb	8,3	3,7	2,2
Cd	76	11,0	6,9
Nb	3,8	3,9	0,98

где v_F — скорость электронов на поверхности Ферми. Теория БКШ (см. книгу Киттеля [32]) дает похожий результат:

$$\boxed{\xi_0 = \frac{2\hbar v_F}{\pi E_g}}. \quad (12.31)$$

В табл. 12.5 приведены вычисленные по формуле (12.31) значения ξ_0 (R. Meservey, B. B. Schwartz).

Собственная длина когерентности ξ_0 характеризует чистый сверхпроводник. В материалах с примесями и сплавах длина когерентности меньше ξ_0 . Это можно понять качественно: в материалах с примесями собственные функции электронов испытывают возмущения. Для возмущенных волновых функций можно построить заданную локализованную вариацию плотности тока с меньшей энергией, чем для гладких волновых функций.

Длина когерентности впервые появилась в решениях двух феноменологических уравнений, известных как уравнения Гинзбурга — Ландау; эти уравнения также следуют из теории БКШ.

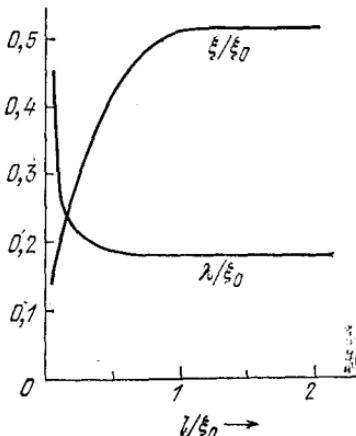


Рис. 12.22. Схематическая зависимость глубины проникновения λ и длины когерентности ξ от длины свободного пробега l электронов проводимости в нормальном состоянии в единицах ξ_0 . Кривые приведены для $\xi_0 = 10 \lambda_L$. При малых значениях длины свободного пробега длина когерентности становится меньше, а глубина проникновения больше. Увеличение отношения λ/ξ характерно для сверхпроводников II рода.

Они описывают переходный слой между нормальной и сверхпроводящей фазами при их контакте. Было показано теоретически, что длина когерентности и истинная глубина проникновения зависят от длины свободного пробега электронов, измеренной в нормальном состоянии. Эта зависимость приведена на рис. 12.22.

Теория сверхпроводимости Бардина — Купера — Шриффера. Выше в простой форме было изложено то основное, что мы знаем о сверхпроводниках: интересные экспериментальные данные и феноменологические соотношения. Уже из этого описания можно усмотреть, что нет никакой нужды в каких-то отдельных теориях сверхпроводящих свойств для разных столбцов и строк периодической системы элементов, равно как для чистых металлов, с одной стороны, для сплавов — с другой, или, наконец, для сверхпроводников с различными кристаллическими структурами. Конечно, разные сверхпроводники обнаруживают количественное различие в деталях своих сверхпроводящих свойств, но очевидно также, что эти детали малосущественны при подходе с точки зрения уже существующей общей квантовой теории сверхпроводимости, которую мы будем сейчас обсуждать. Эта общая теория, как уже отмечалось выше, была создана в 1957 г. Бардином, Купером и Шриффером [4].

Результаты теории БКШ заключаются в следующем:

1) Притяжение¹⁾ электронов может привести к тому, что основное состояние всей электронной системы отделяется от возбужденных состояний энергетической щелью. Критическое поле, тепловые свойства²⁾ и большинство электромагнитных свойств зависят от наличия энергетической щели. Расчеты, которые приводят к понятию энергетической щели и к частному случаю основного состояния, даваемому теорией БКШ, приведены в Приложении L. В специальных условиях сверхпроводимость может иметь место и без энергетической щели.

2. Взаимодействие электрон — решетка — электрон представляет собой притяжение и ведет к появлению энергетической щели такой ширины, что ее можно обнаружить экспериментально. Такое непрямое взаимодействие грубо можно описать следующим образом: электрон взаимодействует с решеткой и деформирует ее, для второго электрона решетка уже деформирована, и он движется так, чтобы использовать эту деформацию для понижения своей энергии. Таким образом, второй электрон взаимодействует с первым через посредство решеточной деформации или через фононное поле. Это взаимодействие динамиче-

¹⁾ Стого говоря, полное взаимодействие не сводится только к притяжению. Однако в сверхпроводящем состоянии отталкивание электронов меньше, чем в нормальном.

²⁾ Наблюдаемые отношения $E_g(0)/k_B T_c$, приведенные в табл. 12.3, близки к предсказанным теорией БКШ. Характер фазового перехода из нормального состояния в сверхпроводящее описывается точно.

ское, и массы атомов входят в теорию взаимодействия естественным путем, обусловливая изотопический эффект.

3. Глубина проникновения и длина когерентности появляются как естественные следствия теории основного состояния теории БКШ. Уравнение Лондонов (12.13) получено для магнитных полей, медленно меняющихся в пространстве. Таким образом, основной эффект сверхпроводимости — эффект Мейснера — получается естественным путем¹⁾.

4. Обнаружено, что критерий для наличия сверхпроводимости и для существования конечной температуры перехода элемента или сплава включает в себя плотность электронных состояний на уровне Ферми $\mathcal{D}(\epsilon_F)$ и потенциал электрон-решеточного взаимодействия U , который может быть оценен из электрического сопротивления. Для $U\mathcal{D}(\epsilon_F) \ll 1$ теория БКШ дает:

$$T_c = 1,14 \theta \exp \left[-\frac{1}{U\mathcal{D}(\epsilon_F)} \right], \quad (12.32)$$

где θ — температура Дебая. В этом соотношении предполагается, что U соответствует притяжению (здесь $U > 0$); в противном случае основное состояние не является сверхпроводящим. Экспериментальные данные удовлетворяют результату для T_c по крайней мере качественно.

Здесь заложен интересный парадокс: чем выше сопротивление при комнатной температуре, тем более вероятно, что металл будет сверхпроводником, когда его охладят²⁾. Однако это имеет место, только если мы рассматриваем металлы со сравнимыми концентрациями электронов проводимости.

Другое простое заключение состоит в том, что элементы с четным числом валентных электронов на один атом имеют меньшую вероятность оказаться сверхпроводниками, чем элементы с нечетным числом валентных электронов; это по сути другая формулировка утверждения о том, что для заполнения зоны Бриллюэна четное число валентных электронов предпочтительнее, так что значение функции плотности состояний при $\epsilon = \epsilon_F$, т. е. $\mathcal{D}(\epsilon_F)$, будет малым.

5. Магнитный поток в сверхпроводящем кольце квантуется и эффективный заряд носителя тока равен $2e$ (а не e). Основное состояние составлено из пар одноэлектронных состояний, а естественная трактовка факта квантования магнитного потока³⁾,

¹⁾ Значение глубины проникновения не превышает даваемого формулой (12.23); качественное рассмотрение приводит к тому же результату.

²⁾ Причина проста: электросопротивление при комнатной температуре является мерой электрон-фононного взаимодействия. В формуле для T_c по теории БКШ мы должны в качестве $\mathcal{D}(\epsilon_F)$ брать значение функции плотности состояний для электронов с одинаковым направлением спина.

³⁾ Первые эксперименты, в которых было обнаружено квантование магнитного потока, описаны в работах [33, 34]. Простое изложение теории квантования потока дано в Приложении J; см. также Приложение K.

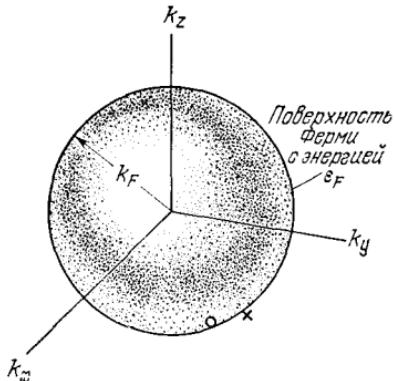


Рис. 12.23. Основное состояние невзаимодействующего ферми-газа; все одночастичные состояния с $k \leq k_F$ заняты; при $k > k_F$ все состояния свободны. Возбужденное состояние с произвольно малой энергией можно образовать путем перемещения электрона из точки O внутри сферы Ферми около поверхности в точку X сразу над поверхностью Ферми.

исходя из того, что заряды носителей тока равны $2e$, является прямым следствием теории.

Основное состояние в теории БКШ. В гл. 7 мы видели, что основное состояние ферми-газа невзаимодействующих электронов отвечает заполненной сфере Ферми (рис. 12.23). Это состояние, которое мы называем ферми-состоянием, допускает произвольные малые возбуждения; мы можем образовать возбужденное состояние, беря электрон с поверхности Ферми и перенося его на какой-либо уровень, расположенный непосредственно над поверхностью Ферми. Теория БКШ показывает, что при соответствующем притягивающем взаимодействии между электронами основное состояние отделяется от наименее возбужденного состояния конечным энергетическим интервалом (щелью) E_g .

Возможная графическая интерпретация образования основного состояния БКШ представлена на рис. 12.24. В основном состоянии сверхпроводника (отличном от ферми-состояния, см. рис. 12.24, б) занятые энергетические уровни одноэлектронных состояний имеются как выше, так и ниже энергии Ферми ε_F . На

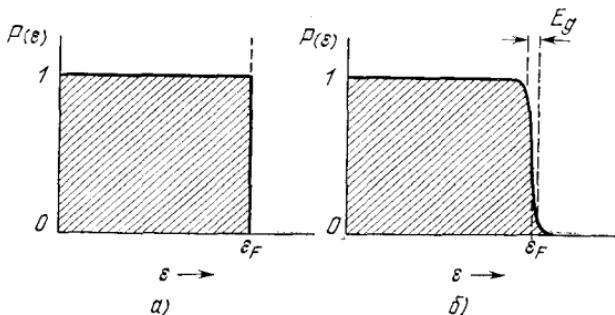


Рис. 12.24. а) Вероятность P того, что в основном состоянии невзаимодействующего ферми-газа одноэлектронное состояние с энергией ε занято.
б) Основное состояние в теории БКШ отличается от ферми-состояния в области шириной порядка E_g около поверхности Ферми. (Обе кривые соответствуют абсолютному нулю.)

первый взгляд кажется, что основное состояние системы по теории БКШ имеет большую энергию, чем ферми-состояние. Из сравнения зависимостей *a* и *b* на рис. 12.24 видно, что кинетическая энергия состояния БКШ действительно выше, чем ферми-состояния. Однако вклад потенциальной энергии притяжения в состоянии БКШ (не показанный на рис. 12.24, *b*) таков, что полная энергия этого состояния меньше энергии ферми-состояния ϵ_F . Одночастичные состояния или пары состояний, энергии которых расположены выше энергии ϵ_F , включаются в основное состояние БКШ, так как ширина энергетической щели пропорциональна числу состояний, участвующих в образовании состояний БКШ. (Это подробнее поясняется в Приложении L.)

Если основное состояние БКШ для многоэлектронной системы описывается с точки зрения заполнения одночастичных состояний, то эти состояния вблизи поверхности Ферми заполняются аналогично распределению Ферми—Дирака для некоторой конечной температуры. Главной особенностью основного состояния БКШ является то, что одночастичные состояния заполняются попарно: если состояние с волновым вектором \mathbf{k} и спином, направленным вверх, занято, то состояние с волновым вектором $-\mathbf{k}$ и спином, направленным вниз, также занято. Если состояние $\mathbf{k}_1\uparrow$ свободно, то состояние $-\mathbf{k}_1\downarrow$ тоже свободно.

Незатухающие токи. Факт устойчивости незатухающих токов в сверхпроводнике можно объяснить многими способами¹⁾. Одна из трактовок, наиболее простых для понимания, принадлежит Ландау, который исходил из спектра элементарных

¹⁾ Положение в этом вопросе очень хорошо сформулировал Г. Рикейзен [35]: «Бесконечная проводимость сверхпроводников является их самым трудным для понимания свойством. Как получается, что механизмы рассеяния, примеси, фононы и т. д., столь эффективно уменьшающие ток в нормальном металле, становятся бессильными, когда металл становится сверхпроводником? Мы можем быть уверены, что никогда не покажем теоретически, что сверхпроводники обладают бесконечной проводимостью. Мы не можем сказать, что нет никакого механизма, уменьшающего ток, так как всегда имеется возможность, что мы не учли какой-либо слабый механизм рассеяния. Повидимому, верным является то, что мы не можем показать, что сопротивление меньше экспериментального максимума 10^{-20} Ом·см, ибо это означает, что мы перебрали и изучили все механизмы рассеяния, относительный вклад которых порядка 10^{-11} вклада от рассеяния на фононах в нормальных металлах. Самое большое, на что мы можем надеяться, это установить, что большая часть механизмов рассеяния, которые ограничивают проводимость в нормальном состоянии, не оказывают на нее влияния (по крайней мере в некотором приближении) в сверхпроводящем состоянии...»

«Кроме того, мы никогда не сможем экспериментально показать, что проводимость бесконечна. Фактически максимум сопротивления, который мы приводили, получен из наблюдений за током в кольце. Верхний предел для его значения в односвязных сверхпроводниках значительно меньше...».

«Теоретически проводимость колец отличается от проводимости проволок. В проволоках для объяснения отсутствия сопротивления мы пользуемся только неэффективностью рассеяния. В кольцах мы имеем дело еще и с квантованием потока...».

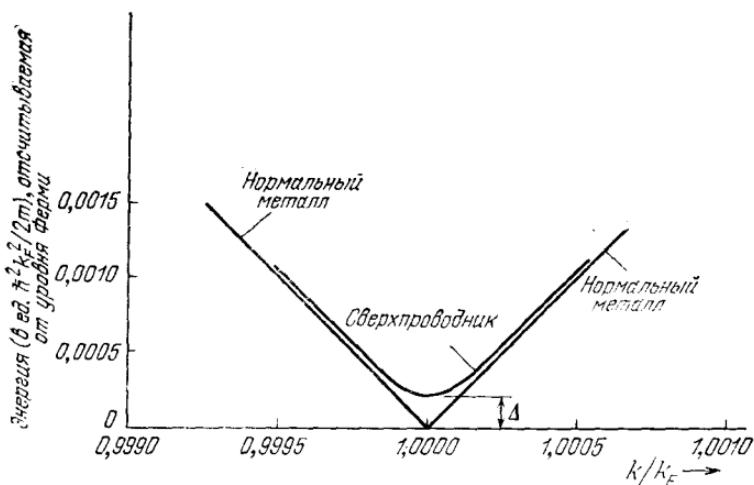


Рис. 12.25. Энергия возбуждения квазичастиц в нормальном и сверхпроводящем состояниях как функция волнового вектора. Нулевая энергия соответствует основному состоянию ферми-газа. Добавление электрона в систему, находящуюся в нормальном состоянии, приводит к возникновению возбуждения с $k > k_F$, для которого энергия

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_F^2) \approx \frac{\hbar^2}{m} k_F (k - k_F)$$

для $k - k_F \ll k_F$. Электрон, удаленный из системы, находящейся в нормальном состоянии, образует возбуждение типа дырки с $k < k_F$ и энергией

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_F^2 - k^2) \approx \frac{\hbar^2}{m} k_F (k_F - k).$$

Энергия возбуждения квазичастиц в сверхпроводящем состоянии имеет вид $\epsilon_k = (\epsilon_k^2 + \Delta^2)^{1/2}$, где Δ — параметр энергетической щели. Кривые построены для значения $\Delta = 0,0002\epsilon_F$.

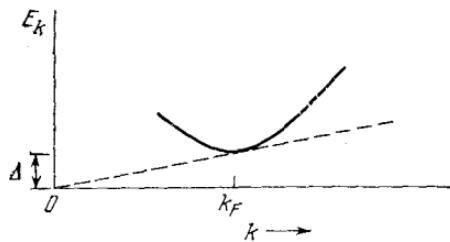


Рис. 12.26. Спектр элементарных возбуждений в сверхпроводнике. По вертикальной оси отложена энергия над основным состоянием одной из пары возбужденных частиц. По горизонтальной оси отложена величина волнового вектора. Пунктирная прямая имеет наклон, равный $\hbar v_c$, где v_c — критическая скорость.

возбуждений, приведенного на рис. 12.25 и 12.26, однако она не применима для бесщелевых сверхпроводников¹). Рассмотрим кристаллическую решетку с общей массой M , имеющую какой-либо дефект — фонон или примесный атом. Ток в сверхпроводящем состоянии можно рассматривать как коллективное движение электронного газа относительно решетки. Пусть решетка движется со скоростью v относительно электронного газа.

¹⁾ Бесщелевая сверхпроводимость может возникать из-за наличия магнитных примесей; см. статью Хансена [36] и обзор Маки [37].

«Трение» возникнет и будет уменьшать эту скорость только в том случае, если такое относительное движение приведет к появлению возбуждений в электронном газе. При столкновении, в результате которого возникает возбужденное состояние с энергией E_k и импульсом $\hbar k$, из законов сохранения энергии и импульса будем иметь:

$$\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{2} Mv'^2 + E_k, \quad Mv = Mv' + \hbar k. \quad (12.33)$$

Из этих двух соотношений получим:

$$0 = -\hbar k \cdot v + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + E_k. \quad (12.34)$$

При $M \rightarrow \infty$ мы можем пренебречь членом $1/M$. Наименьшее значение скорости v , для которого удовлетворяется условие $E_k = \hbar k \cdot v$, есть *критическая скорость*

$$v_c = \text{минимальное значение } (E_k/\hbar k). \quad (12.35)$$

Если есть энергетическая щель, то $E_k > 0$, следовательно $v_c > 0$. Таким образом, сверхпроводящие токи могут течь со скоростями, меньшими v_c , без потерь энергии на возбуждение перехода электронов из сверхпроводящего состояния в нормальное. Значения плотности критического тока достаточно высоки (см. задачу 12.2). В основном аналогичное доказательство справедливо и для возбуждения пары электронов.

Одночастичное туннелирование. Рассмотрим два металла A и B , разделенные слоем C изолятора, как показано на рис. 12.27. Обычно изолятор является барьером для потока электронов проводимости, переходящих из одного металла в другой. Если слой C достаточно тонкий (менее 10–20 Å), то имеется значительная вероятность того, что электрон, достигший слоя изолятора (встретив барьер), все же перейдет из одного металла в другой: это называется *туннелированием*. Представление о том, что частицы могут туннелировать через потенциальный барьер, появилось вместе с квантовой механикой. Во многих экспериментах изолирующий слой представляет собой слой окисла, образованный на одной из двух напыленных металлических пленок (см. рис. 12.28).

Если оба металла находятся в нормальном состоянии, то соотношение между током и напряжением (при малых

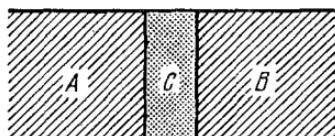


Рис. 12.27. Два металла A и B , разделенные тонким слоем изолятора C .

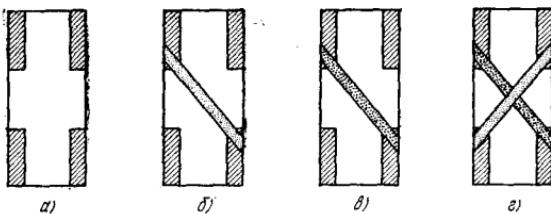


Рис. 12.28. Приготовление «сэндвича». а) Стеклянная подложка с индивидуальными контактами. б) Алюминиевая полоска шириной 1 мм и толщиной от 1000 до 3000 Å наносится поперек контактов. в) Окисление алюминиевой полоски с образованием слоя Al_2O_3 толщиной 10—20 Å. г) Тонкая пленка Sn наносится поперек алюминиевой пленки, образуя «сэндвич» $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}$. Подводящие провода соединяются с индивидуальными контактами; два контакта используются для измерения тока и два — для измерения напряжения. Критические температуры для Sn и Al составляют 3,7 и 1,2 K соответственно; между этими двумя температурами полоска Sn является сверхпроводящей, а полоска Al находится в нормальном состоянии. Слой Al_2O_3 — изолятор. (По Живеру и Мегерле.)

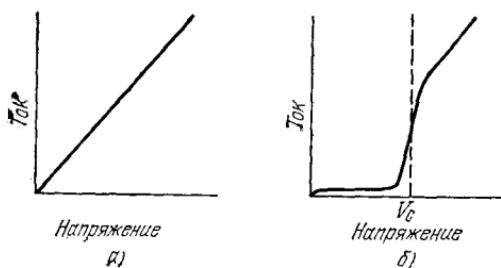


Рис. 12.29. а) Линейная вольт-амперная характеристика для контакта нормальных металлов, разделенных слоем оксида. б) Зависимость тока от напряжения в том случае, когда один из металлов находится в нормальном состоянии, а другой — в сверхпроводящем.

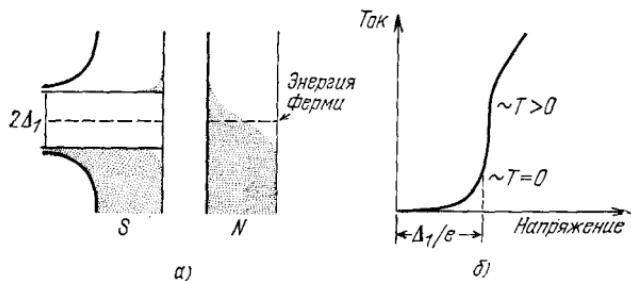


Рис. 12.30. Плотность состояний и вольт-амперная характеристика туннельного перехода. а) Энергия отложена по вертикали, а плотность состояний — по горизонтали. Один металл находится в нормальном состоянии, другой — в сверхпроводящем. б) Зависимость тока I от напряжения V . Пунктир указывает на ожидаемый скачок при $T = 0$. (По Живеру и Мегерле.)

напряжениях) представляет собой закон Ома¹), т. е. плотность тока прямо пропорциональна приложенному напряжению (рис. 12.29, а).

Живер [40] обнаружил, что если один из металлов становиться сверхпроводящим, то вольт-амперная характеристика пре-вращается из прямой линии (рис. 12.29, а) в кривую, представ-ленную на рис. 12.29, б. Рис. 12.30, а подчеркивает разницу ме-жду плотностями электронных состояний в сверхпроводнике и нормальном металле. В сверхпроводнике имеется энергетиче-ская щель, середина которой совпадает с уровнем Ферми. При абсолютном нуле тока нет до тех пор, пока напряжение не ста-нет равным $V = E_g/2e = \Delta/e$. Энергия, равная ширине щели E_g , со-ответствует распаду электронной пары в сверхпроводящем со-стоянии и образованию двух электронов или электрона и дырки в нормальном состоянии. Ток появляется тогда, когда $eV = \Delta$. При отличных от нуля температурах появляется слабый ток даже при низких напряжениях благодаря электронам в сверх-проводнике, которые перебрасываются через щель за счет теп-лового возбуждения.

На рис. 12.25 приведена другая интерпретация напряжения, необходимого для туннелирования. Одна кривая представляет собой энергию возбуждения, сообщаемую электрону или дырке, отсчитываемую от уровня Ферми, принятому за нулевой уро-вень; другая — энергию возбуждения квазичастиц в сверхпро-воднике относительно того же уровня Ферми. Пороговое напря-жение, при котором электрон переходит из нормального металла в сверхпроводник, определяется из соотношения $eV = \Delta$.

Изучение сверхпроводников путем одноэлектронного тунне-лирования оказалось очень плодотворным. Результаты находят-ся в хорошем согласии с теорией БКШ. В Приложении К об-суждаются замечательные эффекты, возникающие при туннели-ровании пары сверхпроводящих электронов, известные как дже-зефсоновское туннелирование (эффекты Джозефсона).

Сверхпроводники второго рода. У сверхпроводников I и II рода основной механизм сверхпроводимости одинаков и пред-ставляет собой взаимодействие типа электрон — фонон — элек-трон. Сверхпроводники I и II рода имеют подобные тепловые свойства при переходе из сверхпроводящего состояния в нор-мальное и обратно в нулевом магнитном поле. Однако эффект Мейснера в сверхпроводниках I и II рода (см. рис. 12.6) совер-шенно различен. Чистый сверхпроводник I рода выталкивает магнитное поле вплоть до момента скачкообразного и полного разрушения сверхпроводящего состояния, и лишь после этого поле полностью проникает в образец. Чистый сверхпроводник II рода полностью выталкивает магнитное поле только при

¹) См., например, работы Живера и Мегерле [38] и Бардина [39].

относительно слабых полях, до значения поля H_{c1} . Выше H_{c1} поле частично проникает (рис. 12.6б), но образец остается электрически сверхпроводящим. При увеличении напряженности поля, иногда до 100 кГс и выше, поле проникает в весь объем образца и сверхпроводимость исчезает, именно это поле обозначают через H_{c2} . (Внешний поверхностный слой образца может оставаться сверхпроводящим вплоть до еще более сильного поля H_{c3} .)

Существенное различие между физическими особенностями сверхпроводников I и II рода связано с длиной свободного пробега электронов проводимости в нормальном состоянии при низких температурах. Если длина когерентности больше, чем глубина проникновения, то сверхпроводник будет принадлежать к I роду. Большинство чистых металлов является сверхпроводниками I рода. Но если длина свободного пробега мала, длина когерентности мала, а глубина проникновения велика (рис. 12.22), то мы будем иметь дело со сверхпроводником II рода.

Иногда путем добавки небольшого количества легирующего элемента можно превратить металл из сверхпроводника I рода в сверхпроводник II рода. Например (см. рис. 12.6в), добавление двух весовых процентов индия в свинец превращает свинец из сверхпроводника I рода в сверхпроводник II рода, хотя температура перехода меняется при этом совсем незначительно. При этом превращении нет оснований ожидать ни изменения ширины энергетической щели, ни скачка теплоемкости при температуре перехода. Такое количество легирующего элемента не изменяет коренным образом электронную структуру свинца как сверхпроводника, но его поведение в магнитном поле радикально меняется. Теория сверхпроводников II рода была разработана Гинзбургом, Ландау, Абрикосовым и Горьковым. Позднее Кунцлер с сотрудниками обнаружил, что проволока из Nb_3Sn может пропускать значительный сверхпроводящий ток в полях, достигающих 100 кГс.

Рассмотрим границу раздела между областями сверхпроводящего и нормального состояний в металлическом образце. С границей раздела связана дополнительная энергия. Имеется множество примеров того, что эта *поверхностная энергия* может быть как положительной, так и отрицательной. С увеличением магнитного поля поверхности энергия уменьшается. Сверхпроводник является сверхпроводником I рода, если поверхность энергия всегда положительна, и сверхпроводником II рода, если поверхность энергия при увеличении магнитного поля становится отрицательной.

Для случая, представленного на рис. 12.6б, поверхность энергия отрицательна для полей выше H_{c1} .

Знак поверхности энергии определяет критические поля, хотя и мало связан с критической температурой. Ниже показано, что знак поверхности энергии зависит от отношения

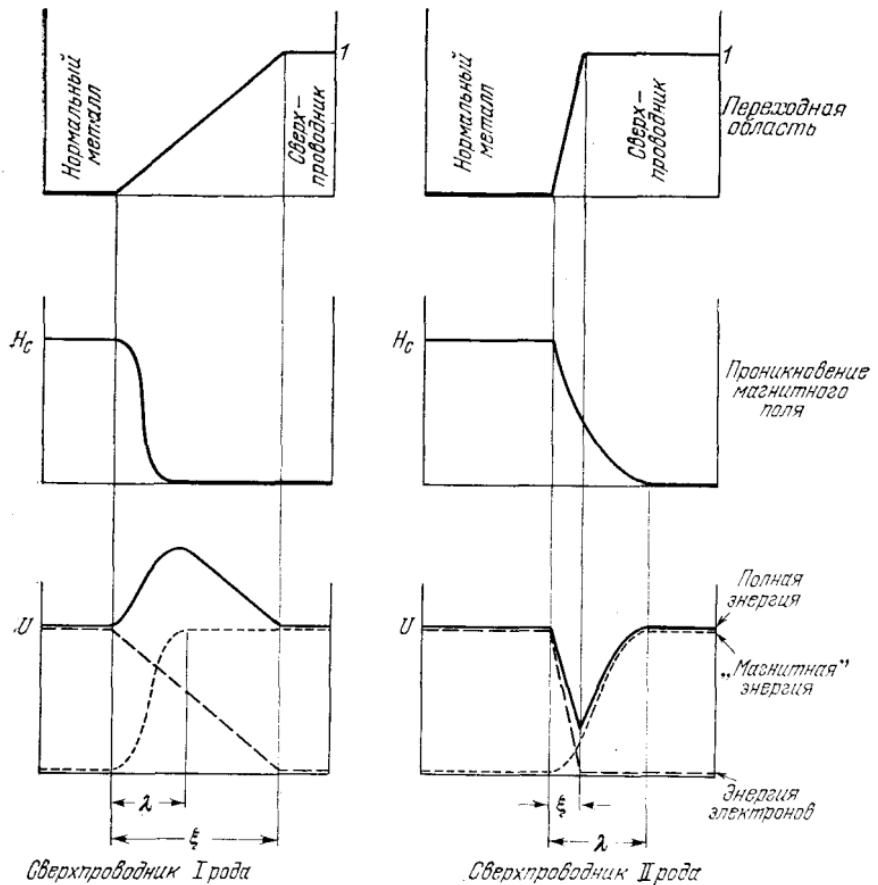


Рис. 12.31. Соотношения между энергиями на границе нормальной и сверхпроводящей фаз в сверхпроводниках I и II рода. Обратите внимание на увеличение полной энергии на границе в сверхпроводниках I рода и уменьшение энергии на границе в сверхпроводниках II рода; таким образом, поверхностная энергия положительна в сверхпроводниках I рода и отрицательна в сверхпроводниках II рода. (J. L. Olsen, E. Fischer.)

глубины проникновения λ к длине когерентности ξ (см. рис. 12.31). Результаты обычно представляют, используя параметр Гинзбурга — Ландау:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi \sqrt{2}}.$$

В сверхпроводниках I рода $\kappa < 1/\sqrt{2}$, в сверхпроводниках II рода $\kappa > 1/\sqrt{2}$. Иначе говоря, сверхпроводник II рода ведет себя так, что глубина проникновения поля больше длины когерентности. Фактор $\sqrt{2}$ имеет чисто историческое происхождение.

Вывод об отрицательной поверхностной энергии потребовал для понимания значительное время. Полная энергия тем меньше, чем большее число поверхностей раздела имеется в образце

(разумеется, до тех пор, пока эти поверхности не начинают со-прикасаться). Нормальные области представляют собой нити, окруженные сверхпроводящей фазой, в которой текут вихревые токи; эти нити образуют достаточно регулярную решетку. Это состояние сверхпроводника называется *вихревым состоянием*¹⁾. Оно не имеет ничего общего с промежуточным состоянием, существующим в образцах конечных размеров.

Нетрудно представить себе структуру сверхпроводника I рода при сосуществовании сверхпроводящего и нормального состояний. Слои одного состояния чередуются со слоями другого. Так как поверхностная энергия положительна, то энергия электронов уменьшалась бы при удалении поверхностей раздела. Однако в ограниченных объемах, например в сфере, магнитная энергия системы больше, когда весь образец становится сверхпроводящим, т. е. когда поверхности раздела исчезают. Существует область напряженностей полей, где энергия меньше при наличии поверхностей раздела, чем без них. Это могло бы ввести нас в заблуждение при анализе явления, но экспериментально и теоретически показано, что чисто сверхпроводящее состояние в материалах I рода существует при полях, меньших $\frac{2}{3}H_c$, нормальное состояние — при полях, больших H_c , и слои двух состояний существуют в *промежуточном состоянии*, когда напряженность приложенного поля лежит в интервале между $\frac{2}{3}H_c$ и H_c . Понятие промежуточного состояния применимо только для сверхпроводников с положительной поверхностной энергией; более подробно это обсуждалось во втором издании настоящей книги. (См. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1962, стр. 523—526. — Прим. перев.) Ситуация здесь аналогична ситуации с ферромагнитными доменами (см. гл. 16).

Энергия массивного сверхпроводника в магнитном поле увеличивается при условии, что поле не проникает в образец. Проникновение поля в пленки рассматривается в конце главы в задачах 12.1 и 12.4. Поле, направленное параллельно поверхности очень тонкой пленки, проникает в нее, оставаясь практически однородным (рис. 12.32, а); при этом энергия сверхпроводящей пленки будет слабо возрастать с увеличением магнитного поля, что приводит к увеличению напряженности поля, необходимого для разрушения сверхпроводимости (рис. 12.21 и 12.33). В сверхпроводящей тонкой пленке величина кажущейся магнитной восприимчивости может быть намного меньше, чем $1/4\pi$ (или 1 в СИ), так как выталкивается только часть потока, но при этом пленка имеет обычную величину энергетической щели и не обладает сопротивлением. В пленках устойчивая сверхпроводимость наблюдается в полях, напряженность которых более чем в 100 раз превышает критическое поле H_c для массивного сверхпроводника того же материала. Тонкие пленки не относят к сверхпроводникам II рода, но их поведение показывает, что сверхпроводимость при наличии соответствующих условий может существовать и в высоких магнитных полях.

Вихревое состояние. При изучении тонких пленок возникает важный вопрос: существует ли в однородном массивном сверхпроводнике, находящемся в магнитном поле, устойчивая

¹⁾ Оно называется также фазой Шубникова. — Прим. перев.

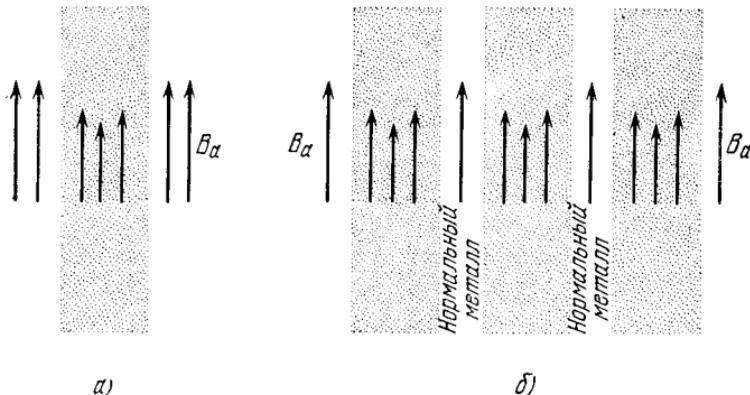


Рис. 12.32. а) Проникновение магнитного поля в тонкую пленку толщиной λ . Длина стрелок характеризует напряженность магнитного поля. б) Магнитное поле проникает в однородный массивный образец, находящийся в смешанном или вихревом состоянии, которое представляет собой чередующиеся слои металла в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Толщина сверхпроводящих слоев сравнима с λ . Для удобства показана слоистая структура; реальная структура смешанного состояния представляет собой нити в нормальном состоянии, окруженные материалом в сверхпроводящем состоянии. Области N (Normal) в вихревом состоянии не являются чисто нормальными, им можно присвоить небольшую величину Δ (см. рис. 12.38).

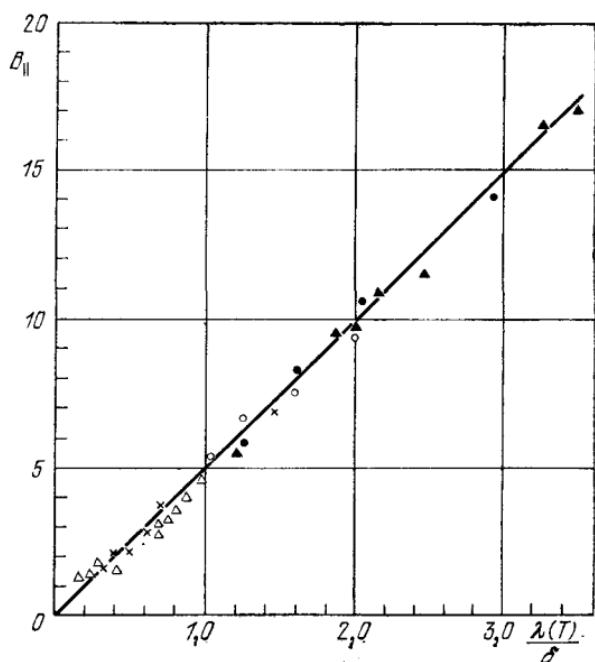


Рис. 12.33. Значения критического поля, параллельного поверхности тонкой пленки олова, в единицах критического поля для массивного образца. Представлены результаты для различных пленок толщиной от 850 Å до 4500 Å. Для каждой пленки глубина проникновения изменяется с изменением температуры. По горизонтали отложено отношение глубины проникновения λ к толщине пленки δ . (По Б. К. Севастьянову [41].)

конфигурация нормальных областей в форме тонких нитей (или слоев), окруженных сверхпроводящей фазой? В таком смешанном состоянии внешнее магнитное поле будет пронизывать тонкие нормальные области, оставаясь однородным, проникая при этом и в окружающий сверхпроводящий материал, как это показано на рис. 12.32, б. Понятие «вихревое состояние» используют для описания ситуации, когда в массивном образце текут вихревые сверхпроводящие токи (см. ниже рис. 12.37). Нормальные и сверхпроводящие области в вихревом состоянии не отличаются ни химически, ни кристаллографически. Вихревое состояние устойчиво потому, что проникновение приложенного поля делает поверхностную энергию отрицательной. *Сверхпроводник II рода характеризуется тем, что в определенном интервале полей* (между H_{c1} и H_{c2}) *в нем существует вихревое состояние.*

Оценка H_{c1} . В сверхпроводниках II рода вихревое состояние начинает формироваться в поле H_{c1} . Величина H_{c1} меньше, чем термодинамическое критическое поле, определяемое из равенства $H_c^2/8\pi$ разности свободной энергии в нормальном и сверхпроводящем состояниях в нулевом магнитном поле. Эта разность определяется калориметрическими измерениями, так как теперь скачка магнитных свойств при H_c нет (см. рис. 12.6б).

Для оценки H_{c1} рассмотрим устойчивое вихревое состояние при абсолютном нуле, когда длина когерентности меньше глубины проникновения, $\xi < \lambda$. Оценим энергию флюксоида (нити нормального металла в вихревом состоянии) при среднем поле в нити B_a . Остов флюксоида находится в нормальном состоянии и имеет радиус порядка длины когерентности; толщина границы между нормальной и сверхпроводящей фазами также порядка длины когерентности. Для энергии нормального остова f_{core} , которую определим как произведение равновесной энергии на площадь сечения остова, имеем (на единицу длины):

$$(СГС) \quad f_{core} \approx \frac{1}{8\pi} H_c^2 \cdot \pi \xi^2. \quad (12.36)$$

Однако эта энергия уменьшается из-за проникновения внешнего поля в сверхпроводящий материал, окружающий остов (рис. 12.34), на величину

$$f_{mag} \approx -\frac{1}{8\pi} B_a^2 \cdot \pi \lambda^2. \quad (12.37)$$

Таким образом, для одного флюксоида, объединяя вклады (12.36) и (12.37), получим:

$$(СГС) \quad f = f_{core} + f_{mag} \approx \frac{1}{8} (H_c^2 \xi^2 - B_a^2 \lambda^2). \quad (12.38)$$

Остов устойчив при $f < 0$, причем утверждение относительно знака f эквивалентно утверждению о знаке поверхностной энергии. Критическое поле H_{c1} , при котором флюксоид становится

устойчивым, определяется из равенства $f = 0$ при замене B_a на H_{c1} :

$$\frac{H_{1c}}{H_c} \approx \frac{\xi}{\lambda}. \quad (12.39)$$

Это поле отделяет область полей, при которых поверхностная энергия положительна ($B_a < H_{c1}$), от области, где поверхностная энергия отрицательна ($B_a > H_{c1}$). Эти энергетические соотношения показаны на рис. 12.35. Более точное определение H_{c1} было проведено Абрикосовым [42].

Вблизи верхнего критического поля флюксоиды плотно упакованы и внешнее поле заполняет почти весь образец, оставляя лишь небольшие участки между флюксоидами. Разрушение сверхпроводимости массивных образцов начинается с поля, равного верхнему критическому. Вычисление величины верхнего критического поля H_{c2} дает:

$$(H_{c1} H_{c2})^{1/2} \approx H_c, \quad (12.40)$$

т. е. среднее геометрическое верхнего и нижнего критических полей равно термодинамическому критическому полю.

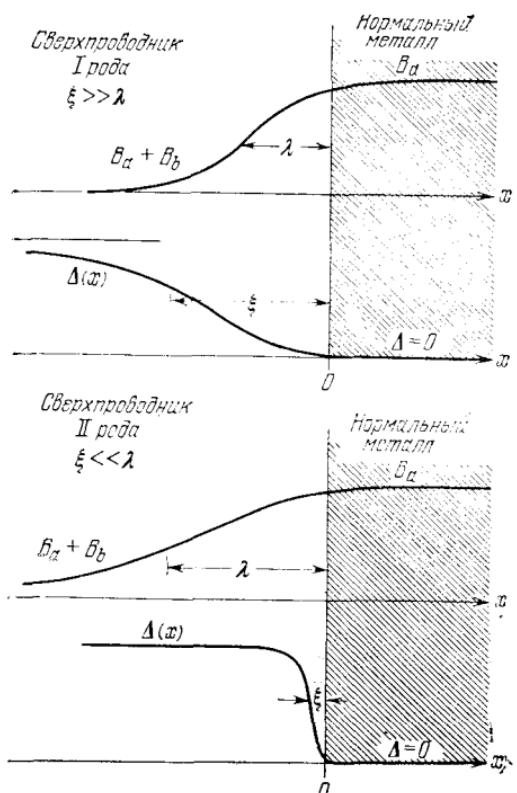


Рис. 12.34. Зависимость магнитного поля и параметра энергетической щели $\Delta(x)$ вблизи поверхности раздела нормальной и сверхпроводящей областей для сверхпроводников I и II рода.

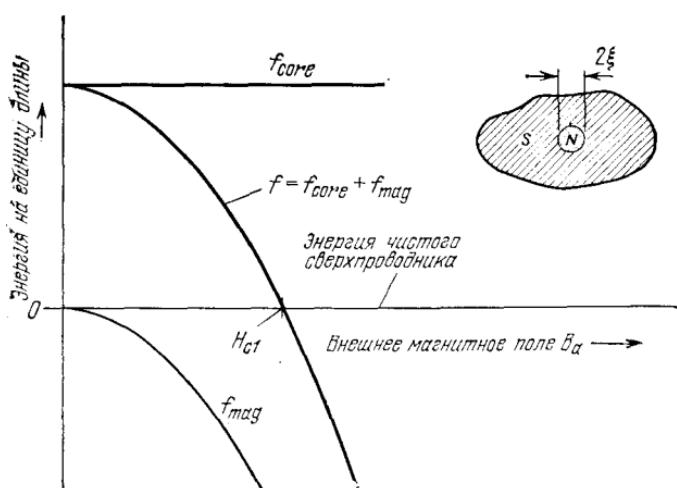


Рис. 12.35. Определение нижнего критического поля H_{c1} для образования вихревого состояния. f — энергия на единицу длины нити радиуса ξ , находящейся в нормальном состоянии (N) и окруженной сверхпроводящей фазой (S), как функция приложенного магнитного поля B_a ; f — сумма f_{core} и f_{mag} . Кривые построены для $\lambda = 3\xi$. Начало отсчета соответствует энергии образца в чисто сверхпроводящем состоянии. Вихревое состояние устойчиво, когда $B_a > H_{c1}$ и f отрицательна.

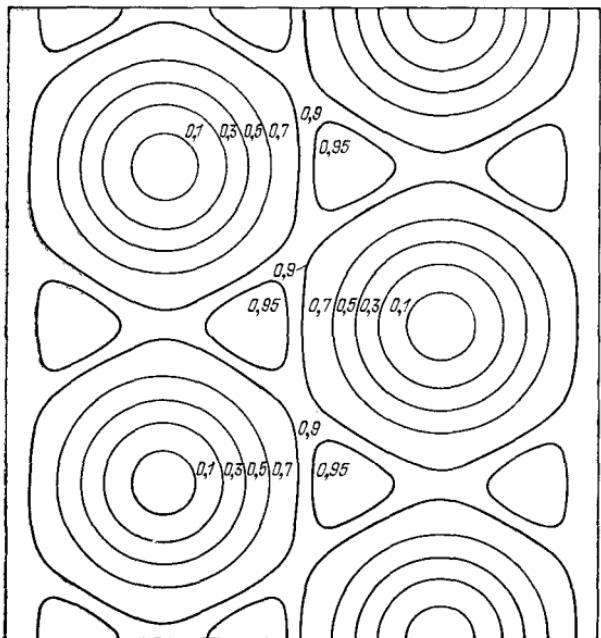


Рис. 12.36. Контуровая диаграмма локальных пространственных вариаций ширины энергетической щели в сверхпроводнике II рода при поле, несколько меньшем верхнего критического поля H_{c2} . (Из работы Клейнера и др. [43].) В центре каждого флюксоида ширина энергетической щели равна нулю. Подобный вид треугольной решетки был обнаружен экспериментально.

Рис. 12.37. Треугольная решетка вихревых нитей на торце сверхпроводящего цилиндра. Выход нитей (темные пятна) отмечен магнитным порошком. Фотография сделана с помощью электронного микроскопа с увеличением 8300. (Фотография Эсмана и Трейбле.)

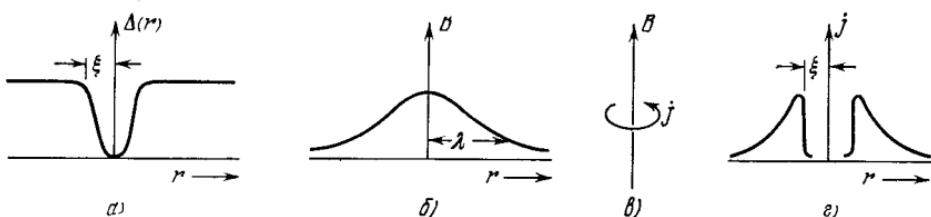
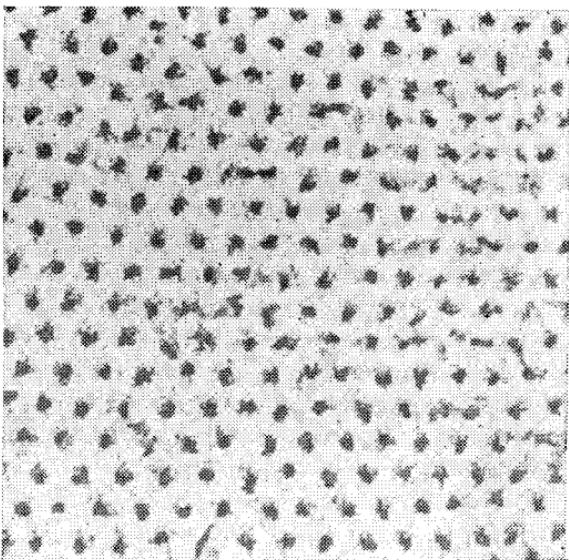


Рис. 12.38. В смешанном состоянии флюксOID существует благодаря вихревому сверхпроводящему току. Остов нити магнитного потока, имеющий размеры $\approx \xi$, находится в нормальном состоянии и заключает в себе почти весь поток, однако поле проникает в сверхпроводящую область на расстояние $\approx \lambda$; j — плотность тока, $\Delta(r)$ — параметр энергетической щели. Каждая нить магнитного потока содержит один квант потока $hc/2e = 2 \cdot 10^{-7}$ Гс·см². (Из [47].)

Теоретическое пространственное распределение величины энергетической щели в сверхпроводнике II рода приводится на рис. 12.36. Постоянная решетки флюксOIDов определяется длиной когерентности и может быть порядка 10^{-5} см. Решетка флюксOIDов наблюдалась экспериментально с помощью дифракции нейтронов [44], а также с помощью метода магнитных порошков [45], как это показано на рис. 12.37 (сам метод описан в [46]). Структура самого флюксOIDа показана на рис. 12.38.

РЕЗЮМЕ¹⁾

1. Сверхпроводник имеет бесконечную проводимость.
2. Массивный металлический образец в сверхпроводящем состоянии ведет себя как идеальный диамагнетик с магнитной индукцией $B = 0$. Это называется эффектом Мейснера. Внешнее

¹⁾ Все выражения приводятся в единицах системы СГС.

магнитное поле проникает в образец на расстояние, определяемое глубиной проникновения λ .

3. Существуют сверхпроводники I и II рода. В массивном образце сверхпроводника I рода сверхпроводимость разрушается при полях, больших критического поля H_c . В сверхпроводнике II рода имеются два критических поля, $H_{c1} < H_c < H_{c2}$; в области между H_{c1} и H_{c2} существует вихревое состояние. Для сверхпроводников I и II рода плотность равновесной энергии чистого сверхпроводящего состояния одинакова и равна $H_c^2/8\pi$.

4. В сверхпроводящем состоянии сверхпроводящие электроны отделены от нормальных энергетической щелью $E_g \approx 4k_B T_c$, причем нормальные электроны находятся над щелью. Ширину щели можно определить из экспериментов по определению теплоемкости, инфракрасному поглощению, туннелированию.

5. Из уравнения Лондонов

$$\mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{A}, \text{ или } \operatorname{rot} \mathbf{j} = -\frac{c}{4\pi\lambda_L^2} \mathbf{B},$$

следует уравнение проникновения поля: $\nabla^2 B = B/\lambda_L^2$, где $\lambda_L \approx \sqrt{(mc^2/4\pi e^2)/2}$ — лондоновская глубина проникновения; это уравнение описывает и эффект Мейснера.

6. В уравнении Лондонов в качестве \mathbf{A} и \mathbf{B} должны быть взяты взвешенные средние на протяжении длины когерентности ξ . Собственная длина когерентности $\xi_0 = 2\hbar v_F/\pi E_g$.

7. Теория БКШ объясняет сверхпроводящее состояние образованием пар электронов с волновыми векторами $\mathbf{k}\uparrow$ и $-\mathbf{k}\downarrow$.

8. В теории сверхпроводимости вводятся три характерные длины: лондоновская глубина проникновения λ_L , собственная длина когерентности ξ_0 , средняя длина свободного пробега электронов в нормальном состоянии l .

9. В сверхпроводниках II рода $\xi < \lambda$. Соотношения между критическими полями следующие: $H_{c1} \approx (\xi/\lambda) H_c$ и $H_{c2} \approx (\lambda/\xi) H_c$. Величина H_{c2} достигает 400 кГс.

ЗАДАЧИ

12.1. Проникновение магнитного поля в пластину. Уравнение Лондонов может быть записано в виде $\lambda^2 \nabla^2 B = B$, где λ — лондоновская глубина проникновения.

а) Показать, что внутри сверхпроводящей пластины толщиной δ поле $B(x)$ определяется выражением

$$B(x) = B_a \frac{\operatorname{ch}(x/\lambda)}{\operatorname{ch}(\delta/2\lambda)},$$

где B_a — поле вне пластины, начало отсчета координаты $x=0$ взято в центре пластины, ось x перпендикулярна к ее плоскости. Предполагается, что поле \mathbf{B}_a параллельно поверхности пластины.

б) Эффективная намагниченность $M(x)$ пластины определяется соотношением $B(x) - B_a = 4\pi M(x)$. Показать, что при $\delta \ll \lambda$

$$(\text{СГС}) \quad 4\pi M(x) = -B_a \frac{1}{8\lambda^2} (\delta^2 - 4x^2).$$

В системе единиц СИ вместо 4π надо написать μ_0 .

12.2. Критическая скорость. а) Определить критическую скорость v_c , пользуясь (12.35), если спектр элементарных возбуждений задан в виде

$$E_k = [\Delta^2 + \epsilon_k]^{1/2},$$

для ширины $\Delta = 1 \cdot 10^{-16}$ эрг и массы m , равной массе свободного электрона. Здесь ϵ_k — энергия свободного электрона, отсчитываемая от уровня Ферми. Взять $k_F = 0,66 \cdot 10^8$ см $^{-1}$.

б) Оценить критическую плотность тока, используя величину v_c , найденную выше, и считая, что концентрация электронов $n = 1 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$. Выразить результат в единицах А/см 2 .

12.3. Параметры сверхпроводника. Рассмотрим металл с концентрацией электронов проводимости $n = 1 \cdot 10^{23}$ см $^{-3}$, температурой Дебая $0 = 300$ °К и температурой перехода $T_c = 0,3$ °К.

а) Из соотношения теории БКШ (12.32) определить потенциал U электрон-электронного взаимодействия в образце.

б) Теория БКШ дает для ширины энергетической щели значение $E_g \approx 3,5 k_B T_c$ и для равновесной плотности энергии сверхпроводящего состояния величину $\mathcal{D}(\epsilon_F) E_g^2$. Найти значение критического поля H_c при $T = 0$ °К.

в) Определить собственную длину когерентности ξ_0 .

12.4. Критическое поле тонких пленок. а) Используя результат задачи 12.1б, показать, что плотность энергии сверхпроводящей пленки толщиной δ во внешнем магнитном поле B_a для $T = 0$ °К определяется выражением ($\delta \ll \lambda$):

$$(\text{СГС}) \quad U_S(x, B_a) = U_S(0) + \frac{1}{64\pi\lambda^2} (\delta^2 - 4x^2) B_a^2.$$

В системе единиц СИ λ заменяется на $\mu_0/4$. Мы не учитываем в этой задаче кинетическую энергию.

б) Показать, что магнитный вклад в U_S , усредненный по толщине пленки, равен

$$\frac{1}{96\pi} B_a^2 \left(\frac{\delta}{\lambda} \right)^2.$$

в) Показать, что критическое поле тонкой пленки пропорционально $(\lambda/\delta) H_c$, где H_c — критическое поле для массивного сверхпроводника, если мы рассматриваем только магнитный вклад в U_S . Экспериментальные результаты представлены на рис. 12.33.

12.5. Двухжидкостная модель сверхпроводимости. В этой модели предполагается, что при $0 < T < T_c$ плотность тока может быть записана в виде суммы токов нормальных и сверхпроводящих электронов: $j = j_N + j_s$, где $j_N = \sigma_0 E$, а j_s определяется из уравнения Лондонов. Здесь σ_0 — обычная

проводимость, уменьшенная по сравнению с проводимостью нормального состояния из-за сокращения числа нормальных электронов при температуре T . Пренебрегая инерциальными эффектами для j_N и j_S ,

а) показать, пользуясь уравнениями Максвелла, что закон дисперсии (связь между волновым вектором \mathbf{k} и частотой ω) для электромагнитной волны в сверхпроводнике выражается в виде

$$(\text{СГС}) \quad k^2 c^2 = 4\pi\sigma_0\omega i - c^2\lambda_L^{-2} + \omega^2;$$

$$(\text{СИ}) \quad k^2 = \mu_0\sigma_0\omega i - \lambda_L^{-2} + \omega^2\mu_0\epsilon_0,$$

где λ_L^2 определяется из (12.23) при замене n на n_s . Учесть, что $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{B} = -V^2 \mathbf{B}$.

б) Показать, используя соотношение $\sigma_0 = n_N e^2 \tau / m$, где τ — время релаксации электронов в нормальном состоянии, n_N — их концентрация, что при частотах $\omega < 1/\tau$ в законе дисперсии не учитывается вклад нормальных электронов, так что движение электронов описывается только уравнением Лондонов. Происходит «закорачивание»: все определяет ток сверхпроводящих электронов. Само уравнение Лондонов справедливо, если энергия $\hbar\omega$ мала по сравнению с шириной энергетической щели. Замечание: Определенный интерес представляет область частот $\omega \ll \omega_p$, где ω_p — плазменная частота (см. гл. 8).

Г л а в а 13. СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Поляризация (467).	
Макроскопическое электрическое поле	467
Деполяризующее поле E_1 (470).	
Локальное электрическое поле на атоме	472
Поле Лоренца E_2 (474). Поле диполей внутри полости E_3 (476).	
Диэлектрическая проницаемость и поляризуемость	476
Измерение диэлектрической проницаемости (478). Электронная поляризуемость (478).	
Ориентационная поляризуемость (482). Ориентация диполей в твердых телах (484).	
Диэлектрическая релаксация	485
Дебаевское время релаксации (486). Комплексная диэлектрическая проницаемость (487).	
Резюме	488
Задачи	489
Литература	779

Примечание. Напоминаем некоторые основные соотношения и принятые обозначения:

(СГС) $D = E + 4\pi P = \epsilon E = (1 + 4\pi\chi) E; \alpha = p/E_{loc}$;	
(СИ) $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon\epsilon_0 E = (1 + \chi) \epsilon_0 E; \alpha = p/E_{loc}$;	
$\epsilon_{cgc} = \epsilon_{ci}; 4\pi\chi_{cgc} = \chi_{ci}; \alpha_{ci} = 4\pi\epsilon_0\alpha_{cgc}; \epsilon_0 = 10^7/4\pi c^2$.	

Здесь мы рассмотрим связь между приложенным извне электрическим полем и локальным (внутренним) электрическим полем, действующим на атом в диэлектрическом кристалле. Далее мы обсудим диэлектрическую поляризуемость атомов, молекул и кристаллов в статических полях и в переменных высокочастотных полях.

Изучение электрического поля в диэлектрике сводится к выяснению следующих двух вопросов.

а) Какова связь между диэлектрической поляризацией материала P и макроскопическим электрическим полем E , которое фигурирует в уравнениях Максвелла? Эти уравнения обычно записывают в виде:

$$\text{СГС} \quad \text{СИ}$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}); \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}); \quad (13.1)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}; \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}; \quad (13.2)$$

$$\operatorname{div} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 4\pi \rho; \quad \operatorname{div} (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho; \quad (13.3)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0; \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0. \quad (13.4)$$

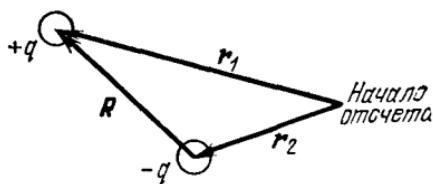


Рис. 13.1. Дипольный момент двух зарядов $\pm q$ равен $p = qr_1 - qr_2 = qR$ и направлен от отрицательного заряда к положительному.

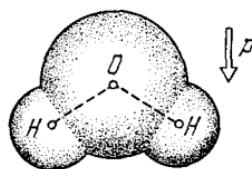


Рис. 13.2. Схема молекулы воды H_2O , обладающей постоянным дипольным моментом p , равным $1,9 \cdot 10^{-18}$ ед. СГС·см. Вектор дипольного момента направлен от центра иона кислорода O^{2-} к середине прямой, соединяющей центры ионов водорода H^+ . (Для перехода к СИ значение p умножить на $1/3 \cdot 10^{11}$.)

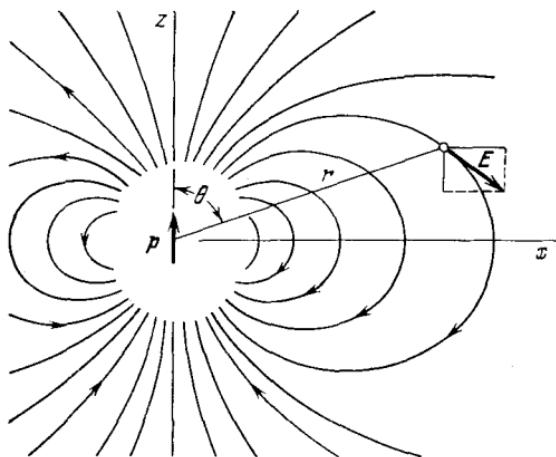


Рис. 13.3. Силовые линии электрического поля дипольного момента p , направленного вдоль оси z . Показано направление вектора электрического поля в точке, определяемой радиусом-вектором r , составляющим угол θ с осью z (ось p). Выражения для потенциала и составляющих электрического поля:

$$\Phi = p \frac{\cos \theta}{r^2}; E_x = 3p \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^3}; E_z = p \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3}.$$

При $\theta = 0$ имеем: $E_x = E_y = 0, E_z = 2p/r^3$; при $\theta = \pi/2$ имеем: $E_x = E_y = 0, E_z = -p/r^3$. Чтобы перейти к системе СИ, следует заменить p на $p/4\pi\epsilon_0$. (Из книги Парселла [2].)

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

Поляризация. Поляризация \mathbf{P} определяется как *дипольный момент единицы объема*, усредненный по объему элементарной ячейки кристалла. Полный дипольный момент (см. рис. 13.1) определяется соотношением

$$\mathbf{p} = \sum q_n \mathbf{r}_n, \quad (13.5a)$$

где \mathbf{r}_n — радиус-вектор, описывающий положение заряда q_n . Если система электрически нейтральна, то величина суммы (13.5а) не зависит от выбора начала координат векторов \mathbf{r}_n . В качестве иллюстрации на рис. 13.2 схематически показана молекула воды, обладающая дипольным моментом.

Электрическое поле в точке \mathbf{r} , созданное диполем с моментом \mathbf{p} , может быть записано в обычном виде, известном из элементарной электростатики:

$$(\text{СГС}) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} - r^2 \mathbf{p}}{r^5}; \quad (\text{СИ}) \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} - r^2 \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5}. \quad (13.5b)$$

На рис. 13.3 показаны силовые линии электрического поля диполя, момента которого расположен вдоль оси z .

МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Один вклад в электрическое поле внутри тела дает внешнее электрическое поле, определяемое следующим образом:

$\mathbf{E}_0 \equiv$ Поле, создаваемое фиксированными зарядами вне тела. (13.6)

Другой вклад в электрическое поле обусловлен суммой полей всех зарядов, составляющих тело. Если тело в целом электрически нейтрально, то вклад в среднее поле можно описать как сумму полей, создаваемых атомными диполями. Выражение для таких полей дает формула (13.5б).

Определим *среднее* поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ как *поле, усредненное по объему элементарной ячейки кристалла*, содержащей атом в узле решетки \mathbf{r}_0 :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) = \frac{1}{V_c} \int dV \mathbf{e}(\mathbf{r}), \quad (13.7)$$

где $\mathbf{e}(\mathbf{r})$ — микроскопическое электрическое поле в точке \mathbf{r} . Поле \mathbf{E} является величиной, которая изменяется в пространстве

гораздо более плавно, чем микроскопическое поле e^1). Поле диполя (13.5б) мы можем считать хорошим примером поля $E(r)$, поскольку поле диполя является микроскопическим несглаженным полем.

Мы будем называть поле E **макроскопическим электрическим полем**. Оно годится для рассмотрения всех задач электродинамики кристаллов, при условии, что нам известна связь между полем E , поляризацией P и плотностью тока j , фигурирующей в уравнении (13.1), а также если длины волн, распространяющихся в кристалле (в интересующих нас задачах), достаточно велики по сравнению с постоянной решетки кристалла².

Чтобы установить вклад поляризации в величину макроскопического поля, мы можем упрощенным путем найти поле от всех диполей образца. Согласно известной теореме электростатики³) макроскопическое электрическое поле, создаваемое однородной поляризацией, равно электрическому полю в вакууме, создаваемому фиктивными зарядами, распределенными на поверхности тела с плотностью σ :

$$\sigma = \hat{n} \cdot P. \quad (13.8)$$

Здесь \hat{n} — единичный вектор нормали к поверхности тела, направленный наружу (от поверхности поляризованного вещества).

Применим результат (13.8) к случаю диэлектрической пластиинки (рис. 13.4, а), однородно поляризованной по всему объему. Пусть поляризация пластиинки равна P . Электрическое поле

¹⁾ Если образец не кристаллический, то усреднение надо производить по достаточно большому объему, отражающему характер атомной структуры образца.

²⁾ Подробный вывод уравнений Максвелла для макроскопических полей E и B на основе рассмотрения и усреднения микроскопических полей e и h дается во многих учебниках, например в книге Ван Флека [1]. Ясное и элементарное изложение этого вопроса можно найти в учебнике Парселла [2].

³⁾ В системе единиц СГС электростатический потенциал φ диполя с моментом p имеет вид

$$\varphi(r) = p \cdot \text{grad}(1/r). \quad (13.8a)$$

В случае образца с распределенной по объему поляризацией

$$\varphi(r) = \int dV (P \cdot \text{grad}(1/r)); \quad (13.8b)$$

это выражение, с точностью до произвольного вектора, можно переписать в виде

$$\varphi(r) = \int dV \left(-\frac{1}{r} \text{div } P + \text{div} \frac{P}{r} \right). \quad (13.8b)$$

Если P — постоянный вектор, то $\text{div } P = 0$ и, согласно теореме Гаусса,

$$\varphi(r) = \int dS \frac{P_n}{r} = \int dS \frac{\sigma}{r}, \quad (13.8c)$$

где dS — элемент поверхности тела. Это и завершает доказательство теоремы.

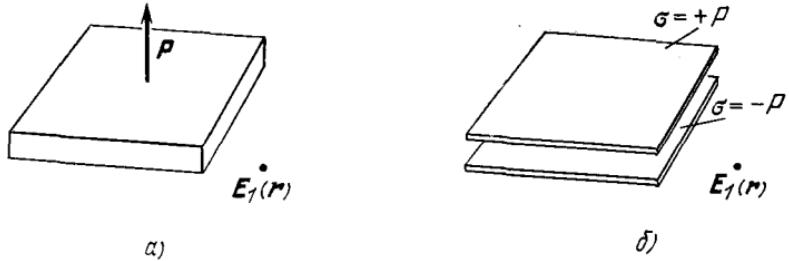


Рис. 13.4. а) Однородно поляризованная диэлектрическая пластинка; вектор поляризации \mathbf{P} направлен перпендикулярно к ее плоскости. б) Две однородно заряженные параллельные пластины, которые создают точно такое же поле \mathbf{E}_1 , что и в случае а). Верхняя пластина имеет поверхностную плотность зарядов $\sigma = +P$, нижняя пластина имеет $\sigma = -P$.

$\mathbf{E}_1(\mathbf{r})$, создаваемое поляризацией, согласно упомянутой выше теореме равно полю, создаваемому фиктивными зарядами на поверхности пластины, распределенными с плотностью $\sigma = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}$. На верхней поверхности пластины единичный вектор нормали $\hat{\mathbf{n}}$ направлен вверх, на нижней поверхности — вниз. На верхней поверхности плотность фиктивных зарядов (т. е. заряд на единицу поверхности) равна $\sigma = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P} = P$, на нижней, соответственно, $-P$.

Электрическое поле \mathbf{E}_1 , обусловленное этими зарядами, в любой точке между поверхностями имеет простую форму; удобно, что на краях оно исчезает. Согласно формуле Гаусса

$$(\text{СГС}) \quad E_1 = -4\pi|\sigma| = -4\pi P; \quad (\text{СИ}) \quad E_1 = -\frac{|\sigma|}{\epsilon_0} = -\frac{P}{\epsilon_0}. \quad (13.9)$$

Полное макроскопическое поле внутри пластины мы получим, складывая поле \mathbf{E}_1 с внешним полем \mathbf{E}_0 :

$$\begin{aligned} (\text{СГС}) \quad \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 - 4\pi P \hat{\mathbf{z}}; \\ (\text{СИ}) \quad \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 - \frac{P}{\epsilon_0} \hat{\mathbf{z}}, \end{aligned} \quad (13.10)$$

где $\hat{\mathbf{z}}$ — единичный вектор нормали к поверхности пластины.

Итак, имеем определение:

$\mathbf{E}_1 \equiv$ Поле поверхностных зарядов с плотностью $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}$
на границе тела простой формы.

$$(13.11)$$

Это поле плавно изменяется в пространстве внутри и вне тела; при этом оно удовлетворяет уравнениям Максвелла (13.1) — (13.3) и совпадает с макроскопическим полем \mathbf{E} . То, что поле \mathbf{E}_1

является плавно изменяющейся функцией (с точки зрения атомных масштабов), связано с заменой дискретной решетки диполей \mathbf{p}_i распределением поляризации \mathbf{P} , т. е. функцией достаточно гладкой.

Деполяризующее поле \mathbf{E}_1 . Геометрические формы тел в большинстве задач, рассматриваемых в теории диэлектриков, достаточно просты, и в этих задачах поляризацию внутри тела можно считать однородной. В этих случаях вклад в макроскопическое поле дают лишь поле \mathbf{E}_0 и \mathbf{E}_1 , т. е.

$$\boxed{\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1} \quad (13.12)$$

где \mathbf{E}_0 — внешнее поле, \mathbf{E}_1 — поле, создаваемое однородной поляризацией.

Поле \mathbf{E}_1 называют *деполяризующим* полем, так как внутри тела оно имеет тенденцию располагаться противоположно внешнему полю \mathbf{E}_0 (см. рис. 13.5). Удобно вести рассмотрение для образцов, имеющих форму эллипсоида, поскольку сферы, цилиндры и диски можно описывать как предельные случаи эллипсоида. Удобство состоит в том, что однородная поляризация образцов таких форм создает однородное деполяризующее поле. Этот замечательный математический результат выводится в классических учебниках по электричеству и магнетизму (см., например, книгу Беккера [3]). Пусть оси прямоугольной системы координат направлены вдоль главных осей эллипсоида; если компоненты вектора поляризации \mathbf{P} по этим осям равны P_x , P_y , P_z , то для компонент деполяризующего поля получим:

$$(\text{СГС}) \quad E_{1x} = -N_x P_x, \quad E_{1y} = -N_y P_y, \quad E_{1z} = -N_z P_z; \quad (13.13)$$

$$(\text{СИ}) \quad E_{1x} = -\frac{N_x P_x}{\epsilon_0}, \quad E_{1y} = -\frac{N_y P_y}{\epsilon_0}, \quad E_{1z} = -\frac{N_z P_z}{\epsilon_0}.$$

Здесь N_x , N_y , N_z — *деполяризующие факторы*, величины которых зависят от отношений длин главных осей эллипсоида. Сами значения N_x , N_y , N_z положительны и для их суммы удовлетворяется правило

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi \quad (\text{СГС}), \quad \text{или} \quad N_x + N_y + N_z = 1 \quad (\text{СИ}).$$

Значения N для эллипсоидов вращения, как функции отношения c/a , графически изображены на рис. 13.6. Значения N

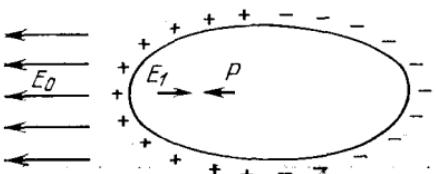


Рис. 13.5. Деполяризующее поле \mathbf{E}_1 направлено противоположно \mathbf{P} . Показаны фиктивные поверхности заряды, которые и создают поле \mathbf{E}_1 внутри эллипсоида.

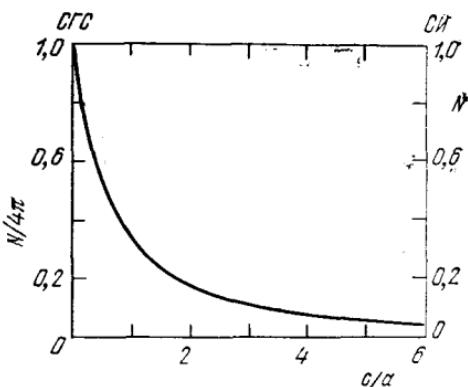


Рис. 13.6. Зависимость деполяризующего фактора N от отношения длин главных осей c/a эллипсоида вращения для направления вдоль оси a .

для других предельных форм были вычислены Осборном [4] и Стонером [5]:

Форма	Ось	N	
		СГС	СИ
Сфера	Любая	$4\pi/3$	$1/3$
Тонкая пластинка	Нормальная к плоскости пластинки В плоскости пластинки	4π 0	1 0
Длинный круговой цилиндр	По оси цилиндра Перпендикулярно к оси цилиндра	0 2π	0 $1/2$

Деполяризующее поле можно уменьшить до нуля двумя путями: 1) используя длинные тонкие образцы или 2) электрически закоротив электроды, нанесенные на противоположные стороны тонкой пластинки.

Однородное внешнее поле E_0 будет индуцировать в эллипсоиде однородную поляризацию. Введем *диэлектрическую восприимчивость* χ соотношением

$$(СГС) \quad \mathbf{P} = \chi \mathbf{E}, \quad (СИ) \quad \mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (13.14)$$

которое связывает макроскопическое поле \mathbf{E} внутри эллипсоида с поляризацией \mathbf{P} . Если поле \mathbf{E}_0 однородно и направлено вдоль главной оси эллипсоида, то согласно (13.13)

$$(СГС) \quad E = E_0 + E_1 = E_0 - NP, \quad (СИ) \quad E = E_0 - \frac{NP}{\epsilon_0}. \quad (13.15)$$

Отсюда следует, что

$$(СГС) \quad P = \chi (E_0 - NP); \quad P = \frac{\chi}{1 + N\chi} E_0; \quad (13.16)$$

$$(СИ) \quad P = \chi (\epsilon_0 E_0 - NP); \quad P = \frac{\chi \epsilon_0}{1 + N\chi} E_0.$$

Величина поляризации зависит от деполяризующего фактора N . Если восприимчивость χ очень велика по сравнению с N , то

$$(\text{СГС}) \quad P \approx \frac{E_0}{N}; \quad (\text{СИ}) \quad P \approx \frac{\epsilon_0 E_0}{N}. \quad (13.17)$$

В этом предельном случае величина поляризации определяется в основном формой образца. Если нас интересует определение диэлектрической восприимчивости χ материала, то следует избегать ситуаций, отвечающих этому предельному случаю.

ЛОКАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ НА АТОМЕ

Величина локального электрического поля, действующего на атом в узле кристаллической решетки, значительно отличается от величины макроскопического электрического поля. В этом легко убедиться уже при рассмотрении простого случая, когда расположение соседей данной точки решетки имеет кубическую симметрию, а кристалл имеет форму шара¹⁾. Для макроскопического электрического поля в образце сферической формы согласно (13.15) имеем

$$(\text{СГС}) \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 - \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}, \quad (13.18)$$

$$(\text{СИ}) \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 - \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}.$$

Рассмотрим поле, действующее на атом в центре шара (как мы увидим ниже, выбор местоположения атома не играет особой роли, результат от этого не зависит). Если моменты всех диполей параллельны оси z и равны p , то z -компоненты этого поля в центре шара согласно (13.5б) будут равна сумме полей, создаваемых всеми другими диполями:

$$(\text{СГС}) \quad E_{\text{dip}} = p \sum_i \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} = p \sum_i \frac{2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2}{r_i^5}. \quad (13.19)$$

В системе СИ следует p заменить на $p/4\pi\epsilon_0$. Направления x , y , z эквивалентны в силу предположенной симметрии решетки и выбора формы кристалла (сферы); таким образом, имеем:

$$\sum_i \frac{z_i^2}{r_i^5} = \sum_i \frac{x_i^2}{r_i^5} = \sum_i \frac{y_i^2}{r_i^5}; \quad (13.20)$$

¹⁾ Расположение соседей атома в узлах кубического кристалла не обязательно имеет кубическую симметрию. Например, расположение соседей иона кислорода O^{2-} в структуре титаната бария (см. рис. 14.2) не обладает кубической симметрией. Однако расположение ионов Na^+ и ионов Cl^- в решетке $NaCl$ (а также ионов Cs^+ и Cl^- в решетке $CsCl$) обладает кубической симметрией. Говоря о поле, действующем на атом в каком-то узле решетки, мы имеем в виду поле, действующее на любой атом в таком же узле.

отсюда следует, что

$$E_{\text{dip}} = 0. \quad (13.21)$$

В этом случае (атом в решетке кубической симметрии в сферическом образце) локальное поле равно как раз внешнему полю:

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_0. \quad (13.22)$$

Следовательно, локальное поле далеко не то же, что среднее макроскопическое поле.

Выведем теперь выражение для локального поля для узла в произвольной решетке (не обязательно кубической симметрии). Локальное поле, действующее на атом, есть сумма поля от внешних источников \mathbf{E}_0 и полей от диполей внутри образца. Из поля диполей удобно выделить часть, при расчете которой суммирование по диполям можно заменить интегрированием. Локальное поле можно записать в виде

$$\mathbf{E}_{\text{loc}} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3. \quad (13.23)$$

Здесь

\mathbf{E}_0 — поле, создаваемое фиксированными зарядами вне тела;

\mathbf{E}_1 — деполяризующее поле от зарядов на внешней поверхности образца с поверхностной плотностью, равной $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}$;

\mathbf{E}_2 — поле Лорентца (в полости). Это — поле, создаваемое зарядами на внутренней поверхности сферической полости, фиктивно вырезанной в поляризованном образце; оно действует на атом в центре полости, см. рис. 13.7 (введение такой полости — в сущности лишь математический прием расчета поля \mathbf{E}_2);

\mathbf{E}_3 — поле, создаваемое атомами внутри полости.

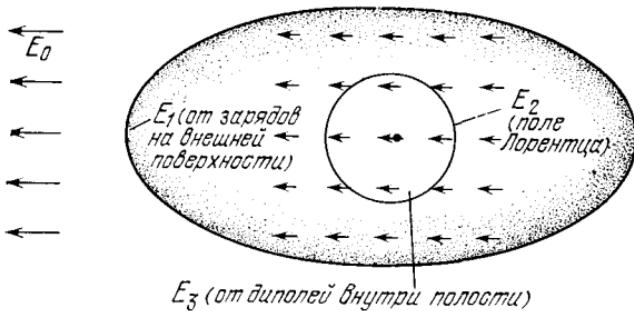


Рис. 13.7. Внутреннее электрическое поле, действующее на атом в кристалле, состоит из внешнего поля \mathbf{E}_0 и поля, обусловленного всеми остальными атомами кристалла. В этом последнем обычно выделяют три составляющих, вводя воображаемую полость в виде сферы, центр которой совпадает с данным атомом. Для поля в центре, создаваемого дипольными полями других атомов, ограничиваются суммированием полей от всех атомов внутри сферы. Это поле обозначено через \mathbf{E}_3 ; для кристаллов кубической симметрии оно равно нулю. Эффект от атомов вне сферы можно описывать как действие однородно поляризованной диэлектрической среды. Поле, создаваемое при этом в центре сферы, равно $\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$, где \mathbf{E}_1 — деполяризующее поле, обусловленное зарядами, наведенными на внешней поверхности образца, а \mathbf{E}_2 — поле, создаваемое зарядами на внутренней поверхности сферы.

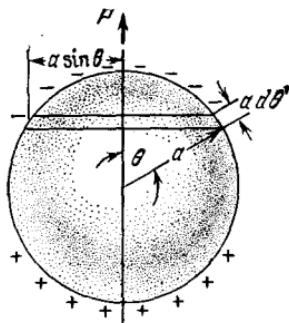


Рис. 13.8. К вычислению поля в центре сферической полости, вырезанной в однородно поляризованном диэлектрике. Заряд слоя $= 2\pi a \sin \theta \cdot a d\theta \cdot P \cos \theta$.

В сущности сумма $\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3$ описывает всю ту часть локального поля, действующего на данный атом, которая обусловлена дипольными моментами всех других атомов образца; поэтому можно записать:

$$(\text{СГС}) \quad \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3 = \sum_i \frac{3(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^2 \mathbf{p}_i}{r_i^5}. \quad (13.24)$$

(В системе СИ \mathbf{p}_i заменяется на $\mathbf{p}_i/4\pi\epsilon_0$.) Диполи, расположенные на расстояниях, больших примерно десяти постоянных решетки от рассматриваемого атома, дают лишь плавно изменяющийся вклад в сумму; расчет этого вклада сводится к вычислению двух поверхностных интегралов [см. сноску после формулы (13.7)]. Один интеграл берется по внешней поверхности эллипсоидального образца и дает поле \mathbf{E}_1 [см. (13.11)]. Второй интеграл определяет \mathbf{E}_2 ; его можно брать по любой внутренней поверхности, охватывающей рассматриваемую точку (только необходимо, чтобы расстояние точки до поверхности было достаточно большим, скажем, около 50 Å). Тогда при расчете поля \mathbf{E}_3 надо учитывать все диполи, не включенные в объем образца между внешней поверхностью образца и внутренней поверхностью, по которой проводится интегрирование для расчета \mathbf{E}_2 . Наиболее удобно выбирать внутреннюю поверхность в форме сферы.

Поле Лорентца \mathbf{E}_2 . Поле \mathbf{E}_2 , обусловленное поляризационными зарядами на поверхности фиктивной полости, было впервые вычислено Лорентцом в 1878 г. Если через θ обозначить полярный угол (см. рис. 13.8), отсчитываемый от направления поляризации как оси, то плотность зарядов на поверхности сферической полости (пусть радиус сферы равен a) в окрестности точки, задаваемой радиусом-вектором под углом θ , будет равна $-P \cos \theta$. Электрическое поле в центре полости

$$(\text{СГС}) \quad \mathbf{E}_2 = \int_0^\pi (a^{-2}) (2\pi a \sin \theta) (a d\theta) (\mathbf{P} \cos \theta) (\cos \theta) = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}; \quad (13.25)$$

$$(\text{СИ}) \quad \mathbf{E}_2 = \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P}.$$

Рис. 13.9. Локальное электрическое поле E_{loc} в диэлектрике, обусловленное только однородной поляризацией \mathbf{P} . Предполагается, что окружение атома в данной точке имеет кубическую симметрию и поэтому $E_3 = 0$. Проиллюстрированы четыре типичных случая расположения векторов \mathbf{P} и E_{loc} .

a) Вектор \mathbf{P} лежит в плоскости тонкой пластинки. *б)* Вектор \mathbf{P} перпендикулярен к плоскости пластинки. *в)* Вектор \mathbf{P} направлен так же, как и в случае *б*, но на обе поверхности пластины нанесена металлическая пленка и поверхности закорочены проводником. *г)* Сфера; при любом направлении вектора \mathbf{P} имеем: $E_{loc} = 0$. (Чтобы получить выражение для E_{loc} в системе СИ, надо умножить \mathbf{P} на $1/4\pi\epsilon_0$.)

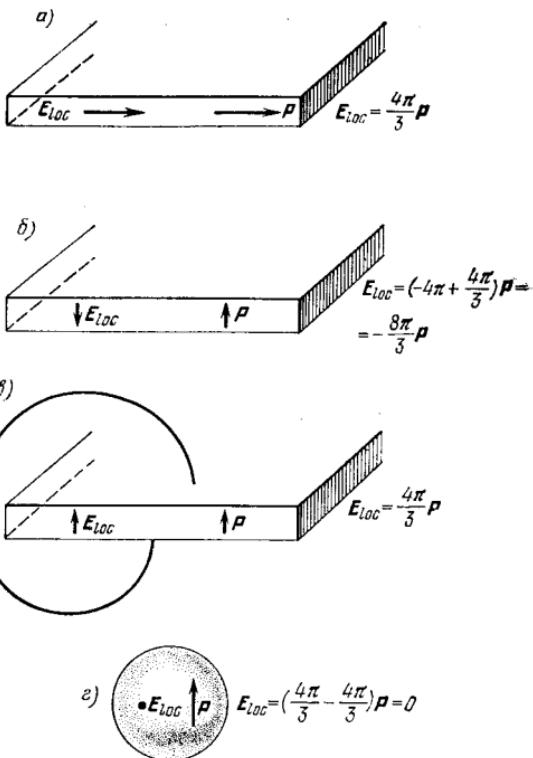
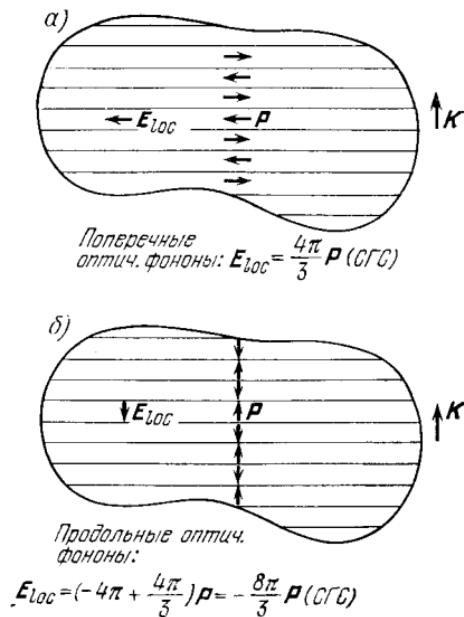


Рис. 13.10. Характерное расположение локального электрического поля E_{loc} и поляризации \mathbf{P} при распространении поперечных и продольных оптических фононов. Локальное электрическое поле (обусловленное взаимодействием на больших расстояниях) обнаруживает тенденцию способствовать деформации, сопровождающей распространение поперечных оптических фононов (случай *а*), но в то же время препятствует деформации, сопровождающей распространение продольных оптических фононов (случай *б*). Поэтому $\omega_L > \omega_T$. Значения локального поля (пропорциональные длине стрелок) относятся к структуре, в которой ионы находятся в окружении кубической симметрии. Горизонтальные линии соответствуют атомным цепочкам (или атомным плоскостям).



Поле диполей внутри полости E_3 . Поле E_3 , обусловленное диполями внутри сферической полости, является единственной величиной, зависящей от атомной структуры кристалла. Мы уже показали [см. (13.19) — (13.21)], что для точки внутри кристалла, расположение атомов вокруг которой имеет кубическую симметрию,

$$E_3 = 0, \quad (13.26)$$

если все атомы образуют точечные диполи, моменты которых *параллельны* друг другу. Величина E_3 для тетрагональных и простых гексагональных решеток приведена в работе Мюллера [6] (см. также статью Мак Кихана [7]).

Для полного локального поля в точке с кубическим окружением согласно (13.23) и (13.26) имеем:

$$(СГС) \quad E_{loc} = E_0 + E_1 + \frac{4\pi}{3} P = E + \frac{4\pi}{3} P, \quad (13.27)$$

$$(СИ) \quad E_{loc} = E + \frac{1}{3\varepsilon_0} P.$$

Локальные поля для различных случаев расположения P в пластинке (а также для шара) показаны на рис. 13.9. Выражение (13.27) называют *формулой Лоренца*; она утверждает, что поле, действующее на атом с кубическим окружением, равно сумме макроскопического поля E [см. (13.18)] и поля, обусловленного поляризацией всех других атомов образца, равного $4\pi P/3$ (или $P/3\varepsilon_0$). Экспериментальные данные для кубических ионных кристаллов [8, 9] подтверждают формулу Лоренца. Локальные поля для оптических фононов в ионных кристаллах зависят от характера поляризации (см. рис. 13.10).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

Диэлектрическая проницаемость ε изотропной среды (или среды с кубической симметрией) определяется отношением D/E :

$$(СГС) \quad \varepsilon = \frac{E + 4\pi P}{E} = 1 + 4\pi\chi, \quad (СИ) \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon_0 E + P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi, \quad (13.28)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость; связь χ с ε дается соотношением

$$(СГС) \quad \chi = \frac{P}{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}, \quad (СИ) \quad \chi = \frac{P}{\varepsilon_0 E} = \varepsilon - 1. \quad (13.29)$$

Здесь E — макроскопическое электрическое поле. В некубических диэлектрических кристаллах связь между χ и ε несколько сложнее, поскольку эти величины в общем случае являются тензорами:

$$(СГС) \quad P_\mu = \chi_{\mu\nu} E_\nu, \quad \varepsilon_{\mu\nu} = 1 + 4\pi\chi_{\mu\nu}; \quad (13.30)$$

$$(СИ) \quad P_\mu = \chi_{\mu\nu} \varepsilon_0 E_\nu, \quad \varepsilon_{\mu\nu} = 1 + \chi_{\mu\nu}.$$

Поляризуемость α атома определяется через локальное электрическое поле:

$$p = \alpha E_{\text{loc}}, \quad (13.31)$$

где p — дипольный момент атома. Это определение α имеет одинаковый вид как для системы СГС, так и для системы СИ, хотя некоторые авторы в системе СИ записывают определение α в виде $p = \alpha \epsilon_0 E_{\text{loc}}$. Заметим, что величина α является характеристикой атома (или иона), в то время как диэлектрическая проницаемость будет зависеть также и от того, как атомы расположены в кристалле.

Поляризуемость в системе единиц СГС имеет размерность (длина)³, дипольный момент — размерность (заряд \times длина), электрическое поле — (заряд/длина²).

Поляризация кристалла может быть приближенно записана в виде суммы произведений поляризуемостей атомов на соответствующие локальные электрические поля, а именно:

$$P = \sum_j N_j p_j = \sum_j N_j \alpha_j E_{\text{loc}}(j), \quad (13.32)$$

где N_j — число атомов в единице объема, имеющих поляризуемость α_j , и $E_{\text{loc}}(j)$ — локальное поле, действующее на атом в точке j . Далее мы хотим найти связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостями атомов. Очевидно, что для этого нужно знать зависимость между макроскопическим и локальным электрическими полями. Мы дадим вывод в системе СГС, а окончательный результат приведем также и в системе СИ.

Если локальное поле задается формулой Лорентца (13.27), то имеем:

$$(\text{СГС}) \quad P = \left(\sum_j N_j \alpha_j \right) \left(E + \frac{4\pi}{3} P \right). \quad (13.33)$$

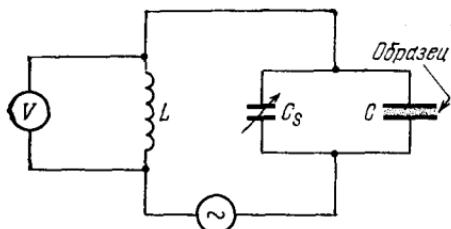
Разрешив (13.33) относительно P , получим восприимчивость:

$$(\text{СГС}) \quad \chi = \frac{P}{E} = \frac{\sum_j N_j \alpha_j}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j}. \quad (13.34)$$

По определению $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ (в системе СГС); тогда из (13.34) получим:

$$(\text{СГС}) \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N_j \alpha_j; \quad (\text{СИ}) \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_j N_j \alpha_j. \quad (13.35)$$

Этот результат известен как *формула Клаузуса — Мосotti*. Она устанавливает связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью, но, разумеется, лишь для тех кристаллических структур, для которых можно получить выражение для локального поля Лорентца.



$\omega_0 = 1/\sqrt{L(C_s + C)}$, совпадающую с собственной частотой ω_0 колебательного контура с конденсатором, не содержащим диэлектрика, легко определить диэлектрическую проницаемость ϵ .

Измерение диэлектрической проницаемости. Обычный метод измерения диэлектрической проницаемости вещества основан на сравнении емкости C'' конденсатора, заполненного веществом, с емкостью C' пустого конденсатора. Отношение C''/C' как раз и равно диэлектрической проницаемости ϵ . В принципе определение величины емкости можно свести к нахождению произведения LC резонансного контура (схема которого приведена на рис. 13.11). На этой схеме C_s — калибранный переменный конденсатор, а C — конденсатор, в который можно поместить образец диэлектрика. Изменяя емкость калиброванного конденсатора так, чтобы добиться резонанса, имеющего место при частоте $\omega_0 = [L(C_s + C)]^{-1/2}$ (при введенном во второй конденсатор образце), затем (при вынутом образце) доводя C_s до величины, отвечающей той же резонансной частоте ω_0 , и приравнивая правые части выражений для ω_0 , легко найти C' и C'' , а, следовательно, и ϵ .

Осуществленные конкретные схемы измерения (основанные на описанном принципе) неоднократно публиковались в литературе. При микроволновых частотах техника измерений несколько иная; в этом случае чаще измеряют не емкость, а длину электромагнитной волны (в образце и в отсутствие образца). Тогда диэлектрическая проницаемость получается из формулы

$$\frac{\lambda_{\text{вакуум}}}{\lambda_{\text{образец}}} = \sqrt{\epsilon \mu},$$

где μ — магнитная проницаемость вещества относительно вакуума.

Электронная поляризуемость. В полной поляризуемости α можно обычно выделить три части¹⁾: электронную, ионную и

¹⁾ В гетерогенных материалах имеется обычно также поляризация, связанная со скоплением заряда на границах зерен, включений и других структурных неоднородностях (так называемая *interfacial polarization*). Этот вид поляризации, мало интересный с научной стороны, имеет тем не менее важное практическое значение, поскольку технические изоляционные материалы обычно гетерогенны.

Рис. 13.11. Схема установки для измерения диэлектрической проницаемости диэлектрика, помещаемого в конденсатор. Если емкость конденсатора с диэлектриком равна C , то, подбирая значение емкости калиброванного конденсатора C_s так, чтобы колебательный контур имел резонансную частоту

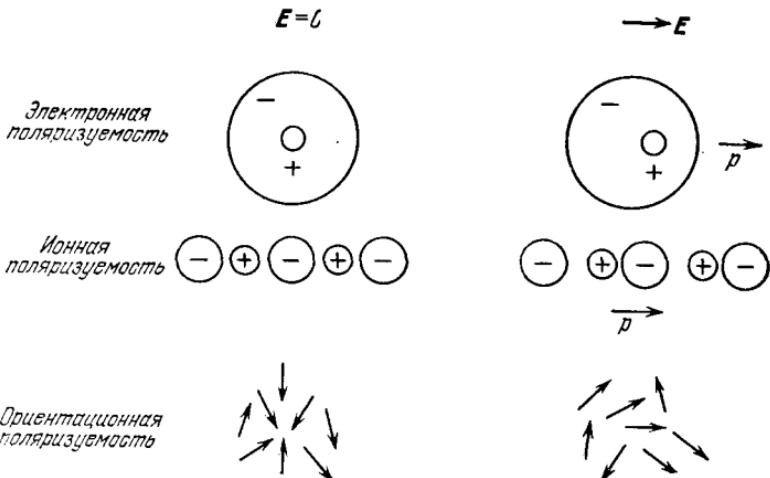


Рис. 13.12. Схематическое изображение трех основных типов вкладов в поляризуемость. Слева — ситуация в отсутствие внешнего поля E , справа — при включении поля E ; p — вектор дипольного момента.

ориентационную (дипольную). Рис. 13.12 иллюстрирует механизм этих видов поляризуемости. Электронная поляризуемость обусловлена смещением электронной оболочки атома относительно ядра. Ионная поляризуемость вызвана смещением заряженных ионов по отношению к другим ионам. Ориентационная (дипольная) поляризуемость возникает, когда вещество состоит из молекул, обладающих постоянными электрическими дипольными моментами, которые могут более или менее свободно изменять свою ориентацию во внешнем электрическом поле.

Один из способов экспериментального разделения вкладов различных видов поляризуемости показан на рис. 13.13.

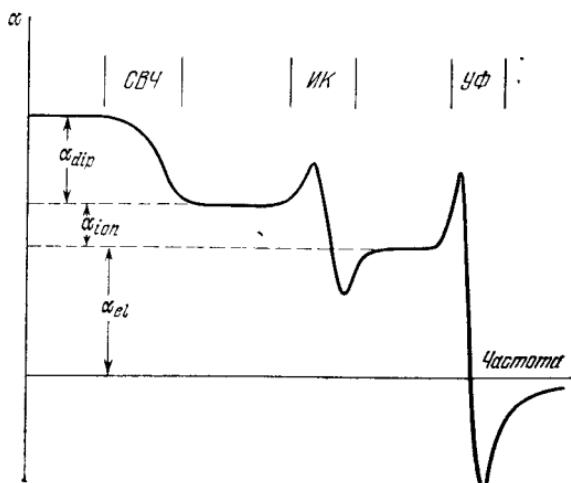


Рис. 13.13. Частотная зависимость вещественной части полной поляризуемости ($\alpha = \alpha_{\text{дип}} + \alpha_{\text{ион}} + \alpha_{\text{эл}}$) в общем случае. Показаны области, где каждый из вкладов в α особенно существен, и соотношение между ними.

В области оптических частот диэлектрическая проницаемость обусловлена почти полностью электронной поляризуемостью. Доли ионной и ориентационной поляризуемости при высоких частотах малы из-за инерции молекул и ионов. В области оптических частот формулу (13.35) можно записать в виде

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j^{\text{el}}, \quad (13.36)$$

где использована связь: $n^2 = \epsilon$ (n — показатель преломления). Применяя формулу (13.36) к различным кристаллам, мы можем определить эмпирические значения электронных поляризуемостей, которые находятся в разумном согласии с наблюдаемыми значениями показателя преломления. Полученные таким путем величины α^{el} приведены в табл. 13.1. Эти значения не являются вполне самосогласованными, так как электронная поляризуемость ионов несколько зависит от окружения иона в конкретном кристалле. Отметим, что отрицательные ионы имеют обычно большие значения поляризуемости, чем положительные ионы, что обусловлено большими их размерами (см. табл. 3.7).

Классическая теория электронной поляризуемости. Если силы, удерживающие электрон в атоме, можно считать гармони-

ТАБЛИЦА 13.1

Электронная поляризуемость ионов в единицах 10^{-24} см³

Полинг ПК	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	
	0,201	0,029 0,029				
Полинг ПК — ТКШ	O ²⁻ (2,4)	F ⁻ 1,04 0,87	Ne 0,390	Na ⁺ 0,179 0,312	Mg ²⁺ 0,094	Al ³⁺ 0,052
Полинг ПК — ТКШ	S ²⁻ 10,2 (5,5)	Cl ⁻ 3,66 3,06	Ar 1,62	K ⁺ 0,83 1,14	Ca ²⁺ 0,47 (1,1)	Sc ³⁺ 0,286 (0,19)
Полинг ПК — ТКШ	Se ²⁻ 10,5 (7,0)	Br ⁻ 4,77 4,28	Kr 2,46	Rb ⁺ 1,40 1,76	Sr ²⁺ 0,86 (1,6)	Zr ⁴⁺ 0,55 0,37
Полинг ПК — ТКШ	Te ²⁻ 14,0 (9,0)	I ⁻ 7,10 6,52	Xe 3,99	Cs ⁺ 2,42 3,02	Ba ²⁺ 1,55 (2,5)	La ³⁺ 1,04 (1/9)·10 ⁻¹⁵

Значения, приведенные в таблице, взяты из статей Полинга [10], Пиренна и Картхейзера [11] (сокращенно ПК) и Тессмана, Кана и Шокли [8] (сокращенно ТКШ). В работах ПК и ТКШ поляризуемости определялись частотами соответствующих *D*-линий натрия.

Значения приведены в единицах СГС; чтобы перейти к единицам СИ, следует умножить приведенные в таблице значения на $(1/9) \cdot 10^{-15}$.

ческими, то резонансное поглощение электромагнитных волн атомами будет иметь место при частоте

$$\omega_0 = (\beta/m)^{1/2}, \quad (13.37)$$

где β — силовая постоянная. Смещение x электрона, вызванное приложением поля E_{loc} , можно определить из соотношения

$$-eE_{\text{loc}} = \beta x = m\omega_0^2 x. \quad (13.38)$$

Следовательно, для статической электронной поляризуемости имеем:

$$\alpha^{\text{el}} = \frac{p}{E_{\text{loc}}} = -\frac{ex}{E_{\text{loc}}} = \frac{e^2}{m\omega_0^2}. \quad (13.39)$$

Электронная поляризуемость зависит от частоты, и, как показывает расчет, данный в приводимом ниже примере, если на атом действует переменное электрическое поле частоты ω , то

$$\alpha^{\text{el}} = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (13.40)$$

Однако в оптической области зависимость поляризуемости от частоты (дисперсия) довольно слабая и для большинства прозрачных материалов обычно мало существенна.

Пример. Частотная зависимость. Найдем частотную зависимость электронной поляризуемости электрона в атоме, для которого резонансная частота равна ω_0 . Будем считать, что такую систему можно рассматривать как простой гармонический осциллятор.

Запишем уравнение движения электрона в локальном электрическом поле $E_{\text{loc}} \sin \omega t$:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\omega_0^2 x = -eE_{\text{loc}} \sin \omega t. \quad (13.41)$$

Если искать решение в виде $x = x_0 \sin \omega t$, то получим:

$$m(-\omega^2 + \omega_0^2)x_0 = -eE_{\text{loc}}. \quad (13.42)$$

Дипольный момент имеет амплитуду

$$p_0 = -ex_0 = \frac{e^2 E_{\text{loc}}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (13.43)$$

откуда сразу получим (13.40).

В квантовой теории получено выражение, аналогичное (13.40):

$$\alpha^{\text{el}} = \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_{ij}}{\omega_{ij}^2 - \omega^2}, \quad (13.44)$$

где f_{ij} — сила осциллятора, характеризующая переходы электронов в атомном диполе между атомными состояниями i и j . Выражение (13.44) относится к свободным атомам, для твердых тел оно должно быть несколько изменено.

Ориентационная поляризуемость. Статическая диэлектрическая проницаемость воды при комнатной температуре равна 81, а при оптических частотах — всего лишь 1,77. Это различие связано главным образом с ориентационной поляризацией, которая, будучи эффективной при низких частотах, становится значительно менее существенной для частот, превышающих 10^{10} Гц. На рис. 13.14 показана типичная температурная зависимость ориентационной поляризуемости молекул метанового ряда. Молекула CH_3Cl имеет наибольший постоянный электрический дипольный момент, а молекулы крайних членов метанового ряда, CH_4 и CCl_4 , симметричны и вообще не обладают постоянным дипольным моментом.

Тенденции постоянных дипольных моментов ориентироваться вдоль направления электрического поля противостоит тепловое движение. Потенциальная энергия U молекулы с постоянным моментом p в поле E есть

$$U = -p \cdot E = -pE \cos \theta, \quad (13.45)$$

где θ — угол между вектором момента и направлением поля. Величина поляризации P определяется в этом случае соотношением

$$P = Np \langle \cos \theta \rangle, \quad (13.46)$$

где N — концентрация (число молекул в единице объема), $\langle \cos \theta \rangle$ — среднее значение $\cos \theta$, взятое по пространственному распределению дипольных моментов в состоянии теплового равновесия.

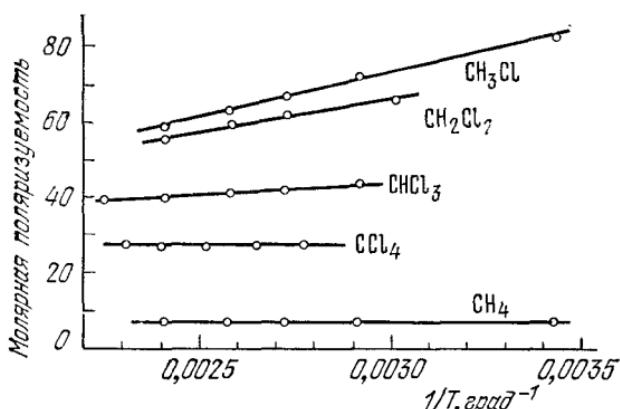


Рис. 13.14. Зависимость молярной поляризуемости от обратной абсолютной температуры для соединений метанового ряда в газообразном состоянии при замещении водорода хлором. Эта зависимость иллюстрирует переход от полярного диэлектрика (наибольшая поляризуемость для CH_3Cl) к неполярному (чистый метан CH_4 и чистый четыреххлористый углерод CCl_4). Светлые кружки — экспериментальные точки. Молярная поляризуемость равна произведению отношения $(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ на молярный объем. (По Зангеру [12].)

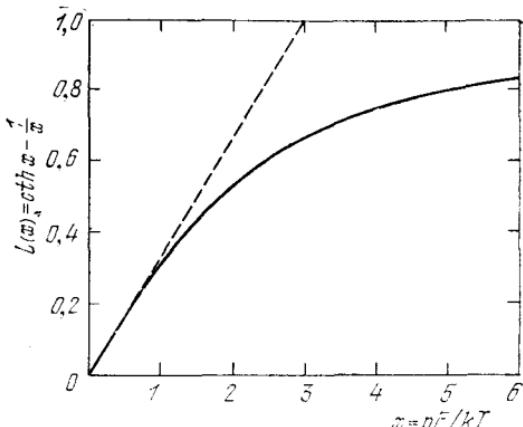


Рис. 13.15. График функции Ланжевена $L(x)$, где $x = pE/k_B T$. Наклон кривой в начале координат показан пунктирной прямой. Величина поляризации, составляющая 80% от значения, отвечающего насыщению, соответствует $pE/k_B T = 5$.

Согласно закону распределения Больцмана (применимому в данном случае. -- Ред.) относительная вероятность того, что момент молекулы расположен в элементе телесного угла $d\Omega$, пропорциональна $\exp(-U/k_B T)$, и поэтому

$$\langle \cos \theta \rangle = \left(\int e^{-\beta U} \cos \theta d\Omega \right) \cdot \left(\int e^{-\beta U} d\Omega \right)^{-1}, \quad (13.47)$$

где введено обозначение $\beta \equiv 1/k_B T$. Интегрирование в (13.47) должно быть выполнено по полному телесному углу, т. е. по всем значениям азимутального угла φ , что сразу дает 2π , и по всем значениям θ :

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \cos \theta \exp(\beta pE \cos \theta) d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \exp(\beta pE \cos \theta) d\theta}, \quad (13.48)$$

поскольку $d\Omega = \sin \theta d\varphi d\theta$. Введя для сокращения обозначения

$$s \equiv \cos \theta, \quad x \equiv pE/k_B T,$$

вычислим (13.48):

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle &= \left(\int_{-1}^{+1} e^{sx} s ds \right) \cdot \left(\int_{-1}^{+1} e^{sx} ds \right)^{-1} = \frac{d}{dx} \ln \int_{-1}^{+1} e^{sx} ds = \\ &= \frac{d}{dx} \ln (e^x - e^{-x}) - \frac{d}{dx} \ln x = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x} \equiv L(x). \end{aligned} \quad (13.49)$$

Соотношение (13.49) определяет *функцию Ланжевена* $L(x)$. График этой функции¹⁾ приведен на рис. 13.15; ясно видно, что при $pE \gg k_B T$ она обнаруживает насыщение.

¹⁾ Таблицы значений функции Ланжевена имеются, например, в справочнике [13].

С точки зрения экспериментатора наиболее важен случай, когда $pE \ll k_B T$. В системе СГС дипольные моменты молекул имеют величину порядка 10^{-18} СГС-ед. заряда·см, поэтому при $E = 3000$ В/см = 10 СГСЭ-ед. напряженности·см $^{-1}$ произведение $pE \approx 10^{-17}$ эрг. В системе СИ дипольные моменты имеют порядок величины 10^{-29} Кл·м. При комнатной температуре $k_B T \approx 4 \cdot 10^{-14}$ эрг, и, следовательно, $x \equiv pE/k_B T \approx 1/4000$. При $x \ll 1$ имеем:

$$\operatorname{ctg} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots; \quad L(x) \approx \frac{x}{3} = \frac{pE}{3k_B T}, \quad (13.50)$$

а поляризация

$$P = Np \langle \cos \theta \rangle = \frac{Np^2 E}{3k_B T}. \quad (13.51)$$

Таким образом, ориентационная поляризуемость (т. е. средняя поляризация, приходящаяся на одну молекулу)

$$\alpha_{\text{dip}} = \frac{p^2}{3k_B T}. \quad (13.52)$$

При комнатной температуре ориентационная поляризуемость α_{dip} того же порядка величины, что и электронная поляризуемость α_{el} .

Практически дипольный момент p можно определить, построив график зависимости экспериментальных значений α или отношения $(e-1)/(e+2)$ в (13.35) от обратной температуры $1/T$ (см. рис. 13.14). Тангенс угла наклона прямых просто связан с величиной p . Таким путем был найден, например, дипольный момент молекулы воды:

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 1,87 \cdot 10^{-18} \text{ СГСЭ-ед.заряда} \cdot \text{см}.$$

Для дипольных моментов часто применяют единицу дипольного момента — *дебай* (обозначается D), равную 10^{-18} СГСЭ-ед.заряда·см; она имеет порядок величины произведения заряда электрона на межатомное расстояние.

Ориентация диполей в твердых телах. Способность молекулы изменять свою ориентацию в твердом теле сильно зависит от формы молекулы и сил взаимодействия с окружающими ее атомами (ее окружением). Чем ближе форма молекулы к сферической и чем меньше ее дипольный момент, тем легче и быстрее молекула может изменить свою ориентацию при изменении направления или величины электрического поля. Например, метан (CH_4) имеет симметричные неполярные молекулы, которые могут легко и свободно вращаться в твердом состоянии. Достаточно легко вращаются также молекулы водорода (H_2) в твердом водороде. Менее симметричные молекулы, такие как HCl или H_2O , имеют в твердой фазе несколько устойчивых ориентаций и сравнительно медленно переходят от одной устойчивой

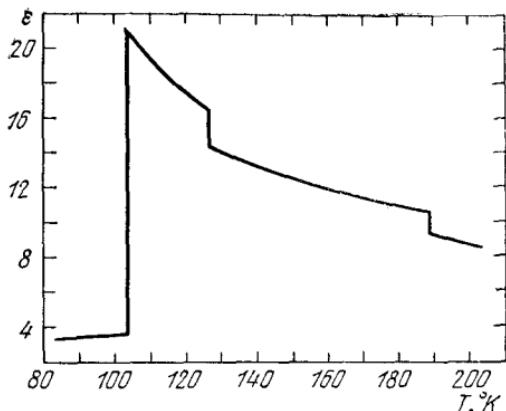


Рис. 13.16. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ для сероводорода при частоте внешнего поля 5 кГц. Переход из твердого состояния в жидкое происходит примерно при 190 °К. (Из работы Смита и Хичкока [14].)

ориентации к другой. Среднее время такого перехода называют временем релаксации.

Диэлектрическая проницаемость ϵ твердого сероводорода (H_2S) как функция температуры показана на рис. 13.16. Следует обратить внимание на резкое возрастание ϵ при понижении температуры и скачкообразное падение в области 105 °К, что, по-видимому, свидетельствует о переходе в упорядоченное состояние, в котором направления осей молекул H_2 образуют правильное расположение. Ход изменения ϵ выше температуры перехода может навести на мысль о свободном вращении, однако, с другой стороны, вид графика в целом скорее можно объяснить, допуская лишь несколько дискретных разрешенных ориентаций для каждого диполя, так что наблюдаемая зависимость ϵ от T едва ли может служить доказательством свободного вращения.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ

В твердых и жидкких телах, состоящих из полярных молекул, основная доля разности между низкочастотным и высокочастотным (оптическим) значениями диэлектрической проницаемости обусловлена вкладом ориентационной поляризации (напомним, что высокочастотная диэлектрическая проницаемость равна квадрату показателя преломления). Время релаксации мы выше ввели как интервал времени, характеризующий быстроту возвращения возмущенной системы в равновесное состояние. Введем теперь частоту релаксации как величину, обратную времени релаксации. Когда частота внешнего переменного поля выше частоты релаксации, изменения, происходящие в системе, не будут следовать изменениям поля, т. е. реакция системы на воздействие поля будет запаздывать во времени.

Значения частоты релаксации для процессов ориентации изменяются в весьма широких пределах и могут сильно зависеть от температуры. Например, для воды при комнатной температуре частота релаксации равна примерно $3 \cdot 10^{10}$ Гц; для льда

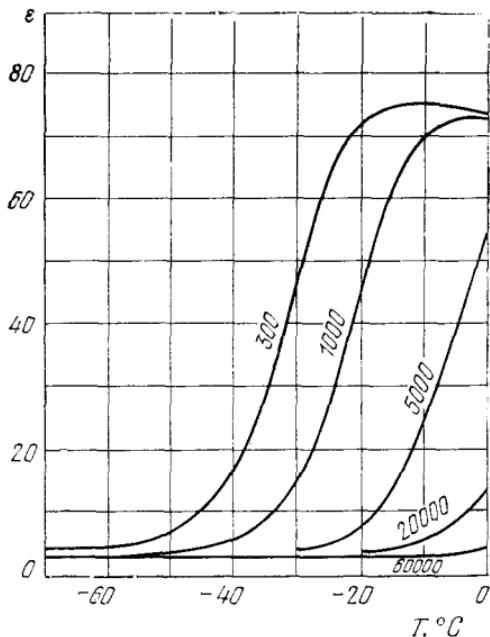


Рис. 13.17. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости льда при различных частотах [15]. Значения частоты в Гц приведены около кривых.

при -20°C частота релаксаций оказывается порядка 1 кГц (см. рис. 13.17).

Дебаевское время релаксации. Дебаю [16] принадлежит изящное рассмотрение диэлектрической релаксации полярных молекул в жидкостях¹⁾. Главный его результат — выражение для зависимости ориентационной части поляризуемости от частоты ω внешнего поля $E \sim \exp(-i\omega t)$:

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 - i\omega\tau}, \quad (13.53)$$

где τ — время релаксации, α_0 — статическая ориентационная поляризуемость. В жидкостях время релаксации связано с вязкостью η приближенным соотношением

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{k_B T}, \quad (13.54)$$

где a — радиус молекулы, которая предполагается сферической. По этой формуле для воды при комнатной температуре (полагая $a \approx 10^{-8}$ см, $\eta = 0,01$ пуз) получим: $\tau \approx 10^{-11}$ сек. Это значение времени релаксации приблизенно согласуется с опытом.

Времена релаксации для твердых тел обычно много больше, чем для жидкостей, поскольку в твердых телах внутренние дви-

¹⁾ Переход от области резонанса к областям, где имеет место «обычная» релаксация, обсуждается в обзоре Ван Флека и Вайскопфа [17].

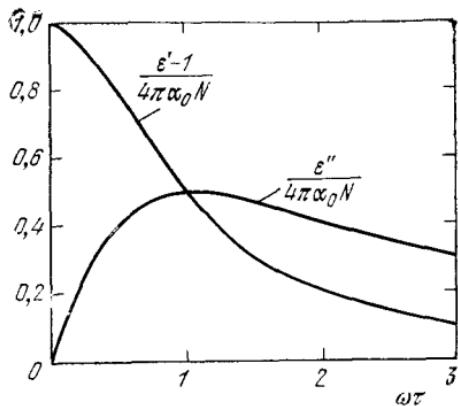


Рис. 13.18. Частотная зависимость вещественной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ при наличии ориентационного механизма релаксации. (Единицы СГС.)

жения ограничены более жесткими рамками. Брекенридж [18] установил связь между наблюдаемыми диэлектрическими потерями в галогенидах щелочных металлов и перемещениями решеточных дефектов в этих кристаллах¹). Диэлектрические потери, обусловленные перескоками электронов между узлами решетки в кристаллах окислов переходных металлов, рассматривали Хоутен и Босман [20]. Шеферд и Феер [21] сообщили, что ионы OH^- , введенные на места ионов Cl^- в кристаллах KCl , вблизи 1°K имеют время релаксации меньше 10^{-10} сек. Ионы OH^- имеют в этом кристалле шесть равновероятных ориентаций, т. е. дипольные моменты могут располагаться вдоль любого из ребер куба.

Комплексная диэлектрическая проницаемость. При наличии процессов релаксации диэлектрическую проницаемость удобно записывать в комплексном виде. Если для поляризуемости справедлива формула Дебая (13.53), то, полагая локальное поле равным внешнему, получим:

$$(СГС) \quad \epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' = 1 + \frac{4\pi\alpha_0 N}{1 - i\omega\tau} = 1 + \frac{4\pi\alpha_0 N}{1 + \omega^2\tau^2} + i \frac{4\pi\alpha_0\omega\tau N}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (13.55)$$

Графики зависимости ϵ' и ϵ'' от произведения $\omega\tau$ приведены на рис. 13.18. Заметим, что уменьшение ϵ' (вещественной части ϵ) имеет место вблизи максимума ϵ'' (мнимой части ϵ). Такой ход изменения ϵ' и ϵ'' с частотой служит частным примером более общего результата²), согласно которому зависимость $\epsilon'(\omega)$ от частоты влечет за собой также и зависимость $\epsilon''(\omega)$ от частоты.

В системе СИ следует заменить 4π на $1/\epsilon_0$.

¹⁾ См. также обзор Фольгера [19].

²⁾ Связь между $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ известна под названием соотношений Крамерса — Кронига; см., например, книгу Киттеля [22].

РЕЗЮМЕ¹⁾

1. Электрическое поле, усредненное по объему образца, является именно тем электрическим полем \mathbf{E} , которое фигурирует в уравнениях Максвелла. Его называют макроскопическим электрическим полем.

2. Электрическое поле, действующее на атом с номером j , расположенный в точке \mathbf{r}_j , мы называем локальным электрическим полем и обозначаем \mathbf{E}_{loc} . Поле \mathbf{E}_{loc} вычисляется как сумма полей, создаваемых всеми электрическими зарядами частиц кристалла; поля, формирующие \mathbf{E}_{loc} , объединяются по группам, каждая из которых отвечает одному члену в сумме

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j) = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3(\mathbf{r}_j),$$

где только \mathbf{E}_3 пробегает несколько различных значений в пределах элементарной ячейки кристалла. Члены суммы в правой части выражения для \mathbf{E}_{loc} имеют следующий смысл:

\mathbf{E}_0 — внешнее электрическое поле;

\mathbf{E}_1 — деполяризующее поле, обусловленное зарядами, образующимися на границах образца;

\mathbf{E}_2 — поле, создаваемое поляризацией объема кристалла вне малой сферы с центром в точке \mathbf{r}_j ;

$\mathbf{E}_3(\mathbf{r}_j)$ — поле в точке \mathbf{r}_j , создаваемое всеми атомами, находящимися внутри малой сферы с центром в точке \mathbf{r}_j .

3. Макроскопическое электрическое поле \mathbf{E} , фигурирующее в уравнениях Максвелла, равно сумме $\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1$; оно в общем случае не равно $\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j)$.

4. Если образец имеет форму эллипсоида, то деполяризующее поле имеет компоненты $E_{1\mu} = -N_{\mu\nu}P_\nu$, где $N_{\mu\nu}$ — тензор деполяризующих факторов. Поляризация \mathbf{P} определяется как дипольный момент единицы объема. В случае образца, имеющего форму сферы, деполяризующий фактор $N = 4\pi/3$.

5. Поле \mathbf{E}_2 называется полем Лоренца; для него имеем выражение

$$\mathbf{E}_2 = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}.$$

6. Поляризуемость атома, обозначаемая через α , определяется как коэффициент пропорциональности в линейной зависимости дипольного момента \mathbf{p} от создающего его локального поля \mathbf{E}_{loc} :

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{\text{loc}}.$$

7. Диэлектрическая восприимчивость χ и диэлектрическая проницаемость ϵ определяются через макроскопическое электрическое поле \mathbf{E} соотношениями:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \epsilon\mathbf{E} = (1 + 4\pi\chi)\mathbf{E}, \quad \text{или} \quad \chi = P/E.$$

В системе единиц СИ имеем: $\chi = P/\epsilon_0 E$.

¹⁾ Во всех выражениях использована система единиц СГС.

8. Для атома, положение которого отвечает кубической симметрии, поле $E_{loc} = E + (4\pi/3)P$; в этом случае имеет место формула Клаузиуса — Мосотти (13.35).

9. Для полярных диэлектриков, состоящих из молекул с постоянным дипольным моментом p , при выполнении условия $pE \ll k_B T$ вклад в поляризаемость описывается выражением: $\alpha = \alpha_0 + p^2/3k_B T$ (формула Ланжевена — Дебая).

ЗАДАЧИ

13.1 Поляризаемость атомного водорода. Рассмотреть полуклассическую модель атома водорода (в основном состоянии), помещенного в электрическое поле, перпендикулярное к плоскости орбиты (рис. 13.19). Показать, что для этой модели $\alpha = a_H^3$, где a_H — боровский радиус электрона (невозбужденное состояние).

Замечание: Если внешнее поле направлено вдоль оси x , то x -компоненты поля, действующего со стороны ядра на электрон, находящийся на смещенной орбите, должна быть равна внешнему полю. Корректное квантовомеханическое решение задачи дает результат, отличающийся лишь числовым множителем, — вместо 1 получим 9/2. (Величина α_0 есть первый член разложения $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 E + \dots$)

13.2. Поле полости в форме куба. В решении проблемы нахождения локального поля выбор формы мысленно вырезаемой полости в виде сферы не является принципиальным. Ее можно выбрать также в форме куба (см. рис. 13.20); две противоположные грани куба считать перпендикулярными к вектору поляризации. В этом случае для поверхностной плотности зарядов на этих гранях, вызванной поляризацией, получим $\pm P$, причем на всех прочих гранях никаких зарядов не появится. Показать, что в этом случае для поля E_2 в центре куба получится тот же результат, что и для случая сферической полости, а именно $E_2 = 4\pi P/3$. (В системе СИ получим $E_2 = P/3\varepsilon_0$.) Для бесконечной пластиинки результат был, конечно, иной [см. (13.9)].

13.3. Поляризаемость проводящей сферы. Показать, что поляризаемость проводящей металлической сферы радиуса a равна $\alpha = a^3$. Этот результат легче всего получить, заметив, что внутри сферы $E = 0$, и воспользовавшись тем, что для сферы деполяризующий фактор в любом направлении равен $4\pi/3$ (см. рис. 13.21). Результат $\alpha = a^3$ показывает, что значение α имеет порядок величины наблюдаемой поляризаемости атомов. Решетку диэлектрического кристалла можно описывать как плотную упаковку проводящих сфер. Пусть на единицу объема приходится N сфер, тогда для диэлектрической проницаемости получим $\varepsilon = 1 + 4\pi N a^3$ при условии, что $N a^3 \ll 1$. Предположение о том, что α пропорционально кубу ионного радиуса, хорошо удовлетворяется для ионов щелочных металлов и галогенов.

Решить ту же задачу в системе СИ, приняв деполяризующий фактор равным $1/3$. Получится тот же результат.

13.4. Влияние воздушного зазора. Рассмотреть влияние воздушного зазора между пластиной конденсатора и поверхностью заполняющего конденсатор диэлектрика (см. рис. 13.22) на результаты измерений большой

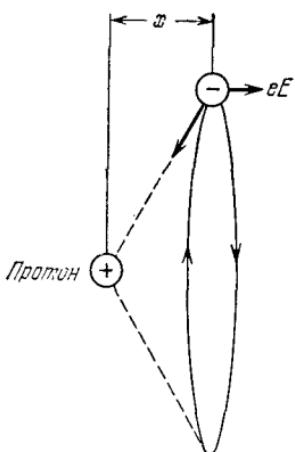


Рис. 13.19. Полуклассическая модель атома водорода в основном состоянии. Электрон вращается по круговой орбите радиуса a_H . Во внешнем поле E , направленном по оси x , орбита смещается на расстояние x в отрицательном направлении оси x . Сила, действующая на электрон со стороны ядра, по закону Кулона равна e^2/a_H^2 в СГС или $e^2/4\pi\epsilon_0 a_H^2$ в СИ.

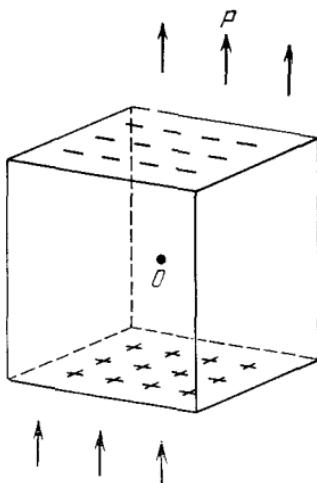


Рис. 13.20. Случай, когда мысленно вырезаемая в диэлектрике полость имеет форму куба. На верхней и нижней гранях куба поверхностная плотность зарядов $\sigma = \pm P$. Решать задачу о величине локального поля в центре куба O следует путем определения вертикальной составляющей поля, создаваемой зарядами одной из граней, разделив ее на полоски шириной dx и интегрируя по всей площади грани. В результате должна получиться величина $4\pi P/3$, т. е. также, что для сферической полости. В системе СИ в точке O получим $P/3\epsilon_0$.

диэлектрической проницаемости. Каково наибольшее возможное значение кажущейся диэлектрической проницаемости, если толщина зазора составляет $1/1000$ полной толщины диэлектрической пластиинки?

13.5. Модель, иллюстрирующая поляризацию гетерогенных диэлектриков. Показать, что плоскопараллельный конденсатор, составленный из двух слоев — один слой из диэлектрика с проницаемостью ϵ , проводимостью $\sigma = 0$, толщиной d ; другой слой из материала с $\epsilon = 0$, проводимостью $\sigma \neq 0$, толщиной qd — эквивалентен конденсатору, заполненному однородным диэлектриком с проницаемостью

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{\epsilon(1+q)}{1 - i\epsilon\omega q/4\pi\sigma},$$

где ω — круговая частота внешнего поля (см. работу Вагнера [23]). Значения ϵ_{eff} , достигающие 10^4 — 10^5 (обусловленные, как правило, механизмом поляризации Максвелла — Вагнера), обнаруживаются иногда у гетерогенных материалов; этим большим значениям ϵ_{eff} всегда сопутствуют большие диэлектрические потери.

13.6. Показатели преломления. Оценить, пользуясь данными табл. 13.1, значение показателя преломления твердого ксенона.

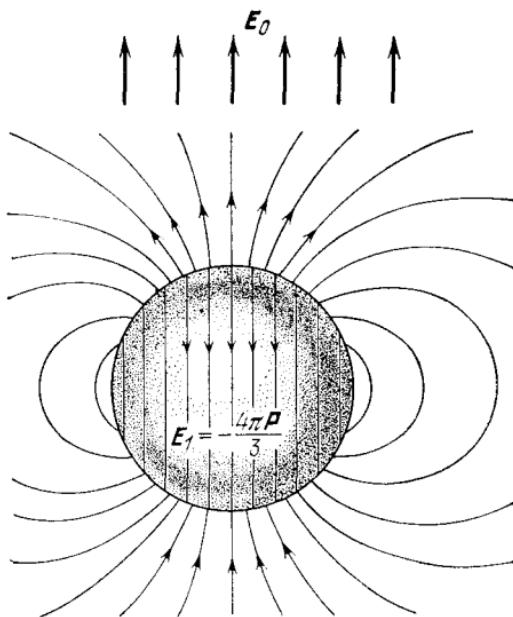


Рис. 13.21. Электрическое поле внутри проводящей сферы равно нулю. Если сфера помещена во внешнее поле E_0 , то поле E_1 , создаваемое зарядами на поверхности сферы, должно компенсировать E_0 , так что $E_1 + E_0 = 0$ внутри сферы. Но поле E_1 точно то же, что и деполяризующее поле $-4\pi P/3$ однородно поляризованной диэлектрической сферы (в которой создана поляризация P). Задача сводится к установлению связи между P и E_0 и вычислению дипольного момента p этой сферы. В системе СИ поле $E_1 = -P/3\varepsilon_0$.

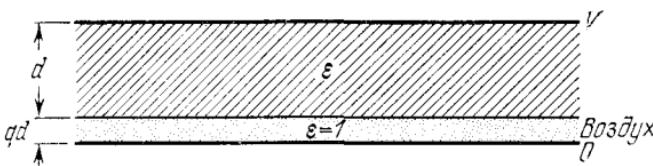


Рис. 13.22. Диэлектрик в плоском конденсаторе, при наличии воздушного зазора между поверхностью диэлектрика и пластиной конденсатора. Толщина диэлектрической пластины d , толщина зазора qd .

13.7. Диэлектрическая проницаемость системы электрических осцилляторов при наличии затухания. Пусть уравнение движения осциллятора массы m с зарядом q имеет вид

$$m \left(\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x \right) = qE_0 e^{-i\omega t},$$

где ω — резонансная частота (собственная частота осциллятора), τ — время релаксации, характеризующее эффект затухания, ω — частота внешнего электрического поля.

а) Показать, что диэлектрическая проницаемость системы осцилляторов

$$(СГС) \quad \epsilon = 1 + \frac{4\pi N q^2 / m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau},$$

где N — число осцилляторов в единице объема системы. Взаимодействием между осцилляторами можно пренебречь.

б) Описать схематически зависимость ϵ' и ϵ'' от ω/ω_0 (в предположении $\omega \gg 1$); ϵ' , ϵ'' — вещественная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости ϵ .

13.8. Диэлектрическая проницаемость теллурида свинца (с использованием формулы Лиддайна — Сакса — Теллера). Эксперименты по измерению подвижности электронов при низких температурах в полупроводниковом соединении PbTe [24] показали, что статическая диэлектрическая проницаемость этого соединения может быть очень большой. Однако измерениям диэлектрической проницаемости при низких частотах препятствует наличие заметной электропроводности. Нейтрон-дифракционные исследования этого соединения [25] показали, что при малых волновых векторах фононов можно оценить частоты продольных и поперечных оптических фононов; были получены следующие значения:

$$\nu_L = 3,2 \cdot 10^{12} \text{ Гц}, \quad \nu_T = 1,0 \cdot 10^{12} \text{ Гц}.$$

Известно, что $\epsilon(\infty) = 28$. Исходя из этих данных и используя формулу Лиддайна — Сакса — Теллера, показать, что $\epsilon(0) \approx 300$.

13.9. Поляризация сферы. Пусть сфера из вещества с диэлектрической проницаемостью ϵ помещена в однородное электрическое поле E_0 .

а) Какова величина среднего по объему электрического поля E внутри сферы?

б) Показать, что поляризация сферы описывается формулой

$$P = \frac{\chi E_0}{1 + 4\pi\chi/3}, \quad \text{где } \chi = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}.$$

Указание: При решении этой задачи нет необходимости вычислять локальное поле E_{loc} . Это только осложнило бы дело, ибо величины ϵ и χ (диэлектрическая восприимчивость) определяются одна из другой, поскольку $P = \chi E$. Потребуем, чтобы при введении сферы E_0 не изменялось. Этого можно добиться, наведя заряды противоположного знака на две тонкие пластины диэлектрика и расположив их на достаточном расстоянии одна против другой и от вводимой сферы; тогда поле пластинок при введении между ними сферы не будет изменяться.

Приведенные выше выражения даны в системе единиц СГС.

Г л а в а 14. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Классификация сегнетоэлектрических кристаллов	494
Сегнетоэлектричество в ионных кристаллах (497).	
Поляризационная «катастрофа»	498
Природа фазового перехода в сегнетоэлектриках (500). Фазовый переход второго рода (501). Фазовый переход первого рода (503).	
Низкочастотные оптические фононы	505
Эксперименты с титанатом стронция (505). Антисегнетоэлектричество (506). Пьезоэлектричество (509). Сегнетоэлектрические домены (510).	
Задачи	512
Литература	780

В сегнетоэлектрических кристаллах электрический дипольный момент существует даже в отсутствие внешнего электрического поля. В *сегнетоэлектрическом состоянии* центр положительных зарядов всего кристалла не совпадает с центром отрицательных.

Типичная зависимость поляризации от электрического поля¹⁾ в сегнетоэлектрическом состоянии показана на рис. 14.1. Этот тип зависимости называется *петлей гистерезиса*; петля имеет место только в сегнетоэлектрическом состоянии и является его существенным признаком. В обычном (несегнетоэлектрическом) состоянии кристаллы не обнаруживают заметного гистерезиса, когда возрастание поля сменяется плавным его уменьшением.

¹⁾ В некоторых кристаллах, обладающих спонтанной поляризацией, электрическое поле не оказывает на дипольные моменты никакого влияния; даже при максимальных напряженностях, не превышающих, однако, пороговых значений, при которых наступает электрический пробой кристалла. Однако при нагревании этих кристаллов часто можно наблюдать изменение величины полного спонтанного момента (поляризации); при изменении температуры величина дипольного момента, видимо, изменяется. Такие кристаллы называют *пироэлектриками*. Сегнетоэлектриками называют кристаллы, спонтанный момент которых может изменять свое направление под действием электрического поля.

При комнатной температуре ниобат лития LiNbO_3 является пироэлектриком; он имеет высокую температуру перехода ($T_c = 1470^\circ\text{K}$) и очень высокую поляризацию насыщения. В качестве остаточной поляризации она может быть достигнута лишь при помощи электрического поля, приложенного при температуре выше 1000°C .

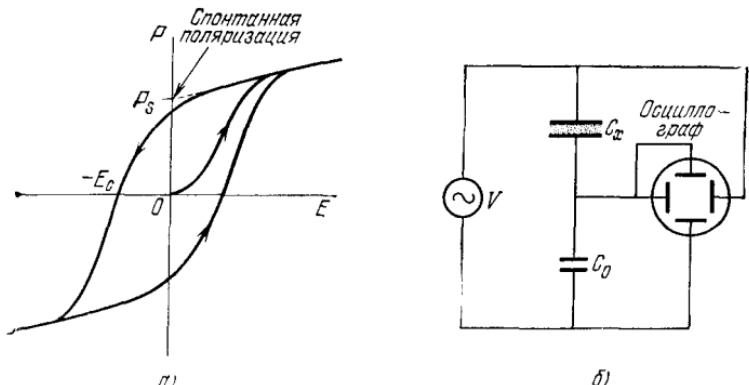


Рис. 14.1. а) Петля гистерезиса сегнетоэлектрика; коэрцитивная сила обозначена через E_c . б) Схема для снятия петли. Напряжение подано на кристалл (C_x) и одновременно на горизонтальные пластины осциллографа. Линейная емкость C_0 включена последовательно с C_x . Напряжение на C_0 пропорционально поляризации P кристалла C_x и подано на вертикальные пластины. (Из работы Соиера и Тауэра [5].)

Сегнетоэлектрическое состояние обычно исчезает выше некоторой температуры, называемой *температурой перехода* (или *точкой Кюри*); выше этой температуры сегнетоэлектрик переходит в *параэлектрическое состояние* (становится *параэлектриком*). Название «параэлектрик» возникло из аналогии с термином «парамагнетик» (см. гл. 15). Переход в параэлектрическое состояние при повышении температуры сопровождается резким уменьшением диэлектрической проницаемости.

КЛАССИФИКАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

В табл. 14.1 приводятся данные о некоторых кристаллах, обычно относимых к классу сегнетоэлектриков. Даны значения температуры перехода (точки Кюри T_c), при которой кристалл из низкотемпературного спонтанно-поляризованного состояния переходит в высокотемпературное неполяризованное состояние. Тепловое движение стремится разрушить сегнетоэлектрическое упорядочение диполей. Существуют сегнетоэлектрические кристаллы, не имеющие точки Кюри, так как при повышении температуры они расплавляются, еще не утратив сегнетоэлектрических свойств. В табл. 14.1 приведены также значения спонтанной поляризации P_s .

Среди сегнетоэлектрических кристаллов можно выделить две основные группы: 1) с упорядочением и 2) со смещением. В первой группе фазовый переход связан с упорядочением ионов, во второй — со смещением одной подрешетки ионов относительно другой.

Сегнетоэлектрические кристаллы *)

Группа	Состав	T_c , °К	P_s , в СГСЭ-ед. заряда·см $^{-2}$ **)
KDP	KH_2PO_4	123	16 000 (при 96 °К)
	KD_2PO_4	213	13 500
	RbH_2PO_4	147	16 800 (при 90 °К)
	RbH_2AsO_4	111	
	KH_2AsO_4	96	15 000 (при 80 °К)
	KD_2AsO_4	162	
	CsH_2AsO_4	143	
	CsD_2AsO_4	212	
TGS	Триглицинсульфат	322	8 400 (при 293 °К)
	Триглицинселенат	295	9 600 (при 273 °К)
Перовскиты	BaTiO_3	393	78 000 (при 296 °К)
	SrTiO_3 ***)	32	9 000 (при 4 °К)
	WO_3	223	
	KNbO_3	712	90 000 (при 523 °К)
	PbTiO_3	763	> 150 000 (при 300 °К)
	LiTaO_3	—	70 000 (при 720 °К)
	LiNbO_3	1470	900 000

*) Таблица, содержащая данные о 76 сегнетоэлектрических кристаллах (исключая твердые растворы), имеется в Приложении А книги Иона и Ширинге [3]. Эта книга — великолепный источник сведений о кристаллической структуре сегнетоэлектриков. Более поздние данные имеются в статье Накамура и др. [4].

**) Значения P_s даны в единицах системы СГС. Чтобы получить значение P_s в единицах системы СИ, а именно в Кл/м 2 , надо величину P_s в единицах СГС разделить на 3·10 6 . Чтобы получить P_s в мкКл/см 2 , величину в единицах СГС следует разделить на 3·10 3 .

***) Имеет ли SrTiO_3 сегнетоэлектрическую фазу — вообще не очевидно; возможно, что этот кристалл остается паразелектриком по меньшей мере до 1 °К. Возможно также, что сегнетоэлектрическая фаза образуется в нем при низких температурах под действием электрического поля.

Первая группа сегнетоэлектриков (с упорядочением) включает кристаллы с водородными связями; возникновение в них сегнетоэлектрических свойств связано с движением протонов (ионов водорода). К ним относится дигидрофосфат калия (KH_2PO_4) и изоморфные ему соли (см. работы Буша и Шерера [1], Майера и Бьюркстама [2]. Интересно поведение кристаллов, в которых обычный водород заменен дейтерием:

	KH_2PO_4	KD_2PO_4	KH_2AsO_4	KD_2AsO_4
Точка Кюри T_c	123 °К	213 °К	96 °К	162 °К

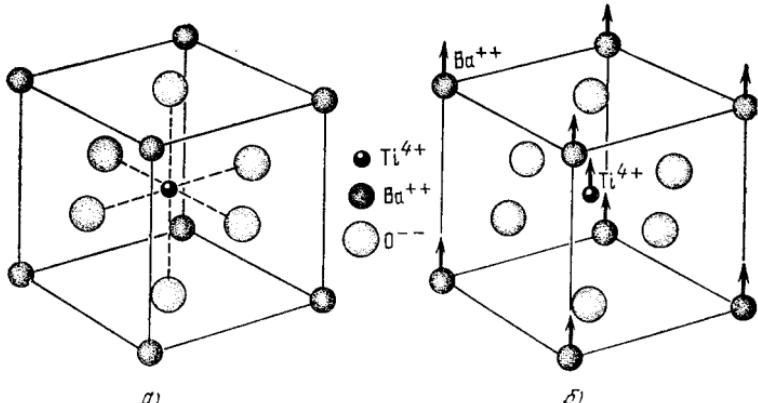


Рис. 14.2. а) Перовскитовая структура титаната бария. Прототипом является структура минерала перовскита (титаната кальция). Структура — кубическая, в вершинах куба — ионы Ba^{2+} , в центрах граней — ионы O^{2-} , ион Ti^{4+} — в центре куба. б) Ниже точки Кюри структура слегка деформируется: ионы Ba^{2+} и Ti^{4+} смещаются относительно ионов O^{2-} , создавая дипольный момент. Возможно, что ионы O^{2-} верхней и нижней граней слегка смещаются вниз.

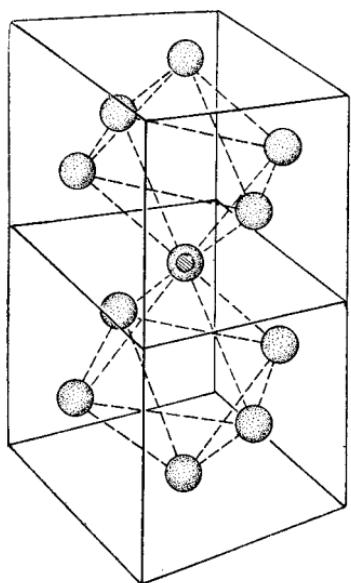


Рис. 14.3. Две соседние кубические ячейки титаната бария, в которых показаны лишь ионы O^{2-} . Эти ионы образуют октаэдры (с ионом Ti^{4+} в центрах) с одной общей вершиной. Локальная симметрия относительно каждого иона O^{2-} не кубическая, следовательно, в расположении ионов O^{2-} , Ti^{4+} , Ba^{2+} нет кубической симметрии относительно иона в центре средней плоскости, помеченного на рисунке заштрихованным кружком.

Видно, что замена обычного водорода Н (протия) тяжелым D (дейтерием) почти удваивает T_c , хотя изменение молекулярного веса соединения составляет менее 2 %. Этот необыкновенно большой изотопный сдвиг считают связанным с квантовыми эффектами¹⁾, в частности с зависимостью де-бройлевской длины волны частицы от ее массы.

¹⁾ См. работу Пиренна [6]. Теория сегнетоэлектрического перехода дана Слэтером [7]; см. также работы Нагамийя [8] и Силсби и др. [9].

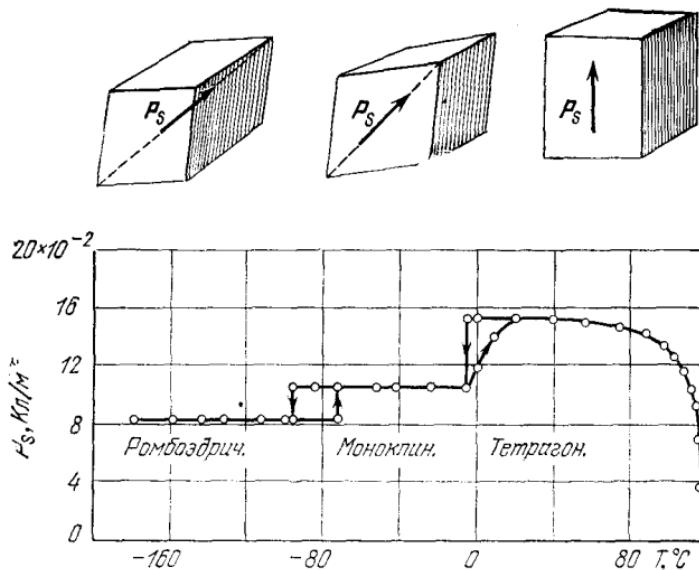


Рис. 14.4. Спонтанная поляризация кристалла титаната бария как функция температуры. Разрывы кривой вблизи 0°C и -80°C сопровождаются небольшими изменениями кристаллической структуры. Направление вектора спонтанной поляризации \mathbf{P}_s совпадает выше 0°C с ребром куба, а ниже 0°C оно параллельно диагонали грани; наконец, ниже -80°C вектор \mathbf{P}_s направлен вдоль пространственной диагонали. (По Мерцу [13].)

Нейтрон-дифракционные данные [10, 11] показывают, что выше точки Кюри протоны в водородных связях распределены симметрично. Ниже этой точки распределение более неоднородно и асимметрично относительно соседних ионов, поскольку один из концов водородной связи для протона более предпочтителен, чем другой.

Вторая группа сегнетоэлектриков (со смещением) включает ионные кристаллы со структурой, близкой к структурам перовскита и ильменита. Простейший кристалл, обнаруживающий сегнетоэлектрические свойства, GeTe, имеет структуру NaCl [12]. В первую очередь мы рассмотрим кристаллы со структурой перовскита (см. рис. 14.2 и 14.3).

Сегнетоэлектричество в ионных кристаллах. Сначала оценим по порядку величины сегнетоэлектрические эффекты в титанате бария. Наблюданное значение поляризации насыщения P_s при комнатной температуре (см. рис. 14.4) равно $8 \cdot 10^4$ СГСЭ-ед. заряда \cdot см $^{-2}$. Объем элементарной ячейки составляет $(4 \cdot 10^{-8})^3 = 64 \cdot 10^{-24}$ см 3 ; следовательно, для дипольного момента p элементарной ячейки имеем:

$$(СГС) \quad p \approx (8 \cdot 10^4 \text{ СГСЭ-ед. заряда} \cdot \text{см}^{-2})(64 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3) \approx 5 \cdot 10^{-18} \text{ СГСЭ-ед. заряда} \cdot \text{см};$$

$$(СИ) \quad p \approx (3 \cdot 10^{-1} \text{ Кл/м}^2) \times (64 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3) \approx 2 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м.}$$

Если в идеальной структуре перовскита положительные ионы (Ba^{2+} и Ti^{4+}) сместились бы¹⁾ относительно отрицательных ионов (O^{2-}) на расстояние $\delta = 0,1 \text{ \AA}$, то возникший в результате дипольный момент элементарной ячейки оказался бы равным $6e\delta \approx 3 \cdot 10^{-18} \text{ СГСЭ-ед. заряда}\cdot\text{см.}$

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ «КАТАСТРОФА»

Объяснение происхождения сегнетоэлектричества возможно на основе двух подходов, которые связаны между собой. Во-первых, мы можем исходить из представлений так называемой поляризационной катастрофы, согласно которым в некоторых критических условиях поляризация становится очень большой. Во-вторых, мы можем пользоваться представлениями теории распространения в кристаллах поперечных оптических фононов при очень низких частотах (Андерсон [15], Кокрен [16], Гинзбург [17]). Взаимосвязь между этими двумя подходами устанавливается соотношением Лиддейна — Сакса — Теллера, которое было приведено выше в гл. 5.

При первом подходе считается, что локальное электрическое поле, обусловленное поляризацией, возрастает быстрее, чем упругие тормозящие силы, действующие на ионы в кристалле, что и приводит к асимметричным смещениям ионов из их равновесных положений. Величины смещений жестко ограничены, конечно, что обусловлено участием тормозящих сил высших порядков. Происхождение сегнетоэлектричества в большинстве кристаллов со структурой перовскита связано именно с тем, что эта структура особенно «склонна» к поляризационной «катастрофе». Расчеты локальных полей, выполненные Слэтером [18] и другими авторами, позволили выяснить физические причины этой «склонности» перовскитовых структур²⁾.

Сначала мы в простейшей форме изложим теорию поляризационной «катастрофы», исходя из того, что локальные поля, действующие на все атомы, одинаковы и, как это было установлено в гл. 13, равны $E + 4\pi P/3$ (СГС) или $E + P/3\varepsilon_0$ (СИ). Эта теория приводит к выводу, что фазовый переход является переходом второго рода³⁾, но физические идеи, на которых она основана, сохраняют силу и для случая переходов первого рода.

¹⁾ Истинная величина смещения точно не известна. В работе Ширане и др. [14] приведены следующие оценки смещений в титанате бария для тетрагональной фазы (относительно четырех центральных ионов O^{2-}): $\delta(\text{Ba}) = 0,09 \text{ \AA}$; $\delta(\text{Ti}) = 0,15 \text{ \AA}$; $\delta(\text{O}_1) = -0,03 \text{ \AA}$. В ниобате лития (LiNbO_3) смещения значительно больше: $\delta(\text{Li}) = 0,9 \text{ \AA}$, $\delta(\text{Nb}) = 0,5 \text{ \AA}$.

²⁾ Заметим, что ионы O^{2-} в структуре перовскита не находятся в кубическом окружении. Локальное поле, действующее на эти ионы, оказывается большим.

³⁾ При фазовых переходах второго рода нет скрытой теплоты. Параметр порядка (в рассматриваемом примере это поляризация) не испытывает разрыва в точке перехода. При фазовых переходах первого рода имеется скрытая теплота, а параметр порядка в точке перехода претерпевает разрыв.

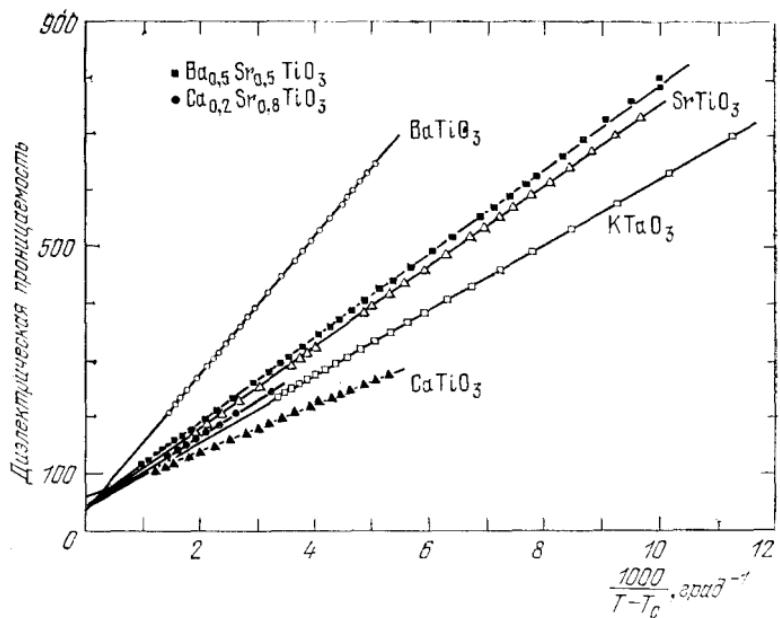


Рис. 14.5. Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрических кристаллов со структурой перовскита как функция $1/(T - T_c)$ в паразелектрическом состоянии (т. е. при $T > T_c$). (По Руппихту и Беллу [19].) График подобной же зависимости от $1/(T - T_0)$ также представил бы интерес.

Соотношение (13.35) для диэлектрической проницаемости можно переписать в следующем виде:

$$(СГС) \quad \epsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \sum N_i \alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum N_i \alpha_i}, \quad (14.2)$$

где α_i — поляризуемость (сумма электронной и ионной) иона типа i , N_i — число ионов типа i в единице объема. Числовые множители, стоящие перед суммами $\sum N_i \alpha_i$, происходят явно из выражения для поля Лоренца: $E + (4\pi/3)P$ (СГС).

Диэлектрическая проницаемость становится бесконечной, отвечая случаю конечной поляризации при внешнем поле, равном нулю, при условии

$$(СГС) \quad \sum N_i \alpha_i = 3/4\pi. \quad (14.3)$$

Это и есть условие, при котором имеет место поляризационная «катастрофа».

Величина ϵ в формуле (14.2) весьма чувствительна к малым отклонениям суммы $\sum N_i \alpha_i$ от критического значения $3/4\pi$. Если мы запишем соотношение

$$(СГС) \quad \frac{4\pi}{3} \sum N_i \alpha_i = 1 - 3s, \quad (14.4)$$

где $s \ll 1$, то для диэлектрической проницаемости в форме (14.2) получим:

$$\epsilon \approx 1/s. \quad (14.5)$$

Предположим, что вблизи критической температуры величина s в (14.4) линейно зависит от температуры:

$$s \approx (T - T_c)/\xi, \quad (14.6)$$

где ξ — константа; тогда выше температуры перехода для диэлектрической проницаемости мы получим закон температурной зависимости в виде

$$\epsilon \approx \xi / (T - T_c). \quad (14.7)$$

Этот закон близок к наблюдаемой на опыте температурной зависимости ϵ в параэлектрическом состоянии, иллюстрируемой графиком на рис. 14.5.

Природа фазового перехода в сегнетоэлектриках¹⁾. Можно построить последовательную термодинамическую теорию поведения сегнетоэлектрических кристаллов, исходя из разложения энергии как функции поляризации P в ряд по степеням P^2 . Предположим, что функция Ландау²⁾ для плотности свободной энергии F (в одномерном случае) формально представлена степенным рядом вида:

$$\hat{F}(P; T, E) = -EP + g_0 + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 + \dots, \quad (14.8a)$$

где коэффициенты g_n могут зависеть от температуры. Этот ряд не будет содержать нечетных степеней P , если неполяризованный кристалл обладает центром симметрии (инвариантен при

¹⁾ Классическим примером фазового перехода первого рода служит переход жидкость — пар при постоянном давлении (кипение воды). Сегнетоэлектрик с фазовым переходом первого рода между сегнетоэлектрическим и параэлектрическим состояниями характеризуется скачкообразным изменением (как на рис. 14.10, а) поляризации насыщения при температуре перехода. Классическим примером фазового перехода второго рода служит переход между ферромагнитным и парамагнитным состояниями (см. гл. 16). Хорошее рассмотрение фазовых переходов второго рода имеется в книге Слэтера [20] и в книге Ландау и Либница [21]. Разложение в степенной ряд типа (14.8a) не всегда возможно. Например, фазовый переход в кристалле KH_2PO_4 по-видимому таков, что теплоемкость при переходе имеет логарифмическую особенность. Такая особенность по классификации фазовых переходов не может быть отнесена ни к первому, ни ко второму роду.

²⁾ В книге Киттеля [22] обсуждается функция Ландау и член $-EP$. Свободная энергия Гельмгольца $F(T, E)$ также рассмотрена в гл. 22 цитированной книги [22]. Возможность существования кристаллов, способных к изменению ориентации поляризации на углы, отличные от 90° , и отвечающая этому случаю возможность появления в разложении функции Ландау членов нечетных степеней относительно P_s , была предметом дискуссии на конференции в Киото [23]. В этой дискуссии участвовали, в частности, Л. А. Шувалов, Аизу и Шмид, отмечая, что описанная ситуация, видимо, реализуется в бордцах.

операции инверсии). Величина поляризации P при тепловом равновесии соответствует минимуму функции F относительно P . Минимум самой величины F определяется свободной энергией Гельмгольца $F(T, E)$. Равновесная поляризация в электрическом поле E имеет место при выполнении условия:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 = -E + g_2 P + g_4 P^3 + g_6 P^5 + \dots \quad (14.8b)$$

В этом разделе мы будем предполагать, что наш образец имеет форму длинного стержня и поле \mathbf{E} направлено вдоль него (\mathbf{E} — внешнее электрическое поле).

Чтобы получить сегнетоэлектрическое состояние, мы должны предположить, что коэффициент g_2 при P^2 в (14.8a) при некоторой температуре T_0 обращается в нуль:

$$g_2 = \gamma(T - T_0), \quad (14.9)$$

где γ считается положительной константой, а T_0 может быть равно (или меньше) температуры перехода. Если коэффициент g_2 мал и положителен, то говорят, что решетка кристалла «мягкая» и близка к неустойчивости. Если коэффициент g_2 отрицателен, это значит, что неполяризованное состояние решетки неустойчиво. Изменение g_2 с температурой можно трактовать, исходя из представления о тепловом расширении и других ангармонических эффектах взаимодействия тепловых колебаний в решетке.

Фазовый переход второго рода. Если коэффициент g_4 положителен, то учет члена с g_6 не дает ничего нового и им можно пренебречь. Поляризация при нулевом внешнем электрическом поле согласно (14.8б) определяется соотношением

$$\gamma(T - T_0)P_s + g_4 P_s^3 = 0, \quad (14.10)$$

которое выполняется при $P_s = 0$ или при

$$P_s^2 = \frac{\gamma}{g_4}(T_0 - T). \quad (14.11)$$

Если $T \geq T_0$, единственным вещественным корнем уравнения (14.10) является $P_s = 0$, поскольку γ и g_4 положительны. Тогда T_0 является точкой Кюри.

Если $T < T_0$, то минимум свободной энергии имеет место при условии

$$|P_s| = \left(\frac{\gamma}{g_4}\right)^{1/2}(T_0 - T)^{1/2} \quad (14.12)$$

(см. рис. 14.6). Фазовый переход является фазовым переходом второго рода, поскольку поляризация (14.12), приближаясь к температуре перехода, обращается в нуль без скачка, непрерывно. На рис. 14.7 даны графики свободной энергии Ландау

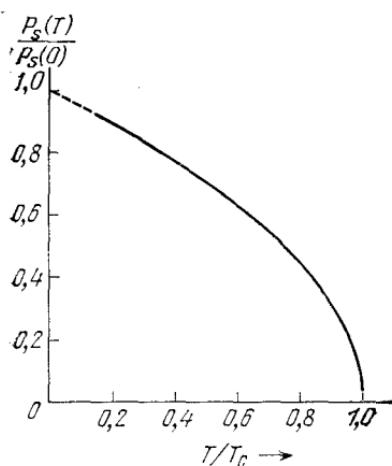


Рис. 14.6. Температурная зависимость спонтанной поляризации при фазовом переходе второго рода. (При низких температурах показанный ход кривой выглядит нереальным, поскольку третий закон термодинамики требует, чтобы $dP_s/dT \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Поэтому вблизи $T = 0$ соотношение (14.9) не может служить хорошим приближением.)

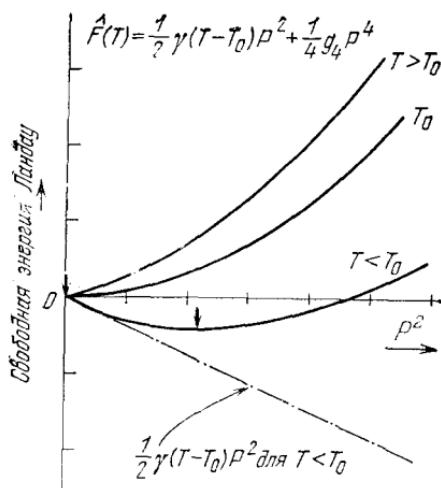


Рис. 14.7. Свободная энергия Ландау, как функция квадрата поляризации, при различных температурах. Когда температура падает ниже T_0 , равновесное значение поляризации постепенно возрастает, что естественно отвечает минимуму свободной энергии. Положение минимума показано жирной стрелкой.

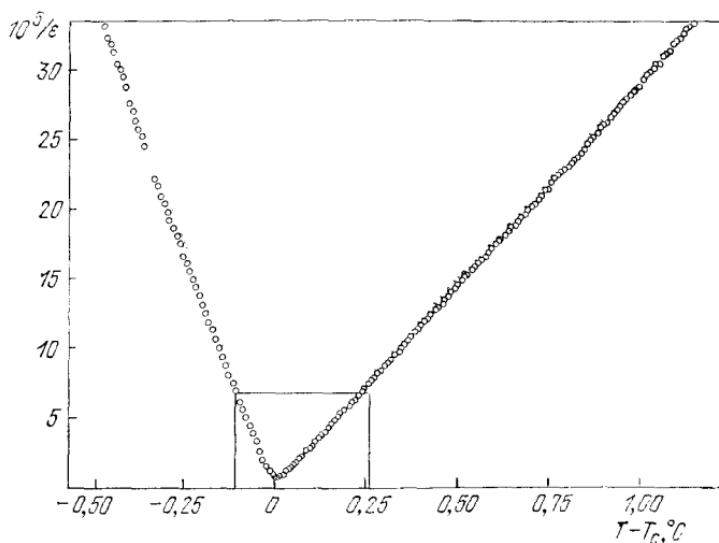


Рис. 14.8. График зависимости обратной диэлектрической проницаемости триглицинсульфата от разности температур $\Delta T = T - T_c$ (T_c — температура перехода, $49,92^\circ\text{C}$). Видно, что эта экспериментально установленная зависимость носит линейный характер в соответствии с предсказаниями теории для фазовых переходов второго рода. Различие наклонов в правом и левом участках также укладывается в теорию. Прямоугольной рамкой выделена область критического поведения триглицинсульфата вблизи точки фазового перехода ($\Delta T = 0$); согласно теории имеем: $1/e = \text{const} \cdot (\Delta T)^y$. (По Гонзало [24].)

как функции P^2 при трех типичных температурах. Переход в кристалле триглицинсульфата (см. рис. 14.8) является примером перехода второго рода; оценка показателя степени у $(T_0 - T)$ из этих данных (см. [24, 25]) при поляризации, отвечающей насыщению, приводит к значению $0,51 \pm 0,05$.

Фазовый переход первого рода. Фазовый переход первого рода имеет место в том случае, когда коэффициент g_4 отрицателен. Теперь надо сохранить коэффициент g_6 и считать его положительным, чтобы F не уходила в отрицательную бесконечность (см. рис. 14.9). Условие равновесия при $E = 0$ получим из (14.8б):

$$\gamma(T - T_0)P_s - |g_4|P_s^3 + g_6P_s^5 = 0; \quad (14.13)$$

отсюда следует, что либо $P_s = 0$, либо

$$\gamma(T - T_0) - |g_4|P_s^2 + g_6P_s^4 = 0. \quad (14.14)$$

При температуре перехода T_c свободные энергии паразелектрической и сегнетоэлектрической фаз будут равны между собой. Иначе говоря, величина F при $P_s = 0$ будет равна величине F в точке минимума, определяемой условием (14.14). На рис. 14.10 показан типичный ход изменения P_s с температурой при фазовом переходе первого рода; видно, что картина совсем иная, чем в случае перехода второго рода (см. рис. 14.6). Фазовый переход в титанате бария (BaTiO_3) — первого рода.

Диэлектрическая проницаемость вычисляется из величины равновесной поляризации при данном значении внешнего электрического поля E , согласно формуле (14.8б). При температурах выше точки Кюри в состоянии равновесия членами порядка P^4 и P^6 можно обычно пренебречь; тогда

$$E = \gamma(T - T_0)P, \quad (14.15)$$

или

$$(\text{СГС}) \quad \epsilon(T > T_c) = 1 + 4\pi \frac{P}{E} = 1 + \frac{4\pi/\gamma}{T - T_0}. \quad (14.16)$$

Полученное соотношение совпадает по форме с (14.7). Результат (14.16) применим независимо от того, первого рода переход или второго, но в случае перехода второго рода мы имеем

Константы сегнетоэлектриков

ТАБЛИЦА 14.2

Кристалл	$C, 10^4 \text{ } ^\circ\text{K}$	$T_c, \text{ } ^\circ\text{K}$	$T_0, \text{ } ^\circ\text{K}$
BaTiO_3	17	381	370
KNbO_3	27	683	623
PbTiO_3	11	763	693
KH_2PO_4	0,3	123	123

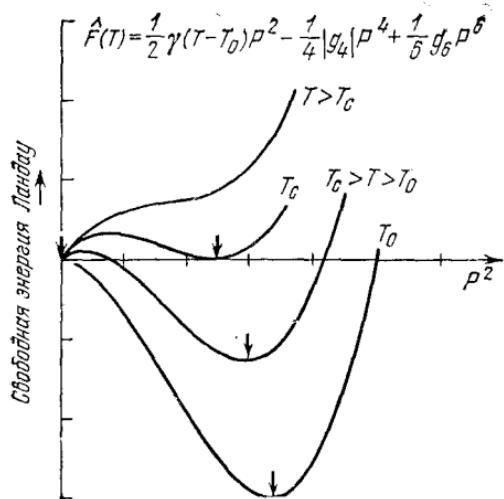


Рис. 14.9. Свободная энергия Ландау как функция квадрата поляризации при различных типичных температурах (случай фазового перехода первого рода). Видно, что при температуре перехода свободная энергия имеет два равных по величине минимальных значения: одно, отвечающее $P = 0$, и другое, отвечающее конечному значению P . При $T < T_c$ абсолютный минимум имеет место при больших P . При переходе T через T_c положение абсолютного минимума изменяется скачком. Положения минимумов показаны стрелками.

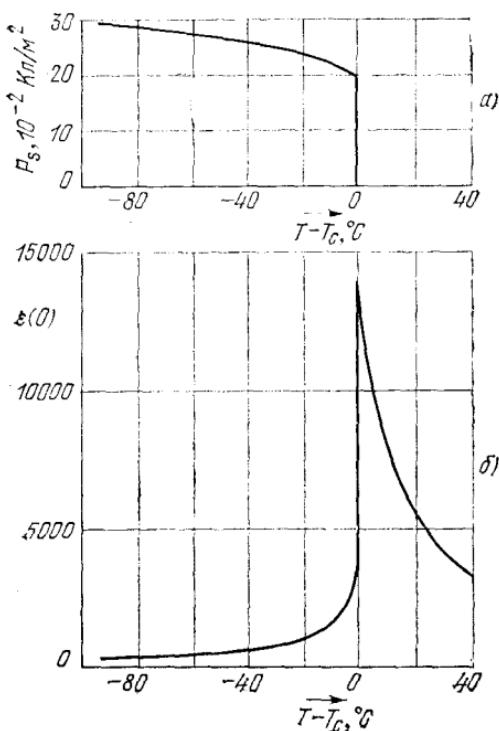


Рис. 14.10. Вычисленные кривые а) для спонтанной поляризации, б) для статической диэлектрической проницаемости как функции температуры. Расчеты велись, исходя из характеристик титаната бария. (По В. Кокрену.)

$T_0 = T_c$; в случае перехода первого рода $T_0 < T_c$. Напомним, что T_0 определяется соотношением (14.9), а T_c — температура, при которой фактически происходит фазовый переход.

Если зависящую от температуры часть (14.16) переписать в виде $C/(T - T_0)$, то экспериментальные данные для C , T_c и T_0 некоторых типичных сегнетоэлектриков можно свести в таблицу в удобном для сопоставления виде (см. табл. 14.2).

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОНЫ

Формула Лиддейна — Сакса — Теллера (см. гл. 5) имеет вид:

$$\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)}. \quad (14.17)$$

Здесь ω_T — частота поперечных оптических фононов при близких к нулю волновых векторах. Отметим, что в случае сегнетоэлектриков существенно следующее обстоятельство: соотношение (14.17) требует, чтобы статическая диэлектрическая проницаемость обращалась в бесконечность, когда частота поперечных оптических фононов приближается к нулю.

Поэтому всякий раз, когда мы наблюдаем очень высокие значения статической диэлектрической проницаемости $\epsilon(0)$, например в области от 100 до 10 000 (или выше), можно ожидать, что ω_T будет иметь очень малые значения.

При $\omega_T = 0$ кристалл становится неустойчивым, так как исчезают эффективные тормозящие силы. Сегнетоэлектрик BaTiO_3 при 24°C имеет очень низкие частоты оптических мод, концентрирующиеся при 12 cm^{-1} (см. [26]); для оптических мод это очень низкая частота.

Если переход в сегнетоэлектрическое состояние является фазовым переходом первого рода, то при переходе мы не обнаружим $\omega_T = 0$ или $\epsilon(0) = \infty$. В этом случае соотношение (14.17) лишь подсказывает, что значение $\epsilon(0)$ нужно экстраполировать в область особенности при температуре T_0 . При обычных фазовых переходах первого рода переход имеет место при температуре T_c , более высокой, чем T_0 . При переходах первого рода частота ω_T никогда не обращается в нуль, а $\epsilon(0)$ никогда не становится бесконечной.

Эксперименты с титанатом стронция. То обстоятельство, что большая диэлектрическая проницаемость обычно связана с низкочастотными оптическими модами, очень хорошо подтверждается в экспериментах с титанатом стронция (SrTiO_3). Диэлектрическая проницаемость (см. рис. 14.11) принимает очень большие значения вблизи 30°K и ниже¹⁾. Нейтрон-дифракцион-

¹⁾ Достоверные сведения о состоянии кристалла ниже 30°K в настоящее время отсутствуют.

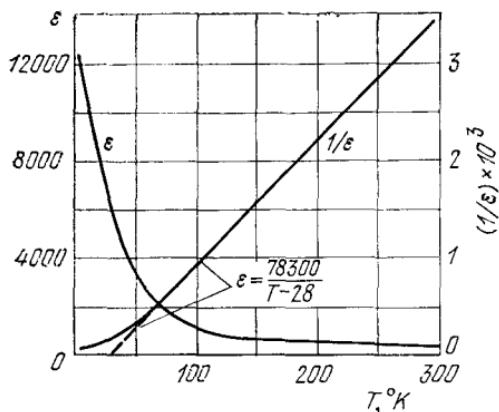


Рис. 14.11. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла титаната стронция SrTiO_3 . (По работе Мицу и Вестфала [28].)

ные эксперименты (см. рис. 14.12) показывают, что имеет место значительное уменьшение частоты наименьших оптических фононов в интервале температур между комнатной и 90°K ¹⁾. Экстраполяция прямой для квадрата частоты фононов как функции температуры (на рис. 14.13) дает пересечение с осью абсцисс вблизи 32°K , что приближенно согласуется с результатом экстраполяции линейного участка пунктирной кривой для обратной диэлектрической проницаемости. Из соотношения (14.17) следует, что если в некотором интервале температур обратная статическая диэлектрическая проницаемость линейно зависит от температуры, $\frac{1}{\epsilon(0)} \sim T - T_0$, то квадрат частоты оптических фононов должен иметь аналогичную температурную зависимость: $\omega_T^2 \sim T - T_0$, при условии, что ω_L не зависит от температуры. Этот результат для ω_T^2 очень хорошо подтверждается графиками на рис. 14.13.

Результаты измерений температурной зависимости ω_T на другом сегнетоэлектрике, SbSI , приведены на рис. 14.14.

Антисегнетоэлектричество. Сегнетоэлектрический тип смещения не является единственным типом нестабильности, который может возникнуть в диэлектрическом кристалле. В кристаллах со структурой перовскита могут возникнуть и другие деформации. Эти деформации, даже если они и не приводят к спонтанной поляризации, могут сопровождаться изменениями диэлектрической проницаемости. Один из классов деформаций называется *антисегнетоэлектрическим*; это случай, когда цепочки соседних ионов смешены в противоположных направлениях, как на рис. 14.15.

Перовскитовые структуры обнаруживают способность ко многим типам деформаций, часто с незначительным различием по

¹⁾ О динамике решетки SrTiO_3 см. работу Каули [27]. Значительное изменение частоты поперечных оптических фононов можно получить при лишь незначительном изменении параметров, которые описывают межатомные силы.

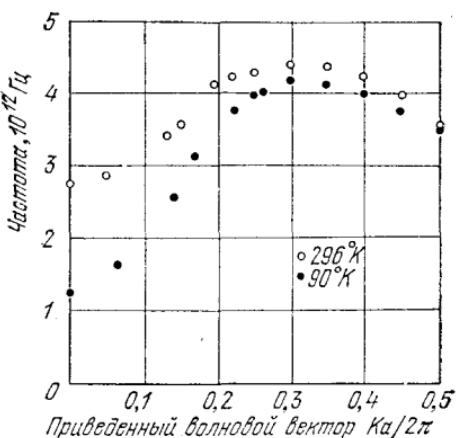


Рис. 14.12. Экспериментальные точки, описывающие ход оптической ветви дисперсионной кривой в области низких частот для титаната стронция. Измерения проводились вдоль оси [100] при 90 °К и при 296 °К. (По Каули [29].)

Рис. 14.13. График температурной зависимости квадрата частоты (правая шкала) поперечных оптических колебаний (при $k = 0$) в кристалле SrTiO₃, полученный в нейтрон-дифракционных экспериментах Каули. Экстраполяция сплошной прямой дает точку Кюри (32 ± 5 °К). Пунктирная линия — график обратной диэлектрической проницаемости (левая шкала), построенная по экспериментальным данным Мицуи и Вестфала.

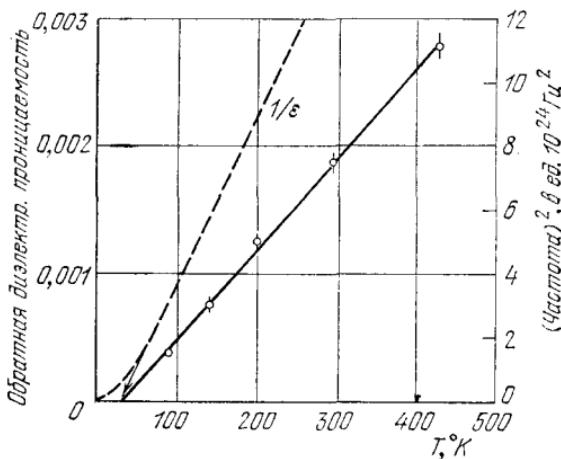
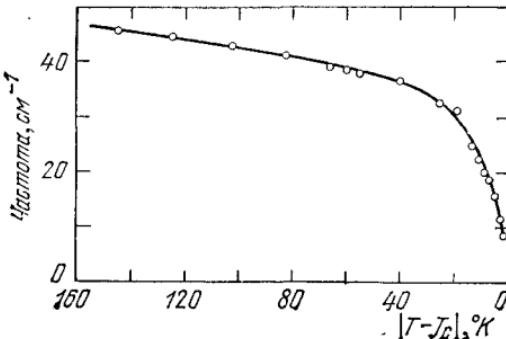


Рис. 14.14. Зависимость частоты оптических фононов в сегнетоэлектрическом кристалле сульфоидида сурьмы SbSI от разности температур $T - T_c$, иллюстрирующая резкое уменьшение этой частоты при приближении температуры к точке Кюри снизу. (Измерения проводились в экспериментах по рамановскому рассеянию; см. работу Перри и Агравала [30].)



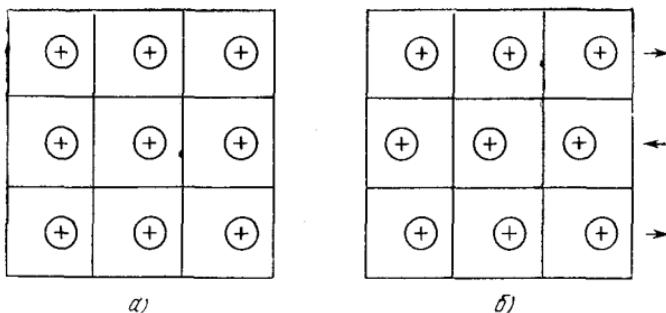


Рис. 14.15. Схема, иллюстрирующая деформации в сегнетоэлектрике (а) и в антисегнетоэлектрике (б). Показано смещение лишь положительных ионов.

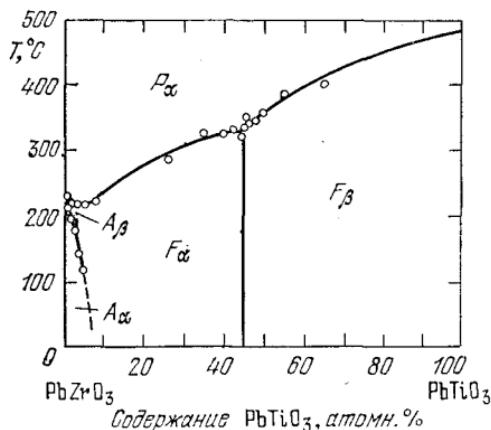


Рис. 14.16. Фазовая диаграмма системы $\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$. Буквами A , F и P обозначены соответственно антисегнетоэлектрическая, сегнетоэлектрическая и параэлектрическая фаза. (По Савагучи [31].)

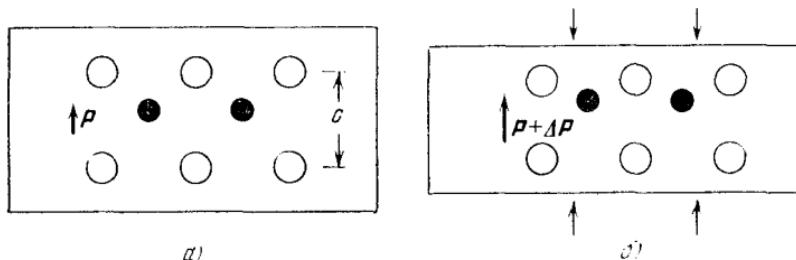


Рис. 14.17. а) Недеформированный сегнетоэлектрический кристалл, б) деформированный сегнетоэлектрический кристалл (сжатие). Воздействие напряжений (деформация) изменяет величину поляризации на ΔP (индуцированная пьезополяризация).

энергии. Например, из фазовой диаграммы смешанной системы двух перовскитовых структур $\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$ видно, что в ней возможны переходы между параэлектрическим, сегнетоэлектрическим и антисегнетоэлектрическим состояниями (см. рис. 14.16).

Упорядоченное антисегнетоэлектрическое состояние системы постоянных электрических дипольных моментов обнаруживает-

Антисегнетоэлектрические кристаллы

Кристалл	Температура перехода в анти-сегнетоэлектрическое состояние, °К	Кристалл	Температура перехода в анти-сегнетоэлектрическое состояние, °К
WO ₃	1010	ND ₄ D ₂ PO ₄	242
NaNbO ₃	793; 911	NH ₄ H ₂ AsO ₄	216
PbZrO ₃	506	ND ₄ D ₂ AsO ₄	304
PbHfO ₃	488	(NH ₄) ₂ H ₃ IO ₆	254
NH ₄ H ₂ PO ₄	148		

ся при низких температурах в солях аммония и галогенидах водорода. Имеются также антисегнетоэлектрические кристаллы другого типа, которые обладают неполярным (или почти неполярным) упорядоченным состоянием (см. табл. 14.3, в которой приведены данные из обзора В. Мерца).

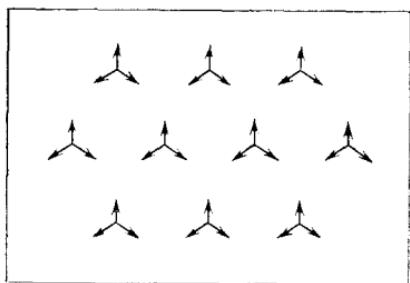
Пьезоэлектричество. Все кристаллы в сегнетоэлектрическом состоянии обнаруживают пьезоэлектрические свойства, а именно: при наложении на кристалл внешних напряжений его электрическая поляризация изменяется (см. рис. 14.17); с другой стороны, если поместить кристалл в электрическое поле E , то в нем возникнет деформация. В упрощенном одномерном случае уравнения пьезоэлектрического эффекта можно записать в следующем виде:

$$(СГС) \quad P = Zd + E\chi, \quad e = Zs + Ed, \quad (14.18)$$

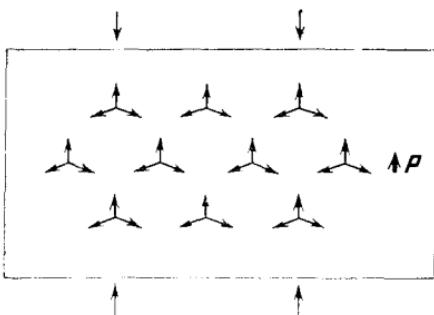
где P — поляризация, Z — напряжение, d — постоянная пьезоэлектрической деформации, E — электрическое поле, χ — диэлектрическая восприимчивость, e — упругая деформация, s — постоянная упругой податливости. Чтобы перейти к системе СИ, нужно в (14.18) χ заменить на $\varepsilon_0\chi$.

Эти уравнения описывают возникновение поляризации при наложении внешних напряжений и возникновение деформаций под действием внешнего электрического поля. Первый (прямой) эффект используется в датчиках деформаций и для регистрации ультразвуковых волн, второй (обратный) эффект используется в генераторах ультразвука.

Многие кристаллы обладают пьезоэлектрическими свойствами, хотя и не являются сегнетоэлектриками. Схема кристаллической структуры, которая может служить примером такого случая, показана на рис. 14.18 (см. также гл. 11 в книге Холдена и Сингера [32]). Типичным примером пьезоэлектрика служит кварц, который не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, тогда как титанат бария — типичный сегнетоэлектрик — обладает пьезоэлектрическими свойствами. Константа d у кварца



а)



б)

Рис. 14.18. а) Кристалл до сжатия имеет ось симметрии третьего порядка. Стрелки показывают направления дипольных моментов. Каждая система из трех стрелок отвечает группе ионов в плоскости; обозначим эту группу через $A_3^+B^{3-}$, причем будем считать, что в центре (в вершине) находится ион B^{3-} . Векторная сумма трех дипольных моментов в каждой вершине равна нулю. б) При сжатии возникает результирующая поляризация в направлении, показанном стрелкой на поле рисунка. При этом векторная сумма дипольных моментов в каждой вершине становится не равной нулю.

порядка 10^{-7} см/(СГСЭ-ед.напряжения), у титаната бария — порядка 10^{-5} см/(СГСЭ-ед.напряжения).

В общем случае константы d образуют тензор, компоненты которого определяются соотношениями

$$d_{ik} = \left(\frac{\partial e_k}{\partial E_i} \right)_z, \quad (14.19)$$

где $i \equiv x, y, z$ и $k \equiv xx, yy, zz, yz, zx, xy$. Чтобы перейти от значений d , выраженных в единицах см/(СГСЭ-ед.напряжения), к значениям в единицах м/В, надо умножить на $3 \cdot 10^4$.

Сегнетоэлектрические домены. Рассмотрим сегнетоэлектрический кристалл (например, титанат бария в тетрагональной фазе), в котором вектор спонтанной поляризации может быть направлен либо параллельно, либо антипараллельно оси c кристалла. Любой сегнетоэлектрический кристалл состоит в общем случае из объемных областей, называемых *доменами*, в каждой из которых электрические дипольные моменты, образующие поляризацию, направлены одинаково, но в соседних доменах векторы поляризации направлены различно. В примере, иллюстрируемом рисунком 14.19, векторы поляризации соседних доменов взаимно противоположны. Суммарная поляризация кристалла будет определяться разностью объемов доменов с противоположными направлениями поляризации. Если эти объемы одинаковы, то кристалл как целое будет казаться неполяризованным, что и покажут измерения электрического заряда на электродах, приложенных к концам кристалла. Полный дипольный момент кристалла может изменяться при смещении стенок (границ) между доменами или при образовании (зарождении) новых доменов.

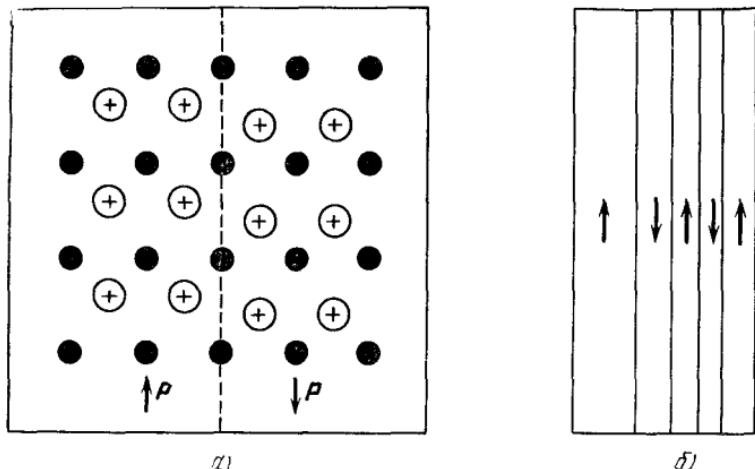


Рис. 14.19. а) Схема атомных смещений по обе стороны доменной границы, разделяющей домены противоположной поляризации в сегнетоэлектрическом кристалле. б) Доменная структура с 180-градусными границами между доменами, т. е. структура с доменами противоположной поляризации.

Серия микрофотографий, приведенных на рис. 14.20, показывает вид поверхности монокристалла титаната бария в электрическом поле, приложенном перпендикулярно к поверхности (совпадающей с плоскостью фотографий) и при этом параллельно тетрагональной оси. Замкнутые кривые, видимые на фотографиях, представляют собой границы между доменами противоположной ориентации; вектор поляризации перпендикулярен к поверхности (к плоскости фотографий). Границы доменов смещаются, а сами домены изменяют свои размеры и форму при

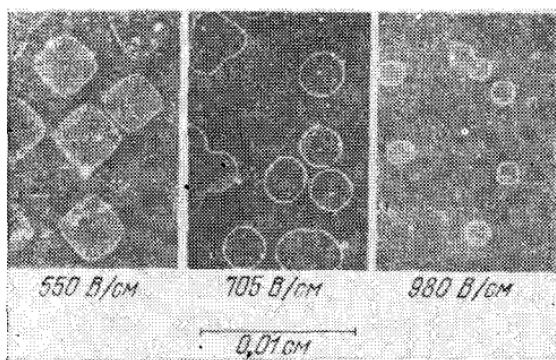


Рис. 14.20. Сегнетоэлектрические домены, наблюдаемые на поверхности (границы) монокристалла титаната бария. Тетрагональная или *c*-ось кристалла перпендикулярна к плоскости грани. Суммарная поляризация кристалла, обусловленная объемной поляризацией доменов, заметно возрастает с ростом напряженности электрического поля от 550 В/см до 980 В/см. Поле приложено вдоль оси *c*. Границы доменов можно сделать видимыми при помощи травления поверхности кристалла слабым раствором кислоты. (Фотография представлена автором Р. Миллером.)

изменении напряженности электрического поля. Например, в титанате бария характерные поперечные размеры доменов 10^{-4} — 10^{-2} см, а толщина границ между доменами может доходить до расстояния в одну постоянную решетки.

Движение доменов в сегнетоэлектриках — не простое явление. Известно (см., например, работы Мерца [33], Ландауэра [34], Миллера и Саважа [35]), что в кристаллах титаната бария в электрическом поле домены с 180-градусными границами¹⁾ смещаются не параллельно самим себе как целое, а движение стенок — результат последовательного зарождения доменов вдоль плоскости исходной стенки за счет тепловых флуктуаций. Скорость зародышеобразования [36] является основным фактором, определяющим движение стенки, — ситуация, совершенно не похожая на то, что мы имеем для ферромагнитных доменов (см. гл. 16).

ЗАДАЧИ

14.1. Критерий сегнетоэлектричества для нейтральных атомов. Рассмотрим систему из двух нейтральных атомов, находящихся на фиксированном расстоянии a . Пусть поляризумость каждого из атомов равна α . Найти соотношение между a и α , при выполнении которого эта система будет сегнетоэлектрической.

Указание: Учесть, что поле диполя наибольшее вдоль оси диполя.

14.2. Поляризация насыщения в точке Кюри. При фазовом переходе первого рода условие равновесия (14.14), если считать, что температура T равна T_c , даст для поляризации насыщения $P_s(T_c)$ одно уравнение. Другое уравнение получится из условия равенства свободных энергий в точке Кюри: $F(P_s, T_c) = F(0, T_c)$.

а) Комбинируя эти два уравнения, показать, что $P_s^2(T_c) = 3 \frac{|g_1|}{4g_6}$.

б) Используя этот результат, показать, что $T_c = T_0 + \frac{3g_1^2}{16\gamma g_6}$.

14.3. Пьезоэлектричество. а) Рассмотрим плоскую пластинку, вырезанную из пьезоэлектрического кристалла, к поверхности которой перпендикулярны направления E и Z , о которых шла речь в связи с (14.18). Найти выражения для эффективных констант упругой податливости, когда поверхности пластиинки электрически закорочены и когда они электрически не соединены.

б) Рассмотреть случай, когда в пластинке распространяется упругая волна на напряжений $e(x, t) = A \cos(kx - \omega t)$. Найти выражение для поляризации $P(x, t)$. Используя уравнение Максвелла $\operatorname{div}(E + 4\pi P) = 0$, найти $E(x, t)$. Это электрическое поле важно знать для определения характера взаимодействия электронов с упругими волнами в пьезоэлектрических полупроводниках. В системе единиц СИ соответствующее уравнение Максвелла имеет вид: $\operatorname{div}(\epsilon_0 E + P) = 0$.

¹⁾ «180-градусные границы» — это границы между доменами, векторы поляризации в которых противоположны.

Диамагнетизм. Формула Ланжевена	515
Диамагнетизм молекул (517).	
Парамагнетизм	517
Формула Ланжевена и закон Кюри	518
Квантовая теория парамагнетизма	519
Ионы редкоземельных элементов (523). Правила Хунда (524). Ионы группы железа (526). Расщепление уровней внутрикристаллическим полем (526). «Замораживание» орбитальных моментов (527). Ядерный парамагнетизм (528).	
Получение низких температур методом адиабатического размагничивания парамагнитных солей	529
Пример (537). Ядерное размагничивание (533).	
Парамагнитная восприимчивость электронов проводимости	534
Резюме	538
Задачи	539
Литература	781

Приложение, относящееся к данной главе:

M. Некоторые важные результаты квантовой теории магнетизма	762
Замечание: Все вопросы, рассматриваемые в этой главе, таковы, что магнитное поле B всегда точно равно внешнему магнитному полю B_a , поэтому в большинстве случаев мы будем писать вместо B_a просто B .	

Настоящая глава является первой из трех глав, посвященных магнетизму. В гл. 16 рассматривается ферромагнетизм и антиферромагнетизм, в гл. 17 — магнитный резонанс.

Магнетизм — существенно квантовомеханическое свойство, так как чисто классическая система в состоянии теплового равновесия не может обладать магнитным моментом даже при наличии внешнего магнитного поля. Это утверждение, известное как теорема Ван Леевен, хотя и не является очевидным, но тем не менее истинно¹⁾; если бы постоянная Планка \hbar обратилась в нуль, то не было бы науки о магнетизме, и это оказалось бы одной из тех «катастроф», которые затронули бы все явления, происходящие во Вселенной.

Происхождение магнитного момента свободного атома связано с тремя главными обстоятельствами:

¹⁾ Эта теорема, установленная мисс Ван Леевен, подробно рассмотрена в книге Ван Флека [1].

- 1) наличие спина, которым обладают все электроны;
- 2) наличие у всех электронов орбитального момента количества движения (углового момента), связанного с их движением вокруг ядра;
- 3) изменение орбитального момента при наложении внешнего магнитного поля.

Мы далее увидим, что первые два обстоятельства приводят к образованию парамагнитной составляющей намагниченности, а третье — к диамагнитной составляющей. В основном состоянии атома водорода ($1s$ -состояние) орбитальный момент равен нулю и магнитный момент атома связан главным образом со спином электрона, который параллелен слабому индуцированному диамагнитному моменту. В состоянии $1s^2$ атома гелия спиновый и орбитальный моменты оба равны нулю и возможен, таким образом, лишь индуцированный момент. У атома с заполненными электронными оболочками спиновый и орбитальный моменты равны нулю; неравенство их нулю обычно связано с незаполненными электронными оболочками.

Намагниченность M определяется как магнитный момент единицы объема. Магнитная восприимчивость χ (на единицу объема) определяется как отношение

$$(\text{СГС}) \quad \chi = \frac{M}{B}, \quad (\text{СИ}) \quad \chi = \frac{\mu_0 M}{B}, \quad (15.1)$$

где B — макроскопическая напряженность магнитного поля. В обеих системах единиц восприимчивость χ — безразмерная величина. Мы будем иногда для удобства вводить восприимчивость, относя величину M/B к единице массы или к молю вещества. В последнем случае ее называют молярной восприимчивостью и обозначают через χ_m . Магнитный момент на 1 грамм иногда обозначают через σ .

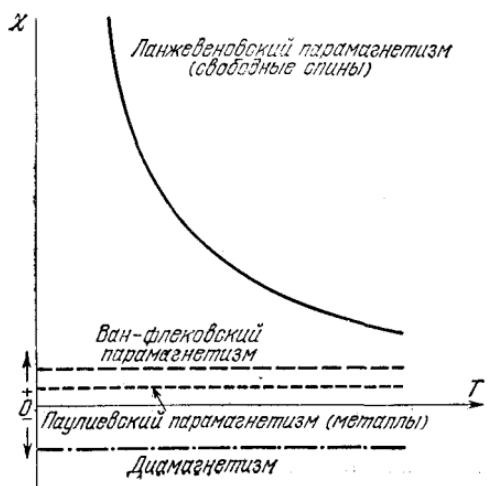


Рис. 15.1. Типичный ход температурной зависимости магнитной восприимчивости диамагнитных и парамагнитных веществ.

Вещества с отрицательной магнитной восприимчивостью называют *диамагнитными*. Вещества с положительной магнитной восприимчивостью называют *парамагнитными* (см. рис. 15.1). Упорядоченные расположения магнитных моментов рассматриваются в гл. 16. Упорядоченные расположения могут быть весьма различными: ферромагнитные, ферримагнитные, антиферромагнитные, геликоидальные (винтовые) и другие, гораздо более сложные. С ядерными магнитными моментами связано явление *ядерного парамагнетизма*. Магнитные моменты ядер по порядку величины в тысячу раз меньше магнитного момента электрона.

ДИАМАГНЕТИЗМ. ФОРМУЛА ЛАНЖЕВЕНА

Явление диамагнетизма связано со стремлением электрических зарядов частично экранировать внутреннюю часть объема тела от действия внешнего магнитного поля. Из теории электромагнитных явлений нам известен закон Ленца, согласно которому при изменении магнитного потока, пронизывающего электрический контур, в контуре возникает индуцированный электрический ток такого направления, что создаваемое им магнитное поле противодействует исходному изменению магнитного потока. В контуре, не обладающем электросопротивлением, например сверхпроводящем контуре или контуре, образуемом электроном, движущимся в атоме по своей орбите, индуцированный ток также сохраняется до тех пор, пока существует поле. Магнитное поле, создаваемое индуцированным током, противоположно внешнему магнитному полю, а магнитный момент, связанный с этим током, и есть диамагнитный момент. Даже в нормальных металлах всегда имеется вклад в магнитный момент от электронов проводимости, и этот диамагнетизм не разрушается столкновениями электронов.

Обычное объяснение явления диамагнетизма атомов и ионов основывается на теореме Лармора¹⁾, которая утверждает, что в магнитном поле B движение электрона вокруг ядра в первом приближении по B происходит так же, как и в отсутствие магнитного поля, но на него дополнительно накладывается общая прецессия с угловой частотой

$$(\text{СГС}) \quad \omega = \frac{eB}{2mc}; \quad (\text{СИ}) \quad \omega = \frac{eB}{2m}. \quad (15.2)$$

Если внешнее поле накладывается плавно, то движение во вращающейся системе координат будет выглядеть точно так же, как и в покоящейся системе до включения поля. Если средний

¹⁾ См., например, книгу Голдстейна [2]. Ларморовская частота равна половине циклотронной частоты для свободных электронов в магнитном поле.

электронный ток вокруг ядра был первоначально равен нулю, то включение магнитного поля приведет к тому, что появится конечный средний ток вокруг ядра. Установившийся ток эквивалентен определенному магнитному моменту, направление которого противоположно направлению внешнего поля.

Ларморова прецессия системы Z электронов эквивалентна электрическому току, выражение для которого (в электромагнитных единицах) имеет вид

(СИ) $I = (\text{Заряд}) \times (\text{Число оборотов в единицу времени}) =$

$$= (-Ze) \left(\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{eB}{2m} \right). \quad (15.3)$$

Магнитный момент μ контура с током равен по определению произведению силы тока на площадь контура. Если контур круговой (с радиусом r), то его площадь равна πr^2 . Тогда для μ имеем:

$$(\text{СИ}) \quad \mu = - \frac{Ze^2 B}{4m} \langle r^2 \rangle; \quad (\text{СГС}) \quad \mu = - \frac{Ze^2 B}{4mc^2} \langle r^2 \rangle, \quad (15.4)$$

где

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle \quad (15.5)$$

— средний квадрат расстояния электронов от некоторой оси, проходящей через ядро параллельно полю. Средний квадрат расстояния электронов от ядра есть

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle. \quad (15.6)$$

Если распределение заряда сферически симметрично, то $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ и

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} \langle r^2 \rangle. \quad (15.7)$$

Из (15.4) и (15.7), полагая, что число атомов на единицу объема равно N , сразу получим диамагнитную восприимчивость (на единицу объема):

$$(\text{СГС}) \quad \chi = \frac{N\mu}{B} = - \frac{NZe^2}{6mc^2} \langle r^2 \rangle; \quad (15.8)$$

$$(\text{СИ}) \quad \chi = \frac{\mu_0 N \mu}{B} = - \frac{\mu_0 N Ze^2}{6cm} \langle r^2 \rangle.$$

Это и есть классический результат Ланжевена. Квантовомеханический вывод выражения для $\chi_{\text{диам}}$ дается в Приложении М.

Задача вычисления диамагнитной восприимчивости изолированного атома сводится к расчету величины $\langle r^2 \rangle$ для распределения электронов в атоме. Сам характер распределения может быть определен из квантовомеханических соображений. Экспериментальные значения для нейтральных атомов легче всего по-

лучить для инертных газов. Типичные экспериментальные значения молярной восприимчивости (в единицах СГС):

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$\chi_M \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$	-1,9	-7,2	-19,4	-28,0	-43,0

В диэлектрических твердых телах диамагнитный вклад ионных остовов приближенно описывается формулой Ланжевена. Определение вклада электронов проводимости гораздо сложнее, в чем легко убедиться из приведенного выше (см. гл. 10) рассмотрения эффекта де Хааза — ван Альфена.

Диамагнетизм молекул. При выводе формулы Лармора неявно предполагается, что направление поля совпадает с осью симметрии системы. Для большинства молекул это условие не выполняется, и поэтому необходимо пользоваться общей теорией Ван Флека.

В случае многоатомных молекул, у которых спиновое квантовое число равно нулю, согласно Приложению М для полной молярной восприимчивости имеем:

$$(\text{СГС}) \quad \chi_M = -\frac{N_0 e^2}{6mc^2} \sum \langle r^2 \rangle + 2N_0 \sum_s \frac{|\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{E_s - E_0}, \quad (15.9)$$

где N_0 — число Авогадро, $\langle s | \mu_z | 0 \rangle$ — матричный элемент z -компоненты орбитального магнитного момента для основного (0) и возбужденного (s) состояний, $E_s - E_0$ — разность энергий этих состояний. Вещество является диамагнитным или парамагнитным в зависимости от того, какой из членов в правой части (15.9) преобладает. О втором члене в (15.9) принято говорить как о ван-флековском парамагнетизме. Для основного состояния молекулы водорода H_2 расчеты Ван Флека и Франка [3] дали следующие результаты:

$$\chi_M = -4,71 \cdot 10^{-6} + 0,51 \cdot 10^{-6} = -4,20 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Экспериментальные значения колеблются в пределах от $-3,9 \cdot 10^{-6}$ до $-4,0 \cdot 10^{-6}$.

ПАРАМАГНЕТИЗМ

Электронный парамагнетизм (положительный вклад в χ) проявляют следующие классы физических объектов:

а) Атомы, молекулы и дефекты решетки, у которых число электронов нечетное; это связано с тем, что в этих случаях полный спин системы не может быть равен нулю. Примерами таких

систем служат: свободные атомы натрия; газообразная окись азота (NO); органические свободные радикалы, такие как трифенилметил, $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; F -центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов.

б) Свободные атомы и ионы с незаполненной внутренней электронной оболочкой: переходные элементы; ионы, изоэлектронные с переходными элементами; редкоземельные металлы и актиниды. Примерами могут служить Mn^{2+} , Gd^{3+} , U^{4+} . Многие из этих ионов обнаруживают парамагнетизм и при объединении в твердом теле, но не всегда.

в) Некоторые соединения с четным числом электронов, включая молекулы кислорода и органические бирадикалы.

г) Металлы.

Мы рассмотрим ниже только классы (б) и (г).

ФОРМУЛА ЛАНЖЕВЕНА И ЗАКОН КЮРИ

Рассмотрим среду, содержащую N атомов в единице объема. Пусть каждый атом имеет магнитный момент μ . Намагченность среды возникает в результате ориентирования магнитных моментов под действием внешнего магнитного поля; ориентирующему действию поля препятствует лишь тепловое движение. Энергия U взаимодействия момента μ с внешним магнитным полем \mathbf{B} описывается скалярным произведением:

$$U = -\mu \cdot \mathbf{B}. \quad (15.10)$$

Намагченность при тепловом равновесии вычисляется точно тем же путем, каким мы шли, переходя от (13.46) к (13.49) при выводе формулы Дебая для ориентационной поляризуемости, только надо электрический дипольный момент \mathbf{P} заменить магнитным μ , а электрическое поле \mathbf{E} — магнитным \mathbf{B} . Тогда для намагченности мы получим формулу Ланжевена:

$$M = N\mu L(x), \quad (15.11)$$

где $x \equiv \mu B / k_B T$, а $L(x)$ — функция Ланжевена:

$$L(x) \equiv \operatorname{cth} x - \frac{1}{x}. \quad (15.12)$$

Когда $x \ll 1$, то согласно (13.50) $L(x) \approx x/3$, и, следовательно, для намагченности имеем:

$$M \approx \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B, \quad (15.13)$$

где C — постоянная Кюри:

$$C \equiv N\mu^2 / 3k_B. \quad (15.14)$$

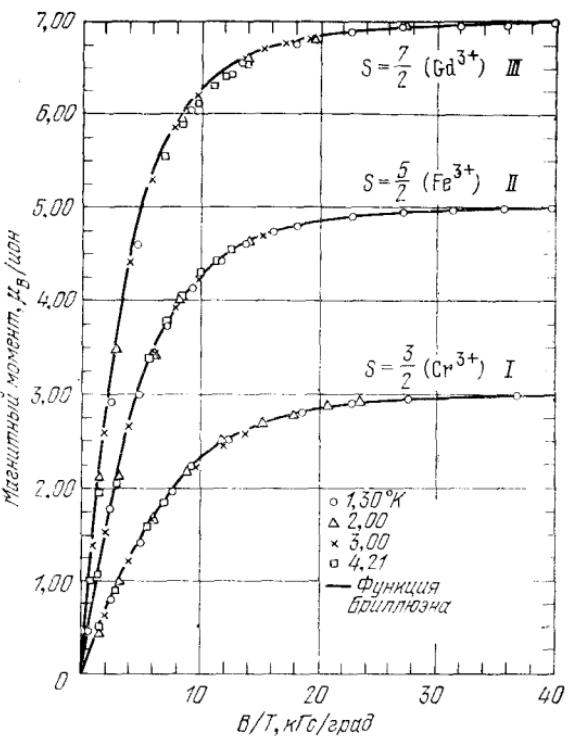


Рис. 15.2. Графики магнитного момента как функции отношения B/T для сферических образцов; I — хромо-калиевые квасцы, II — железо-аммониевые квасцы, III — сульфат гадолиния (октагидрат). Намагниченность, составляющая 99,5% от насыщения, достигается при 1,3°К в поле 50 кГс. (Из работы Генри [5].)

Результат (15.13) известен под названием закона Кюри и справедлив лишь в предельном случае $\mu B \ll k_B T$. Для электрона

$$\mu = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/Гс} = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/tesla.}$$

При комнатной температуре в поле напряженностью 10^4 Гс мы имеем $\mu B / k_B T \approx 2 \cdot 10^{-3}$; следовательно, при этих условиях мы уверенно можем приближенно заменить функцию Ланже-вена величиной $\mu B / 3k_B T$. При низких температурах наблюдаются эффекты насыщения, как это можно видеть на рис. 15.2.

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ПАРАМАГНЕТИЗМА

Магнитный момент атома или иона в свободном пространстве выражается формулой

$$\boxed{\mu = \gamma \hbar J = -g \mu_B J}, \quad (15.15)$$

где полный момент количества движения $\hbar J$ есть сумма орбитального $\hbar L$ и спинового $\hbar S$ моментов количества движения. Постоянная γ есть отношение магнитного момента к механическому (т. е. к моменту количества движения). Поэтому величину γ

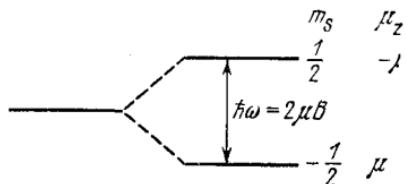


Рис. 15.3. Схема расщепления энергетических уровней для одного электрона с учетом лишь спинового момента количества движения. Магнитное поле B приложено в направлении, совпадающем с положительной осью z . Для электрона направление магнитного момента μ противоположно направлению спина S , поэтому $\mu = -g\mu_B S$. В низкоэнергетическом состоянии магнитный момент параллелен магнитному полю.

называют *магнетомеханическим отношением* (или *гиромагнитным отношением*).

Для систем электронов величина g определяется через соотношение (15.15):

$$g\mu_B \equiv -\gamma\hbar. \quad (15.15a)$$

Величину g называют *g-фактором*, или *фактором спектроскопического расщепления*. Он представляет собой отношение магнитного момента системы, выраженного в магнетонах Бора μ_B , к моменту количества движения системы, выраженному в единицах \hbar . Для электронного спина $g = 2,0023$; обычно полагают $g = 2,00$. Для свободного атома, обладающего орбитальным моментом количества движения, для g -фактора имеем формулу Ландé¹⁾:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (15.16)$$

Магнетон Бора μ_B выражается формулой

$$(СГС) \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}; \quad (СИ) \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}.$$

Магнетон Бора по величине весьма близок к спиновому магнитному моменту свободного электрона.

Энергетические уровни системы в магнитном поле описываются соотношением

$$E = m_J g \mu_B B, \quad (15.17)$$

где m_J — азимутальное квантовое число, принимающее значения $J, J-1, \dots, -J$. Для свободного спина (орбитального момента нет) имеем $m_J = \pm 1/2$ и $g = 2$, и

$$E = \pm \mu_B B. \quad (15.18)$$

Это расщепление показано на рис. 15.3.

¹⁾ Вывод формулы Ландé имеется, например, в гл. VI книги Борна [4].

Если система имеет только два энергетических уровня, то для их равновесных относительных населенностей имеем (полагая $\tau \equiv k_B T$):

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(\mu B/\tau)}{\exp(\mu B/\tau) + \exp(-\mu B/\tau)}, \quad (15.19)$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{\exp(-\mu B/\tau)}{\exp(\mu B/\tau) + \exp(-\mu B/\tau)},$$

где N_1, N_2 — населенности верхнего и нижнего уровней, $N = N_1 + N_2$ — полное число частиц в системе. Зависимость относительных населенностей уровней 1 и 2 от величины $\mu B/k_B T$ показана на рис. 15.4.

Проекция суммарного магнитного момента частиц, находящихся в верхнем состоянии, на направление магнитного поля равна $-\mu$, а частиц в нижнем состоянии — соответственно μ . Результирующая намагниченность всех N атомов (в единице объема), следовательно, равна

$$M = (N_1 - N_2) \mu = N \mu \cdot \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = N \mu \operatorname{th} x, \quad (15.20)$$

где $x \equiv \mu B/k_B T$. Заметим, что функция L в формуле (15.11) не совпадает с полученной нами в (15.20), где стоит th , что является следствием различия между случаем непрерывного изменения ориентации моментов и случаем квантованных (дискретных) ориентаций. Разложения функции в ряд при слабых полях также различны. Действительно, при $x \ll 1$ имеем: $\operatorname{th} x \approx x$, и для намагниченности получим:

$$M \approx N \mu (\mu B/k_B T), \quad (15.21)$$

т. е. зависимость имеет вид закона Кюри. На рис. 15.5а приведены результаты для парамагнитных ионов в соли гадолиния, а на рис. 15.5б — для ядер He^3 в твердом He^3 .

В магнитном поле атом с моментом количества движения, описываемым квантовым числом J , имеет $2J + 1$ эквидистантных

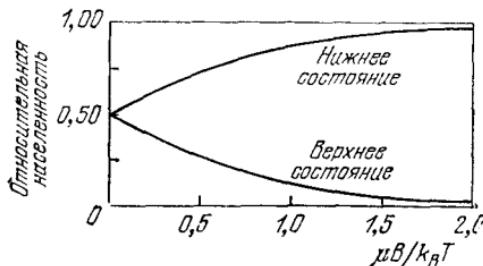


Рис. 15.4. Населенности верхнего и нижнего уровней двухуровневой системы в состоянии теплового равновесия при температуре T в магнитном поле B . Величина магнитного момента пропорциональна разности ординат кривых.

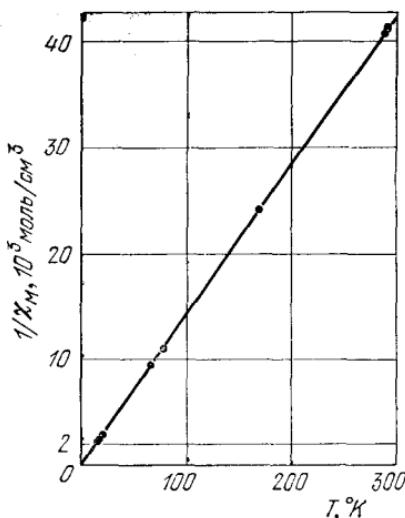


Рис. 15.5а. Температурная зависимость обратной восприимчивости $1/\chi$ для соли гадолиния $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$. График имеет вид прямой, т. е. отвечает закону Кюри. (Из работы Джексона и Камерлинг-Оппенса [6].)

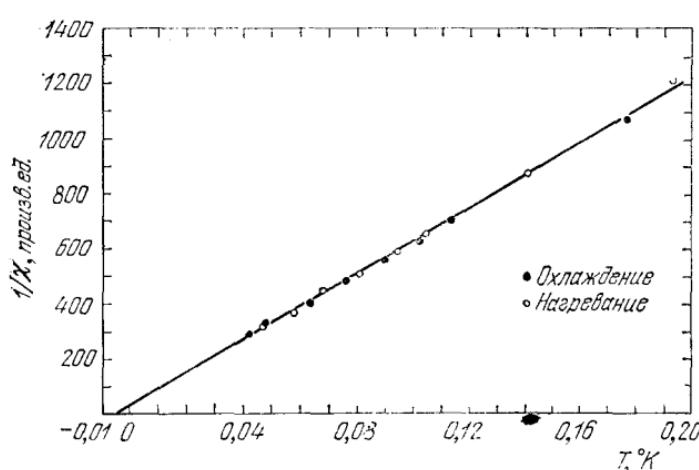


Рис. 15.5б. Температурная зависимость обратной восприимчивости $1/\chi$ для твердого He^3 (молярный объем равен $23,6 \text{ см}^3/\text{моль}$). Магнитная восприимчивость обусловлена ядрами He^3 . (Из работы Пайпса и Фербенкса [7].)

энергетических уровня. Для намагниченности в этом случае имеем:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x), \quad x \equiv gJ\mu_B B/k_B T, \quad (15.22)$$

где B_J — функция Бриллюэна, определяемая выражением:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J}. \quad (15.23)$$

Формула (15.20) является частным случаем формулы (15.22) при $J = 1/2$. При $x \ll 1$

$$\operatorname{cth} x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots, \quad (15.24)$$

и для восприимчивости M/B из (15.23) и (15.24) таким образом получим:

$$\frac{M}{B} \approx \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{Nr' \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (15.25)$$

Здесь r — эффективное число магнетонов Бора, определяемое выражением:

$$r \equiv g [J(J+1)]^{1/2}. \quad (15.26)$$

Ионы редкоземельных элементов. Ионы редкоземельных элементов весьма близки по своим химическим свойствам; химическое разделение этих элементов и получение их в сколько-нибудь чистом виде было достигнуто лишь много времени спустя после их открытия. Их магнитные свойства поразительны: с одной стороны, ионы изменяются закономерно; с другой стороны, в их свойствах есть сложности (по-видимому, объяснимые). Химические свойства трехвалентных ионов сходны, поскольку их внешние электронные оболочки идентичны — имеют конфигурацию $5s^2 5p^6$, подобную той, которую имеет нейтральный атом ксенона. В лантане, после которого как раз и начинаются элементы группы редких земель, оболочка $4f$ пуста; у церия в $4f$ -оболочке имеется один электрон; далее число $4f$ -электронов последовательно возрастает у каждого следующего элемента группы вплоть до иттербия, имеющего в $4f$ -оболочке 13 электронов, и лютения с 14 электронами в заполненной $4f$ -оболочке (см. табл. 15.1).

Радиусы трехвалентных ионов по мере перехода от одного элемента группы к другому плавно сокращаются от 1,11 Å у церия до 0,94 Å у иттербия. Это и есть знаменитое «лантаноидное сжатие».

Отличие магнитных свойств данного иона группы от другого обусловлено числом $4f$ -электронов и, таким образом, скрыто в особенностях внутренней электронной оболочки, радиус которой порядка лишь 0,3 Å. Даже в металлическом состоянии $4f$ -оболочка сохраняет свою целостность и свои атомные свойства! Ни одна иная группа элементов периодической системы не является столь интересной.

Приведенное выше рассмотрение относилось к атомам, имеющим основное состояние, вырожденное с кратностью $2J+1$, а вырождение снималось магнитным полем. При этом мы пре-небрегали влиянием всех более высоких уровней энергии системы. Эти предположения, по-видимому, выполняются для ионов многих редкоземельных элементов (см. табл. 15.1). Приведенные в этой таблице вычисленные значения r (эффективного числа магнетонов Бора) получены для значений g , определяемых формулой Ланде (15.16), и для основного состояния, предсказываемого теорией спектральных термов Хунда.

ТАБЛИЦА 15.1

Эффективное число магнетонов Бора p для трехвалентных ионов группы лантаноидов

(при температуре, близкой к комнатной)

Ион	Конфи- гурация	Основ- ной уро- вень	p (вы- числ.)	p (эксп.)	Ион	Конфи- гурация	Основ- ной уро- вень	p (вы- числ.)	p (эксп.)
Ce ³⁺	$4f^1 5s^2 p^6$	$^2F_{5/2}$	2,54	2,4	Tb ³⁺	$4f^8 5s^2 p^6$	7F_6	9,72	9,5
Pr ³⁺	$4f^2 5s^2 p^6$	3H_4	3,58	3,5	Dy ³⁺	$4f^9 5s^2 p^6$	$^6H_{15/2}$	10,63	10,6
Nd ³⁺	$4f^3 5s^2 p^6$	$^4I_{9/2}$	3,62	3,5	Ho ³⁺	$4f^{10} 5s^2 p^6$	5I_8	10,60	10,4
Pm ³⁺	$4f^4 5s^2 p^6$	5I_4	2,68	—	Er ³⁺	$4f^{11} 5s^2 p^6$	$^4I_{15/2}$	9,59	9,5
Sm ³⁺	$4f^5 5s^2 p^6$	$^6H_{5/2}$	0,84	1,5	Tm ³⁺	$4f^{12} 5s^2 p^6$	3H_6	7,57	7,3
Eu ³⁺	$4f^6 5s^2 p^6$	7F_0	0	3,4	Yb ³⁺	$4f^{13} 5s^2 p^6$	$^2F_{7/2}$	4,54	4,5
Gd ³⁺	$4f^7 5s^2 p^6$	$^8S_{7/2}$	7,94	8,0					

Для вычисления p использовалась формула $p = g \{J(J+1)\}^{1/2}$. Экспериментальные значения округлены.

Расхождение между экспериментальными значениями p и вычисленными на основе указанных предположений особенно заметно для ионов Eu³⁺ и Sm³⁺. Для этих ионов необходимо учитывать влияние высших уровней мультиплета ($L \rightarrow S^1$), поскольку энергетические расстояния между последовательными уровнями мультиплета невелики по сравнению с $k_B T$ при комнатной температуре.

Полное выражение для восприимчивости может оказаться весьма сложным, если учитывать высшие энергетические уровни. В Приложении М мы все же обсудим два предельных случая, когда расщепление много меньше или много больше, чем $k_B T$. Уровни, энергии которых относительно основного состояния много больше $k_B T$, могут давать вклад в ван-Флековскую восприимчивость [см. формулу (15.9)], не зависящую от температуры в соответствующей области температур.

Правила Хунда. Правила Хунда в применении к электронам данной электронной оболочки определяют характер заполнения электронами энергетических уровней и утверждают, что для основного состояния должны выполняться следующие требования:

1. Максимальное значение полного спина S должно согласовываться с принципом Паули.

¹⁾ Мультиплет есть система уровней различных J , образующаяся при данных L и S . Уровни мультиплета расщепляются при наличии спин-орбитального взаимодействия.

2. Максимальное значение орбитального момента количества движения L (орбитального углового момента) согласуется со значением S .

3. Значение полного момента количества движения J (полного углового момента) равно $|L - S|$, если оболочка заполнена электронами менее чем наполовину, и $L + S$, если оболочка заполнена электронами более чем наполовину. (Когда в оболочке заполнена ровно половина мест, применение первого правила приводит к $L = 0$ и, следовательно, к равенству $J = S$.)

В основе первого правила Хунда лежит принцип Паули и кулоновское отталкивание между электронами. Принцип Паули не допускает, чтобы в одном и том же месте в данный момент времени оказались два электрона с одинаковыми направлениями спинов. Таким образом, электроны с одним и тем же направлением спина разделены в пространстве, и при этом разделены значительно по сравнению с электронами противоположных направлений спина. Вследствие кулоновского взаимодействия энергия электронов с одинаковыми направлениями спина понижается; точнее говоря, средняя потенциальная энергия (будучи положительной) для параллельных спинов меньше, чем для антипараллельных.

Хорошим примером может служить ион Mn^{2+} . У этого иона в $3d$ -оболочке имеется пять электронов, следовательно, она заполнена наполовину. Спины этих электронов все могут быть параллельными (однонаправленными), если электроны занимают различные состояния, т. е. если имеется точно пять различных разрешенных состояний, характеризующихся орбитальными квантовыми числами $m_L = 2, 1, 0, -1, -2$. Каждое из этих состояний может быть занято одним электроном. В этом случае надо ожидать, что полный спин $S = 5/2$, а поскольку $\sum m_L = 0$, то единственное возможное значение для L — это значение $L = 0$, что и наблюдается на опыте.

Второе правило Хунда дает наилучший подход для модельных расчетов. Например, Полинг и Уилсон проводят в своей книге [8] расчет спектральных термов, связанных с конфигурацией p^2 . Третье правило Хунда есть следствие знака спин-орбитального взаимодействия. Для отдельного электрона энергия является наименьшей, когда его спин антипараллелен направлению орбитального момента количества движения. Однако пары с квантовыми числами m_L, m_S , отвечающие наименьшей энергии, по мере заполнения оболочки электронами постепенно исчерпываются; согласно принципу Паули, когда оболочка заполнена более чем наполовину, состояние наименьшей энергии с необходимостью имеет спиновый момент, антипараллельный орбитальному.

Рассмотрим два примера применения правил Хунда.

Ион Ce^{3+} имеет один f -электрон; для f -электрона $l = 3, s = 1/2$. Поскольку f -оболочка в данном случае заполнена

значительно менее, чем наполовину, значение J , согласно описанному правилу, равно $|L - S| = L - \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$.

Ион Pr^{3+} имеет два f -электрона; одно из правил подсказывает нам, что в этом случае спины следуют складывать (они параллельны), и поэтому $S = 1$. Оба f -электрона не могут иметь $m_l = 3$, поскольку в этом случае мы придем в противоречие с принципом Паули, и, следовательно, максимальное значение L , совместимое с принципом Паули, равно не 6, а 5. Тогда для J имеем: $|L - S| = 5 - 1 = 4$.

Ионы группы железа. В табл. 15.2 приведены экспериментальные значения эффективного числа магнетонов Бора для солей переходных элементов группы железа. Эти значения плохо согласуются со значениями, предсказываемыми формулой (15.26). Однако они часто оказываются в хорошем соответствии со значениями, предсказываемыми формулой $p = 2[S(S + 1)]^{1/2}$, отвечающей случаю, когда орбитальный момент как бы вовсе отсутствует. Именно об этой ситуации идет речь, когда говорят о «замораживании» орбитальных моментов.

Расщепление уровней внутрикристаллическим полем. Различие в поведении солей элементов группы редкоземельных элементов и группы железа связано в основном с тем, что $4f$ -оболочка, обуславливающая парамагнетизм ионов редкоземельных элементов, лежит глубоко внутри электронного облака иона, под $5s$ - и $5p$ -оболочками, тогда как в группе железа $3d$ -оболочка, обуславливающая парамагнетизм ионов этой группы, является практически внешней. Электроны $3d$ -оболочки испытывают

ТАБЛИЦА 15.2

Эффективное число магнетонов Бора для ионов группы железа

Ион	Конфи- гурация	Основной уровень	p (вычисл.) = $= g [J(J + 1)]^{1/2}$	p (вычисл.) = $= 2[S(S + 1)]^{1/2}$	p (эксп.)
$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	$3d^1$	$^2D_{5/2}$	1,55	1,73	1,8
V^{3+}	$3d^2$	3F_2	1,63	2,83	2,8
$\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}$	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	0,77	3,87	3,8
$\text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$	$3d^4$	5D_0	0	4,90	4,9
$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe^{2+}	$3d^6$	5D_4	6,70	4,90	5,4
Co^{2+}	$3d^7$	$^4F_{7/2}$	6,63	3,87	4,8
Ni^{2+}	$3d^8$	3F_4	5,59	2,83	3,2
Cu^{2+}	$3d^9$	$^2D_{5/2}$	3,55	1,73	1,9

Для p (эксп.) приведены наиболее характерные значения.

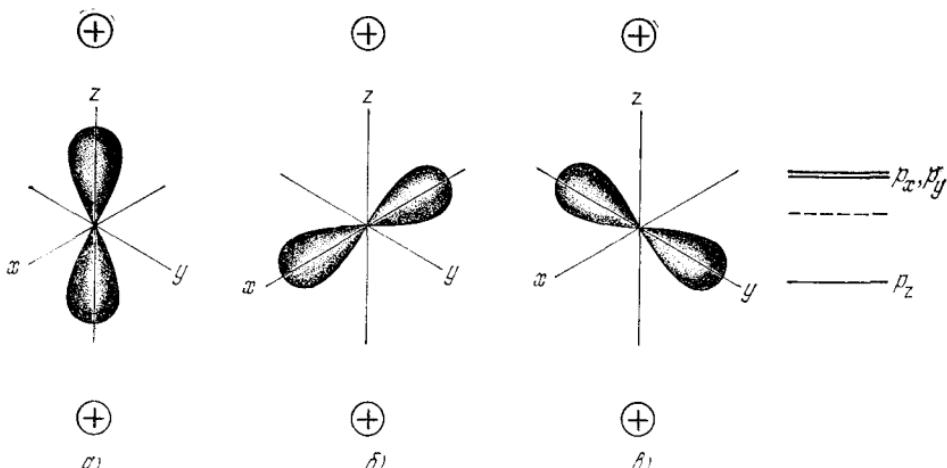


Рис. 15.6. Пусть атом с орбитальным моментом $L = 1$ находится в одноосном внутрикристаллическом поле, создаваемом двумя положительными ионами, расположенными на оси z . В свободном атоме состояния $m_L = \pm 1, 0$ имеют одинаковую энергию, т. е. вырождены. В кристалле атом, если его электронные облака вытянуты по направлению к положительному ионам (как на схеме a), имеет энергию меньшую, чем в случае, когда электронные облака вытянуты вдоль оси x (как на схеме b) или вдоль оси y (как на схеме c), т. е. их оси ориентированы перпендикулярно к оси z . Волновые функции, которые описывают эти распределения электронной плотности, имеют вид $zf(r)$, $xf(r)$, $yz(r)$; их называют соответственно p_z , p_x и p_y -орбиталями. В аксиально-симметричном поле, как легко заметить, p_x - и p_y -орбитали являются вырожденными. Энергетические уровни атома в электрическом поле условно показаны на схеме g ; пунктирной линией показан уровень свободного атома. Если электрическое поле не обладает аксиальной симметрией, то все три состояния будут иметь различные энергии.

сильное воздействие электрического поля, создаваемого соседними ионами. Это неоднородное электрическое поле называется *внутрикристаллическим полем*.

Взаимодействие парамагнитных ионов с внутрикристаллическим полем имеет следствием два существенных эффекта: 1) связь векторов \mathbf{L} и \mathbf{S} в значительной мере разрушается, и поэтому состояния уже нельзя классифицировать с помощью соответствующих значений J ; 2) $2L + 1$ подуровней, отвечавших данному L и вырожденных в свободном атоме, теперь могут испытывать расщепление во внутрикристаллическом поле (см. рис. 15.6). Это расщепление уменьшает вклад в магнитный момент, обусловленный орбитальным движением.

«Замораживание» орбитальных моментов. В электрическом поле, создаваемом фиксированным точечным зарядом, например ядром, плоскость классической орбиты фиксирована в пространстве и поэтому все компоненты орбитального момента количества движения L_x , L_y , L_z — постоянные величины. В квантовой теории только одна из этих компонент (обычно берут L_z)

и квадрат полного орбитального момента (L^2) остаются постоянными в центральном поле. В том случае, если поле не центральное, плоскость орбиты будет перемещаться; компоненты момента количества движения уже не будут оставаться постоянными и могут в среднем обращаться в нуль. Как детально показано в Приложении M, в кристалле компонента L_z не будет оставаться постоянной движения, хотя величину L^2 в хорошем приближении можно продолжать считать постоянной. Когда компонента L_z в среднем близка к нулю, говорят о *замораживании* орбитального момента количества движения.

Магнитный момент любого квантового состояния определяется как среднее значение оператора магнитного момента, т. е. оператора $\mu_B(L + 2S)$. В магнитном поле, направленном по оси z , вклад орбитального движения в магнитный момент пропорционален квантовому среднему значению величины L_z , и если «заморожен» механический момент, то «заморожен» и магнитный.

Если учесть спин-орбитальное взаимодействие и рассматривать связанную с ним энергию как дополнительное возмущение в системе, то спиновый момент может «потянуть за собой» часть орбитального момента (того же направления). Если при этом еще и взаимодействие такого знака, что благоприятствует параллельной ориентации спинового и орбитального моментов, то полный магнитный момент окажется больше, чем чисто спиновый магнитный момент, и величина g будет больше 2. Экспериментальные результаты подтверждают следствия, вытекающие из предположений о том или ином знаке спин-орбитального взаимодействия, а именно, оказывается, что $g > 2$, когда 3d-оболочка заполнена более чем наполовину, $g = 2$, когда 3d-оболочка заполнена точно наполовину, и $g < 2$, когда 3d-оболочка заполнена менее чем наполовину.

Ядерный парамагнетизм. Магнитные моменты ядер значительно меньше, чем магнитный момент электрона; количественно это соотношение описывается фактором, по порядку величины равным отношению масс: $m/M_p \sim 10^{-3}$, где m — масса электрона, а M_p — масса протона. Согласно формуле (15.14) парамагнитная восприимчивость системы ядер будет в $\sim 10^6$ раз меньше, чем восприимчивость системы из того же числа частиц, обладающих электронным парамагнетизмом. Магнитная восприимчивость твердого водорода, который является диамагнетиком, если рассматривать лишь его электронную подсистему, обладает ядерным (в данном случае протонным) парамагнетизмом. Это подтвердили измерения при очень низких температурах, проведенные Лазаревым и Шубниковым [9] (см. также работу Эванса [10]). Ядерный магнетизм рассматривается в гл. 17.

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР МЕТОДОМ АДИАБАТИЧЕСКОГО РАЗМАГНИЧИВАНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ СОЛЕЙ

Первым методом достижения температур ниже 1°К был метод адиабатического размагничивания¹⁾). Этот метод дает возможность понизить температуру до 10⁻³°К и даже ниже. В основе метода лежит тот факт, что при фиксированной температуре энтропия системы магнитных моментов уменьшается при помещении системы в магнитное поле. (Энтропия есть мера упорядочения в любой системе: чем меньше степень упорядочения в системе, тем больше ее энтропия.) В магнитном поле моменты будут частично выстраиваться вдоль направления поля (упорядочиваться) и, следовательно, энтропия уменьшится, т. е. энтропию такой системы можно понизить включением поля. Энтропия будет уменьшаться также при понижении температуры, поскольку снижается разупорядочивающее действие теплового движения и доля параллельных моментов будет больше.

Если затем выключить магнитное поле, приняв меры к тому, чтобы энтропия спиновой системы не изменилась, то степень упорядочения в спиновой системе будет соответствовать температуре более низкой, чем при той же степени порядка в присутствии поля. При адиабатическом размагничивании образца энтропия может «перетекать» в спиновую подсистему кристалла только из подсистемы решетки, т. е. из системы колебаний решетки (см. рис. 15.7). При рассматриваемых нами температурах энтропия колебаний решетки обычно пренебрежимо мала и поэтому энтропия спиновой системы будет при адиабатическом размагничивании образца оставаться практически постоянной.

Магнитное охлаждение — однократная операция, т. е. она не применима в циклическом режиме.

Найдем прежде всего выражение для энтропии спиновой системы N ионов (пусть величина спина каждого иона равна S) при температуре, достаточно большой для того, чтобы считать систему полностью неупорядоченной. Иначе говоря, предполагается, что температура T много больше некоторой температуры Δ , которая характеризует энергию взаимодействия ($E_{int} \equiv k_B\Delta$); взаимодействие это таково, что стремится ориентировать спины преимущественно в одном направлении. Некоторые типы такого рода взаимодействий будут рассмотрены в гл. 17. Согласно определению энтропии σ системы, имеющей G допустимых

¹⁾ Идея этого метода была независимо выдвинута Дебаем [11] и Джиоком [12]. Для многих целей, связанных с необходимостью получения сверхнизких температур, этот метод был вытеснен другим методом, а именно методом охлаждения при помощи смеси $\text{He}^3 - \text{He}^4$, который осуществляется в непрерывном цикле. Атомы He^3 при растворении в жидком He^4 играют роль атомов газа, и эффект охлаждения возникает вследствие своего рода «испарения» He^3 . Литература по этому вопросу имеется в статье Уитли [13].

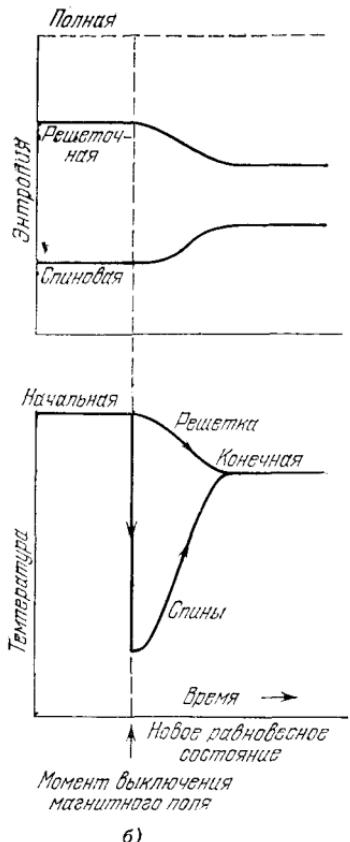
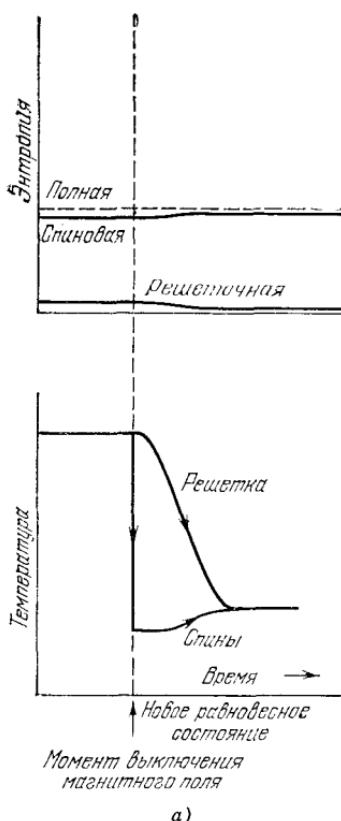


Рис. 15.7. При адиабатическом размагничивании полная энтропия образца остается постоянной, но в случае *a* процесс размагничивания ведет к охлаждению, а в случае *b* — нет. В случае *a* начальная энтропия кристаллической решетки мала по сравнению с энтропией спиновой системы, тогда как в случае *b* начальная энтропия кристаллической решетки велика, и если бы мы захотели выключением поля понизить температуру спиновой системы, то возможное охлаждение за счет решетки оказалось бы очень малым.

состояний, запишем выражение

$$\sigma = k_B \ln G. \quad (15.27)$$

При температуре столь высокой, что все $2S + 1$ состояний каждого иона можно считать заселенными приближенно одинаково, G есть число способов распределения N спинов по $2S + 1$ состояниям. Итак,

$$G = (2S + 1)^N; \quad (15.28)$$

следовательно, для энтропии спиновой системы σ_s получим:

$$\sigma_s = k_B \ln (2S + 1)^N = N k_B \ln (2S + 1). \quad (15.29)$$

При включении магнитного поля энтропия спиновой системы должна уменьшиться. Поле перераспределит $2S + 1$ уровней

энергии так, что нижние уровни станут для заселения более предпочтительными.

Последовательные этапы процесса охлаждения показаны на рис. 15.8. Магнитное поле включается при температуре T_1 , когда образец находится в хорошем тепловом контакте со своим окружением, и поэтому переход из состояния a в b происходит изотермически. Затем образец помещается в теплоизолирующую оболочку ($\Delta\sigma = 0$) и поле выключается. При постоянной энтропии образец переходит из состояния b в состояние c . В конечном итоге его температура становится равной T_2 . Тепловой контакт

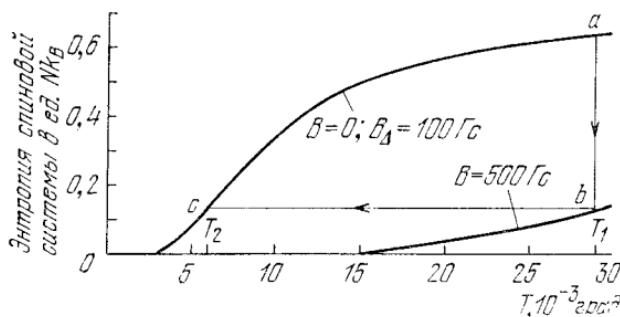


Рис. 15.8. Температурная зависимость энтропии системы спинов ($S = 1/2$) в предположении, что внутреннее эффективное магнитное поле $B_D = 100$ Гс. Образец изотермически намагничивается (вдоль кривой ab), а затем для него создается тепловая изоляция. При выключении внешнего магнитного поля состояние образца изменяется: он переходит из b в c . Чтобы сохранить масштабы диаграммы в обозримых пределах, начальная температура T_1 дана меньшей, чем обычно используется в опыте (то же относится и к внешнему магнитному полю).

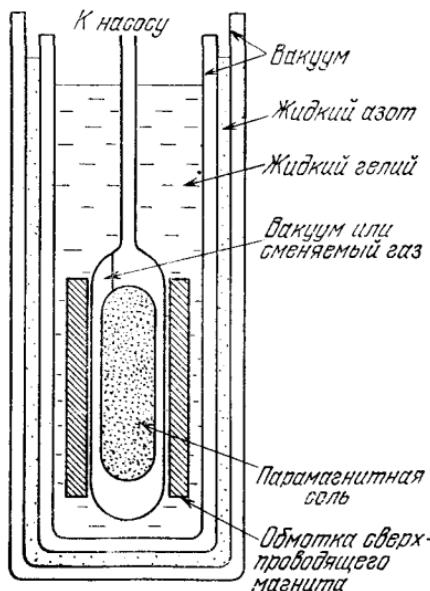


Рис. 15.9. Схема установки для магнитного охлаждения. (Из книги Земанского [14].)

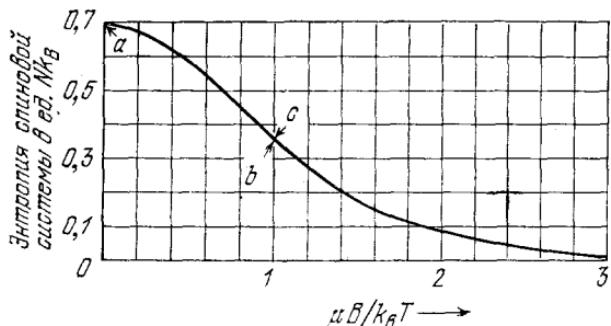


Рис. 15.10. Энтропия системы спинов ($S = 1/2$) как функция отношения $\mu B / k_B T$. В реальных экспериментальных условиях начальная температура образца порядка 1°К, а внутреннее эффективное магнитное поле B_Δ порядка 100 Гс. Тогда $\mu_B B_\Delta / k_B T_1 \approx 10^{-18} / 10^{-16} \approx 10^{-2}$, и состояние образца отвечает точке *a* схемы. При изотермическом намагничивании образца в поле напряженностью 10 кГс отношение $\mu_B B / k_B T_1 \approx 1$ и образец находится в состоянии, отвечающем точке *b*. (Предполагается, что полная энтропия решетки много меньше, чем величина, на которую уменьшилась энтропия спиновой системы.) Если теперь выключить внешнее магнитное поле, то величина энтропии остается той же и отношение $\mu_B B / k_B T$ должно оставаться тем же, т. е. порядка единицы, что, однако, соответствует уже иной температуре $T_2 \approx 0,01$ °К (состояние, отвечающее точке *c*).

при температуре T_1 обеспечивается помещением образца в газообразный гелий, а теплоизоляция создается включением откачки газа.

Пример. Рассмотрим единицу объема кристалла, содержащую N неспаренных электронов (спин 1/2, магнитный момент μ). Пусть теплоемкость решетки изменяется по закону $C_{\text{лат}} = 3AT^3$, где A — постоянный коэффициент. Для энтропии решетки $\sigma_{\text{лат}}$ имеем:

$$\sigma_{\text{лат}} = \int_0^T \frac{C_{\text{лат}} dT}{T} = AT^3. \quad (15.30)$$

Энтропию спиновой системы после включения магнитного поля B найти легко. Функция распределения спинов (отнесенная к одному спину) имеет вид:

$$Z = e^{-\beta\delta} + e^{\beta\delta} \equiv 2 \operatorname{ch} \beta\delta, \quad (15.31)$$

где $\beta \equiv 1/k_B T$, $\delta \equiv \mu B$. Свободная энергия N спинов ($S = 1/2$) такова:

$$F_S = -Nk_B T \ln Z = -Nk_B T \ln(2 \operatorname{ch} \beta\delta), \quad (15.32)$$

а энтропия спиновой системы σ_S по определению есть производная свободной энергии по температуре (при постоянном поле B):

$$\sigma_S = -\left(\frac{\partial F_S}{\partial T}\right)_B = Nk_B [\ln(2 \operatorname{ch} \beta\delta) - \beta\delta \operatorname{th} \beta\delta]. \quad (15.33)$$

График этой функции (в зависимости от $\mu B / k_B T$) приведен на рис. 15.10.

Постоянный коэффициент A в формуле (15.30) для энтропии решетки, как мы знаем из гл. 6, может быть для типичных твердых тел порядка $10^{-6} N_a k_B$ эрг/град⁴. Здесь N_a — число атомов, которое может в 10—100 раз

превышать число спинов в парамагнетике. Это зависит от химического состава кристалла и степени разбавления (в смешанных твердых системах). Если мы сравним энтропию σ_{lat} при $1 \text{ }^{\circ}\text{K}$ с энтропией спиновой системы σ_s , то увидим, что при этой температуре и ниже ее энтропия решетки пренебрежимо мала по сравнению с энтропией спиновой системы. Именно с такой ситуацией мы обычно сталкиваемся на практике, при условии, что начальная температура не слишком высока. Если же исходная энтропия решетки больше, чем энтропия спиновой системы, то охлаждение при размагничивании будет ничтожным.

На рис. 15.10 показан случай, когда начальная температура $T_1 = 1 \text{ }^{\circ}\text{K}$, а $B = 10 \text{ kGc}$; образец охлаждается до температуры $0,01 \text{ }^{\circ}\text{K}$. Предел, до которого можно понизить температуру образца, используя метод адиабатического размагничивания, ограничивается «собственным» расщеплением спиновых энергетических уровней в нулевом поле, т. е. расщеплением, которое имеет место в отсутствие внешнего магнитного поля. Расщепление в нулевом поле может быть вызвано электростатическим взаимодействием данного иона с другими ионами кристалла, взаимодействием между магнитными моментами ионов или, наконец, взаимодействием ядерных моментов. В случае, показанном на рис. 15.10, расщепление спиновых уровней в нулевом поле считается обусловленным некоторым эквивалентным внутренним магнитным полем (эффективным локальным полем B_Δ), напряженность которого принята равной 100 Gc . В случае, показанном на рис. 15.8, такое расщепление в нулевом поле уменьшает энтропию в точках a и c сильнее, чем меньшие расщепления, вызываемые внешним полем; в результате конечная температура оказывается не столь низкой, как была бы в отсутствие B_Δ .

Ядерное размагничивание. Результаты данного выше рассмотрения вопроса об охлаждении методом адиабатического размагничивания парамагнитных солей можно резюмировать следующим образом. Если исходить из рис. 15.10, то конечная достигаемая температура T_2 определяется соотношением $B/T_1 = -B_\Delta/T_2$, т. е.

$$T_2 = T_1 (B_\Delta/B), \quad (15.34)$$

где B_Δ — эффективное локальное поле, соответствующее фактическому расщеплению в нулевом поле, а T_1 — начальная температура. Поскольку ядерные магнитные моменты по величине значительно меньше электронных магнитных моментов, то и энергия взаимодействия ядерных магнитных моментов много меньше энергии взаимодействия электронных магнитных моментов. Можно ожидать, что мы достигнем при охлаждении в 100 раз более низкой температуры, если вместо электронного парамагнетика воспользуемся ядерным.

В экспериментах по охлаждению с использованием ядерного парамагнетизма на «ядерном этапе» начальная температура T_1 должна быть ниже, чем начальная температура в эксперименте по охлаждению с использованием электронного парамагнетизма. Если начнем с поля $B = 50 \text{ kGc}$ и $T_1 = 0,01 \text{ }^{\circ}\text{K}$, то отношение $\mu B/k_B T_1 \approx 0,5$ и уменьшение энтропии при намагничивании будет составлять более 10% от максимальной энтропии спиновой системы. Этого достаточно, чтобы «сломить сопротивление»

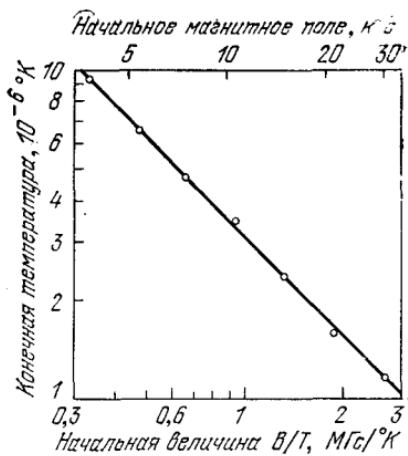


Рис. 15.11. Размагничивание системы ядер меди в металлической меди от начальной температуры $0,012^{\circ}\text{K}$ при различных полях. (Из работы Хобдена и Курти [18].)

решетки¹⁾ и сделать соотношение (15.34) применимым к данному случаю; легко оценить из (15.34), какова будет конечная температура T_2 : мы получим $T_2 \approx 10^{-7}^{\circ}\text{K}$.

Первые эксперименты по охлаждению с использованием ядерного парамагнетизма были поставлены Курти и др. [15—18] с ядрами меди в металлической меди. Первым этапом процесса была температура $0,02^{\circ}\text{K}$, достигнутая предварительно методом электронно-спинового охлаждения. Наиболее низкая достигнутая температура составила $1,2 \cdot 10^{-6}^{\circ}\text{K}$. Результаты на рис. 15.11 хорошо «ложатся» на прямую (в логарифмическом масштабе), отвечающую графическому представлению соотношения (15.34) в виде $T_2 = T_1(3,1/B)$, где поле B выражено в гауссах и соответственно $B_\Delta = 3,1$ Гс. Поле $B_\Delta = 3,1$ Гс есть эффективное поле взаимодействия магнитных моментов ядер Си.

Причина, по которой ядерная система выбрана именно в металле, а не в диэлектрике, состоит в том, что электроны проводимости обеспечивают быстрый тепловой контакт системы решеточных колебаний с системой магнитных моментов ядер при температуре, соответствующей первому этапу процесса.

ПАРАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ

«На основе этой статистики мы собираемся попытаться показать, как установленный факт диамагнетизма или лишь слабого парамагнетизма большинства металлов может быть согласован с наличием у электронов магнитного момента».

В. Паули, 1927 г.

Известно, что классическая теория свободных электронов не может дать удовлетворительного описания парамагнитной восприимчивости электронов проводимости в металле. Каждый

¹⁾ Если применяется система ядер в металле, то следует учитывать еще энтропию электронов проводимости.

электрон обладает магнитным моментом, равным одному магнетону Бора μ_B . Можно было бы ожидать, что электроны проводимости дадут в намагниченность металла парамагнитный вклад, описываемый законом Кюри (15.25), т. е.

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B. \quad (15.35)$$

Однако наблюдения показывают, что восприимчивость большинства нормальных неферромагнитных металлов не зависит от температуры, а величина ее может составлять лишь 1/100 от значения, предсказываемого формулой (15.35) для комнатной температуры.

Паули [19] показал, что правильные результаты теория дает, если учесть, что электроны в металле подчиняются статистике Ферми — Дирака (см. гл. 7). Здесь же мы сначала дадим качественное объяснение. Из формулы (15.21) следует, что вероятность параллельной полю B ориентации атомного спина превышает вероятность антипараллельной ориентации примерно в $\mu B/k_B T$ раз. Если у нас N атомов (в единице объема), то их суммарный вклад в намагниченность равен примерно $N\mu^2 B/k_B T$, т. е. при таком подходе мы опять-таки получаем стандартный результат классической теории. Однако для большинства электронов проводимости в металле вероятность того, что спиновый момент при включении внешнего поля повернется в направлении поля, равна нулю, поскольку состояния ниже уровня Ферми со спином вдоль поля в подавляющем числе уже заняты. Только у небольшой части электронов с энергиями порядка $k_B T$, находящихся в верхней части фермиевского распределения, спины имеют шанс повернуться в направлении поля, и таким образом лишь доля T/T_F от общего числа электронов дает вклад в восприимчивость. Следовательно,

$$M \approx \frac{N\mu^2 B}{k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu^2}{k_B T_F} B;$$

отсюда видно, что эта восприимчивость не зависит от температуры, а численная оценка полученного отношения дает значение наблюдаемого порядка величины.

Вычислим теперь более строго выражение для парамагнитной восприимчивости свободного электронного газа при $T \ll T_F$. Будем следовать методу расчета, наглядно иллюстрируемому схемой на рис. 15.12, а. Другой способ вывода этого результата является предметом задачи 15.8.

Для концентрации электронов с магнитным моментом, параллельным магнитному полю, имеем:

$$N_+ = \frac{1}{2} \int_{-\mu B}^{\epsilon_F} d\epsilon f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon + \mu B) \approx \frac{1}{2} \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon f(\epsilon) \mathcal{D}(\epsilon) + \frac{1}{2} \mu B \mathcal{D}(\epsilon_F); \quad (15.36)$$

Полная энергия электронов
(кинетическая + магнитная)

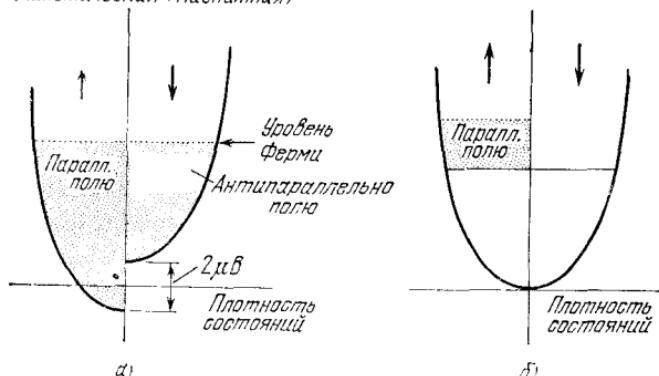


Рис. 15.12. Электронный парамагнетизм Паули при 0°К. Заштрихованная область на схеме а описывает занятые уровни. Числа электронов в подзонах со спинами, направленными «вверх» (левая область) и «вниз» (правая область), определяются тем, что наивысший занятый уровень (для обеих областей) есть уровень Ферми. Химический потенциал (энергия, отвечающая уровню Ферми) электрона со спином, направленным вверх, равен химическому потенциальному электрона со спином, направленным вниз. На схеме б показан избыток спинов, направленных вверх, что вызвано действием внешнего магнитного поля.

$f(\varepsilon)$ — функция распределения Ферми — Дирака, а $1/2\mathcal{D}(\varepsilon + \mu B)$ — функция плотности состояний спинов одинаковой ориентации; для спинов противоположной ориентации имеем сдвиг по энергиям на $-\mu B$. (Советуем читателю изобразить графически подинтегральную функцию в выражениях для N_+ и N_- .) Знак приближенного равенства в (15.36) отвечает естественному предположению: $k_B T \ll \varepsilon_F$. Соответственно для концентрации электронов с магнитным моментом, антипараллельным полю B , имеем:

$$N_- = \frac{1}{2} \int_{-\mu B}^{\varepsilon_F} d\varepsilon f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon - \mu B) = \frac{1}{2} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) - \frac{1}{2} \mu B \mathcal{D}(\varepsilon_F). \quad (15.37)$$

Намагниченность, по определению, равна разности $N_+ - N_-$, умноженной на магнитный момент μ :

$$M = \mu (N_+ - N_-), \quad (15.38)$$

и, следовательно, получим:

$$M \approx \mu^2 \mathcal{D}(\varepsilon_F) B = \frac{3N\mu^2}{2k_B T_F} B, \quad (15.39)$$

где для $\mathcal{D}(\varepsilon_F)$ использовано выражение

$$\mathcal{D}(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F = 3N/2k_B T_F$$

из гл. 7. Результат (15.39) и есть выражение для паулиевской спиновой намагниченности электронов проводимости.

При выводе выражения для парамагнитной восприимчивости мы предполагали, что на пространственное перемещение электронов магнитное поле не влияет. В гл. 10 мы видели, что магнитное поле изменяет волновые функции электронов. Ландау [20] показал, что для свободных электронов это обстоятельство приводит к возникновению диамагнитного момента, составляющего $-1/3$ от парамагнитного. Следовательно, полная намагниченность свободного электронного газа

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T_F} B. \quad (15.40)$$

До того как сопоставить величину (15.40) с наблюдаемыми значениями восприимчивости, следует еще учесть диамагнетизм

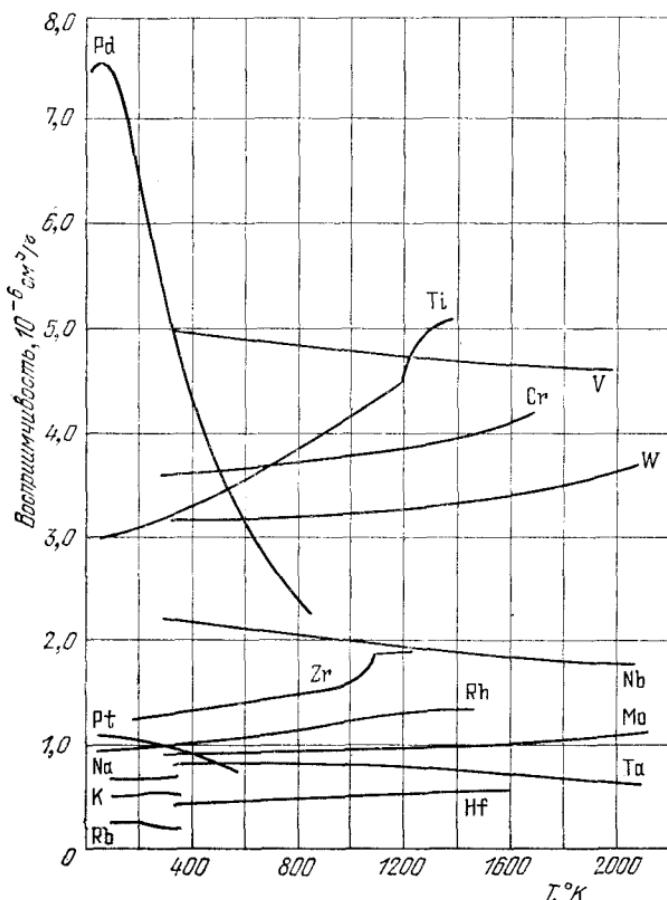


Рис. 15.13. Температурная зависимость магнитной восприимчивости металлов. (C. J. Kriessman.)

ионных оставов, эффекты, связанные с энергетической зонной структурой, и спин-спиновое взаимодействие. В металлическом натрии эффекты взаимодействия приводят к увеличению спиновой восприимчивости примерно на 75 %. С соответствующими детальными расчетами можно познакомиться по работе Сильверстейна [21], где также проведено сравнение результатов с экспериментальными данными для щелочных металлов. Об измерениях спиновой восприимчивости натрия см. работу Шумахера и Весо [22].

Магнитная восприимчивость большинства переходных металлов (с незаполненными внутренними электронными оболочками) значительно больше, чем щелочных (см. рис. 15.13). Это обстоятельство заставляет предположить, что плотность электронных состояний, фигурирующая в (15.39), в переходных металлах необычно велика; это подтверждается также данными по электронной теплоемкости. В гл. 10 мы рассматриваем этот вопрос на основе теории зонной энергетической структуры.

РЕЗЮМЕ¹⁾

1. Диамагнитная восприимчивость N атомов с атомным номером Z выражается формулой $\chi = -Ze^2N\langle r^2 \rangle / 6mc^2$, где $\langle r^2 \rangle$ — средний квадрат атомного радиуса. (Ланжевен.)

2. Атомы с постоянным магнитным моментом μ имеют парамагнитную восприимчивость, выражающуюся формулой $\chi = N\mu^2/3k_B T$ при условии $\mu B \ll k_B T$. (Кюри — Ланжевен.)

3. Для системы спинов $S = 1/2$ точное выражение для намагниченности имеет вид: $M = N\mu \operatorname{th}(\mu B/k_B T)$, где $\mu = 1/2g\mu_B$. (Бриллюэн.)

4. Основное состояние системы электронов данной электронной оболочки имеет максимальное значение спина S , допускаемое принципом Паули, и максимальное значение L , совместимое с этим значением S . Величина J равна $L + S$, если оболочка заполнена более чем наполовину, и $|L - S|$, если оболочка заполнена менее чем наполовину.

5. Размагничивание парамагнитной соли при постоянной энтропии приводит к процессу охлаждения. Конечная температура, достигаемая в таком процессе, порядка $(B_\Delta/B)T_1$, где B_Δ — эффективное локальное поле, B — начальное значение внешнего магнитного поля, T_1 — начальное значение температуры.

6. Парамагнитная восприимчивость ферми-газа электронов проводимости $\chi = 3N\mu^2/2e_F$; она, таким образом, не зависит от температуры, при условии, что $k_B T \ll e_F$. (Паули.)

¹⁾ Все формулы приведены в единицах СГС.

ЗАДАЧИ

15.1. Диамагнитная восприимчивость атомного водорода. Волновая функция атома водорода в основном состоянии ($1s$) имеет вид

$$\psi = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0},$$

где $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см. Плотность заряда $\rho(x, y, z) = -e|\psi|^2$ в соответствии со статистической интерпретацией волновой функции. Показать, что в основном состоянии $\langle r^2 \rangle = 3a_0^2$, и вычислить диамагнитную восприимчивость на 1 моль атомарного водорода ($-2,36 \cdot 10^{-6}$ см 3 /моль).

15.2. Парамагнетизм Ланжевена. Показать, используя теорию Ланжевена, что при разложении в ряд дифференциальной восприимчивости первые два члена имеют вид

$$(\text{СГС}) \quad \chi = \frac{dM}{dB} = \left(\frac{N\mu^2}{3k_B T} \right) \left[1 - \frac{1}{5} \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 + \dots \right].$$

15.3. Правила Хунда. Применить правила Хунда для нахождения основного состояния (с энергией, отвечающей основному уровню в обозначениях табл. 15.1)

- а) иона Eu $^{2+}$ с электронной конфигурацией $4f^75s^2p^6$;
- б) иона Yb $^{3+}$;
- в) иона Tb $^{3+}$.

Результаты для случаев (б) и (в) приведены в табл. 15.1, но следует описать отдельные последовательные этапы применения этих правил.

15.4. Триплетные возбужденные состояния. Некоторые органические молекулы имеют триплетное ($S = 1$) возбужденное состояние при энергии $k_B \Delta$, которая выше энергии синглетного ($S = 0$) основного состояния.

- а) Найти выражение для среднего магнитного момента $\langle \mu \rangle$ в поле B .
- б) Показать, что восприимчивость при $T \gg \Delta$ приближенно можно считать не зависящей от Δ .
- в) С помощью диаграммы энергетических уровней как функции поля и грубо схематического графика зависимости энтропии от поля объяснить, как понизить температуру этой системы, используя способ адиабатического намагничивания (не размагничивания!).

15.5. Теплоемкость, связанная со внутренними степенями свободы.

- а) Рассмотреть двухуровневую систему с разностью энергий между верхним и нижним состояниями, равной $k_B \Delta$. Эта разность может возрастать под действием магнитного поля или по другим причинам. Показать, что теплоемкость системы (отнесенная к одной частице системы) описывается выражением

$$C = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_\Delta = k_B \frac{(\Delta/T)^2 e^{\Delta/T}}{(1 + e^{\Delta/T})^2}.$$

График функции $C(T/\Delta)$ приведен на рис. 15.14. Максимумы теплоемкости такого типа часто называют аномалиями Шоттки. Максимум теплоемкости довольно высокий, но при $T \ll \Delta$ или при $T \gg \Delta$ теплоемкость мала.

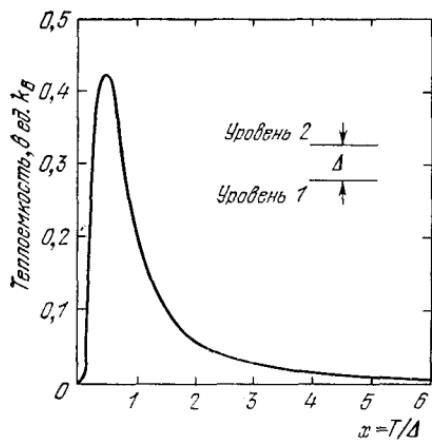


Рис. 15.14. Теплоемкость двухуровневой системы как функция отношения T/Δ , где Δ — величина расщепления уровней. Это и есть аномалия Шоттки; наблюдение этой аномалии является весьма полезным методом определения факта расщепления энергетических уровней ионов металлов группы редких земель и группы переходных металлов, их соединений и сплавов.

б) Показать, что при $T \gg \Delta$ для C имеем:

$$C \approx k_B (\Delta/2T)^2 + \dots$$

Сверхтонкое взаимодействие между ядерным и электронным магнитными моментами в парамагнитных солях (и в системах, имеющих упорядоченное расположение электронных спинов) приводит к расщеплению, величина которого Δ может лежать в интервале от $\Delta \approx 0,001$ до $0,1$ °К. Часто эти расщепления можно экспериментально обнаружить по наличию члена, пропорционального $1/T^2$, в температурной зависимости теплоемкости в области $T \gg \Delta$. Взаимодействие электрических квадрупольных моментов ядер с внутрикристаллическими полями (см. гл. 17) также вызывает расщепление (см., например, рис. 15.15).

15.6. Энтропия спиновой системы и энтропия решетки. Используя грубо приближенные расчеты, сравнить энтропию 1 см^3 (при $B = 0$) железо-аммониевых квасцов $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ при 2 °К и металлического натрия при той же температуре. Результат сравнения показывает, что эту соль можно

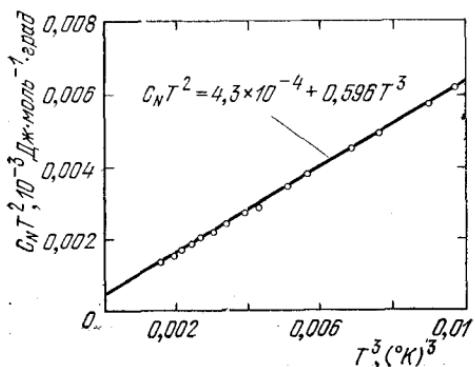


Рис. 15.15. Теплоемкость галлия в нормальном состоянии (при $T < 0,21$ °К). Вклады в теплоемкость, обусловленные квадрупольными моментами ядер ($C \sim T^{-2}$) и электронами проводимости ($C_{эл} \sim T$) при очень низких температурах, являются преобладающими. (Из работы Филлипса [23].)

использовать для магнитного охлаждения других веществ. При $T = 2^{\circ}\text{K}$ отношение T/Δ для железо-аммониевых квасцов более 10 (здесь $k_B\Delta$ — расщепление в нулевом поле). Эффектами, связанными со спинами ядер, пренебречь.

15.7. Паразелектрическое охлаждение. Известно, что ионы Cl^- в кристалле KCl можно заменить ионами OH^- . Предположим, что электрический дипольный момент OH^- может свободно принимать любую ориентацию. Величина этого дипольного момента $\approx 4 \cdot 10^{-18}$ СГСЭ-ед. заряда·см.

а) Каково полное расщепление (в эргах) при внешнем поле $E = 60$ кВ/см, приложенном вдоль оси [100]?

б) Какой температуре T соответствует это расщепление, если считать его равным $k_B T$?

Замечание: Паразелектрическое охлаждение этой системы впервые наблюдалось Кенцигом и др. [24]. Шепард и Феэр [25] методом адиабатической деполяризации охлаждали кристалл, в котором концентрация ионов OH^- была равна $2,9 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, от $1,27^{\circ}\text{K}$ до $\approx 0,4^{\circ}\text{K}$; начальное электрическое поле имело напряженность 75 кВ/см.

15.8. Паулиевская спиновая восприимчивость. Спиновая восприимчивость газа электронов проводимости при абсолютном нуле может быть рассмотрена методом иным, чем в основном тексте настоящей главы. Пусть

$$N^+ = \frac{1}{2} N(1 + \zeta),$$

$$N^- = \frac{1}{2} N(1 - \zeta)$$

— концентрации спинов соответственно вверх (N^+) и вниз (N^-).

а) Показать, что в магнитном поле B полная энергия спинов, направленных вверх и занимающих соответствующую энергетическую подзону, определяется выражением

$$E^+ = E_0(1 + \zeta)^{5/2} - \frac{1}{2} N \mu B (1 + \zeta);$$

здесь

$$E_0 = \frac{3}{10} N \varepsilon_F,$$

где ε_F — энергия Ферми в нулевом магнитном поле. Найти также аналогичное выражение для E^- .

б) Найти минимум $E_{\text{полн}} = E^+ + E^-$ относительно величины ζ и соответствующее этому минимуму равновесное значение ζ в приближении $\zeta \ll 1$. Показать далее, что намагниченность M выражается формулой $M = 3N\mu^2B/2\varepsilon_F$, в полном согласии с (15.39).

15.9. Ферромагнетизм электронов проводимости. Эффект обменного взаимодействия в системе электронов проводимости мы можем приближенно описать, предположив, что электроны с параллельными спинами взаимодействуют друг с другом с энергией $-V$, где V — положительная величина, в то время как электроны с антипараллельными спинами вовсе не взаимодействуют между собой.

а) Показать (с помощью результатов задачи 15.8), что полная энергия подзонны спинов, направленных вверх, определяется выражением

$$E^+ = E_0 (1 + \zeta)^{\frac{5}{2}} - \frac{1}{8} V N^2 (1 + \zeta)^2 - \frac{1}{2} N \mu B (1 + \zeta),$$

и найти аналогичное выражение для E^- .

б) Найти минимум полной энергии и соответствующее ему равновесное значение ζ в предельном случае $\zeta \ll 1$. Показать, что выражение для намагниченности будет иметь вид

$$M = \frac{3N\mu^2}{2\epsilon_F - \frac{3}{2}VN} B.$$

в) Показать, что при $B = 0$ величина полной энергии при $\zeta = 0$ неустойчива, когда $V > 4\epsilon_F/3N$. Если это имеет место, то ферромагнитное состояние ($\zeta \neq 0$) будет иметь меньшую энергию, чем парамагнитное. В силу предположения $\zeta \ll 1$ описанные выше условия являются достаточными для существования ферромагнетизма, но могут не быть необходимыми.

Глава 16. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ

Ферромагнитный порядок	543
Точка Кюри и обмениный интеграл (543). Температурная зависимость намагниченности насыщения (548). Намагниченность насыщения при абсолютном нуле (551). Спиновые волны (554). Квантование спиновых волн (557). Тепловое возбуждение магнонов (559). Упругое и неупругое рассеяние нейтронов (560).	
Магнитная структура ферримагнетиков	564
Точка Кюри и восприимчивость ферримагнетиков (567). Ферриты-гранаты (568).	
Магнитная структура антиферромагнетика	571
Восприимчивость ниже точки Нееля (573). Магноны в антиферромагнетиках (576).	
Ферромагнитные домены	578
Энергия анизотропии (581). Переходная область между соседними доменами (583). Происхождение доменов (585). Коэрцитивная сила и гистерезис (587).	
Резюме	589
Задачи	590
Литература	782

Замечания. В данной главе всюду будем иметь в виду:

$$(\text{СГС}) \quad B = H + 4\pi M; \quad (\text{СИ}) \quad B = \mu_0(H + M).$$

Мы будем обозначать через B_a внешнее магнитное поле в обеих системах единиц; таким образом:

$$(\text{СГС}) \quad B_a = H_a; \quad (\text{СИ}) \quad B_a = \mu_0 H_a.$$

Восприимчивость:

$$(\text{СГС}) \quad \chi = M/B_a; \quad (\text{СИ}) \quad \chi = M/H_a = \mu_0 M/B_a.$$

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК

Любой ферромагнетик обладает спонтанным магнитным моментом, т. е. обладает конечной намагниченностью даже при нулевом внешнем магнитном поле. Наличие у вещества спонтанного магнитного момента означает, что электронные спины и магнитные моменты ориентированы в веществе упорядоченным образом. Упорядочение не обязательно имеет простой характер. Примеры спиновых расположений показаны на рис. 16.1; во всех случаях, за исключением простого антиферромагнетика (а также геликоида, если спины лежат в плоскости, перпендикулярной к его оси), существует конечный спонтанный магнитный момент, обычно называемый моментом насыщения.

Точка Кюри и обмениный интеграл. Рассмотрим парамагнетик с концентрацией N ионов со спином S . Если существующие в кристалле взаимодействия стремятся расположить магнитные

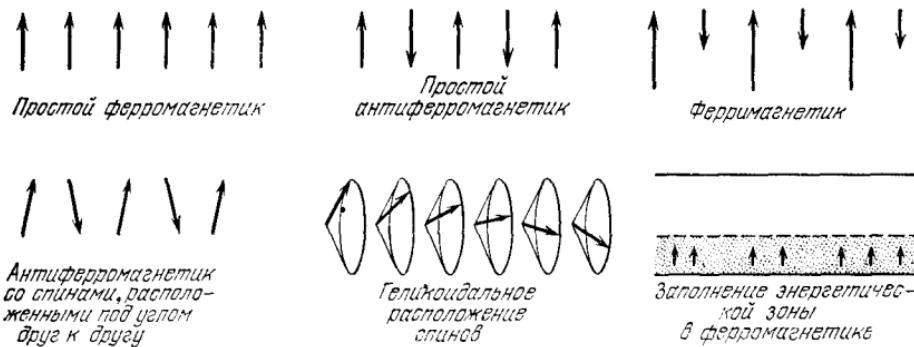


Рис. 16.1. Возможные типы упорядочения электронных спинов. Отметим, что в приведенной схеме геликоидальной структуры результирующий магнитный момент направлен вдоль оси конусов.

моменты параллельно друг другу, то мы имеем ферромагнетик. Предположим, что в ферромагнетике действительно существует такое взаимодействие и что его можно описывать некоторым эффективным магнитным полем; его называют *обменным полем*¹⁾. Ориентирующему эффекту обменного поля противостоит дезориентирующее влияние теплового возбуждения; при повышении температуры наступает момент, когда тепловое движение разрушает спиновое упорядочение.

Мы будем описывать обменное поле как некоторое магнитное поле \mathbf{B}_E , эквивалентное по ориентирующему эффекту. Величина обменного поля может достигать огромных значений порядка 10^7 Гс. Предположим далее, что поле \mathbf{B}_E пропорционально намагниченности M . Намагниченность по определению есть магнитный момент единицы объема. Определение подразумевает одновременно, что величина M относится к состоянию теплового равновесия в поле \mathbf{B}_E при температуре T . Если имеются домены (области в кристалле, самоизрвзвольно намагниченные в различных направлениях), то за намагниченность M принимается ее значение в домене.

В *приближении усредненного поля* (mean field approximation) мы будем считать, что каждый магнитный атом испытывает действие некоторого поля \mathbf{B}_E , пропорционального намагниченности:

$$\mathbf{B}_E = \lambda M, \quad (16.1)$$

¹⁾ Иногда его еще называют молекулярным полем или полем Вейсса, в честь Пьера Вейсса, который первым ввел в науку это понятие для ферромагнетиков. Обменное поле \mathbf{B}_E играет роль реального магнитного поля в выражениях для энергии ($-\mu \cdot \mathbf{B}_E$) или крутящего момента ($\mu \times \mathbf{B}_E$), действующего на магнитный момент μ . Однако поле \mathbf{B}_E не является в действительности магнитным полем и поэтому не входит в уравнения Максвелла; например, никакой плотности тока j с полем \mathbf{B}_E не связано (соотношение $\text{rot } \mathbf{H} = -4\pi j/c$ для него не имеет силы). Величина B_E обычно в 10 раз больше, чем среднее магнитное поле, создаваемое магнитными диполями ферромагнетика.

где λ — постоянная величина, не зависящая от температуры. Согласно (16.1) каждый спин подвергается воздействию всех других спинов и это воздействие характеризуется средней намагниченностью. В действительности воздействие сводится в основном к эффектам от ближайших соседей, но описанная нами предельно упрощенная модель достаточно хороша для первичного простейшего анализа основных черт проблемы.

Точка Кюри T_c определяется как температура, выше которой самопроизвольная намагниченность исчезает. Эта точка разделяет на температурной шкале области неупорядоченной парамагнитной фазы ($T > T_c$) и упорядоченной ферромагнитной фазы ($T < T_c$).

Легко можно установить связь между T_c и коэффициентом λ . Рассмотрим парамагнитную фазу. Внешнее поле B_a будет создавать конечную намагниченность, а последняя, в свою очередь, создавать конечное обменное поле B_E . Если через χ_p обозначить парамагнитную восприимчивость, то имеем:

$$(\text{СГС}) \quad M = \chi_p (B_a + B_E); \quad (\text{СИ}) \quad \mu_0 M = \chi_p (B_a + B_E). \quad (16.2)$$

Из гл. 15 мы знаем, что намагниченность можно записать как произведение постоянной восприимчивости на поле лишь в случае, когда степень упорядочения мала; это в сущности и означает, что образец находится в парамагнитном состоянии. Здесь восприимчивость описывается законом Кюри: $\chi_p = C/T$, где C — постоянная Кюри. Тогда, используя (16.1) и (16.2), имеем: $MT = C(B_a + \lambda M)$ и

$$(\text{СГС}) \quad \chi = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{T - C\lambda}. \quad (16.3)$$

При $T = C\lambda$ восприимчивость имеет особенность. При этой температуре (и при более низких температурах) существует спонтанная намагниченность, так как при $\chi \rightarrow \infty$ мы можем иметь конечное значение M при $B_a = 0$. Из соотношения (16.3) вытекает закон Кюри — Вейсса:

$$(\text{СГС}) \quad \chi = \frac{C}{T - T_c}; \quad T_c = C\lambda. \quad (16.4)$$

Этот закон превосходно описывает наблюдаемую температурную зависимость восприимчивости в парамагнитной области, т. е. выше точки Кюри.

Детальные расчеты для температур, близких к T_c , предсказывают¹⁾ для восприимчивости выражение

$$\chi \sim \frac{1}{(T - T_c)^{1.33}},$$

¹⁾ Эксперименты показывают, что при высоких температурах $T \gg T_c$ температурная зависимость восприимчивости довольно точно следует закону $C/(T - \theta)$, где θ заметно больше, чем фактическая температура перехода T_c . См. по этому поводу обзор Домба [1]; ссылки на экспериментальные работы имеются в статье Кедзи и Лайонса [2].

ТАБЛИЦА 16.1

Критические значения показателей степени в законе Кюри — Вейсса для некоторых ферромагнетиков

	γ	β	$T_c, ^\circ\text{K}$
Fe	$1,33 \pm 0,015$	$0,34 \pm 0,04$	1043
Co	$1,21 \pm 0,04$	—	1388
Ni	$1,35 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,07$	627,2
Gd	$1,3 \pm 0,1$	—	292,5
CrO_2	$1,63 \pm 0,02$	—	386,5
CrBr_3	$1,215 \pm 0,02$	$0,368 \pm 0,005$	32,56
EuS	—	$0,33 \pm 0,015$	16,50

При $T \rightarrow T_c$ сверху восприимчивость χ становится пропорциональной $(T - T_c)^{-\gamma}$, а при $T \rightarrow T_c$ снизу намагниченность M_s становится пропорциональной $(T_c - T)^\beta$. В приближении усредненного поля $\gamma = 1$, $\beta = 1/2$. Полученные из экспериментальных данных значения γ и β , приведенные в табл. 16.1, собраны Стэнли (H. E. Stanley).

которое, вообще говоря, находится в согласии с экспериментальными данными, приведенными в табл. 16.1. Примером может служить также ход температурной зависимости обратной восприимчивости для никеля (рис. 16.2.)

Из закона (16.4) и определения (15.25) для постоянной Кюри C можно определить λ — постоянную усредненного поля:

$$(СГС) \quad \lambda = \frac{T_c}{C} = \frac{3k_B T_c}{N g^2 S(S+1) \mu_B^2}. \quad (16.5)$$

Для железа¹⁾ имеем $T_c \approx 1000^\circ\text{K}$, $g \approx 2$ и $S \approx 1$; тогда по (16.5) получим: $\lambda \approx 5000$; поскольку для железа $M_s \approx 1700$,

¹⁾ Для железа мы полагаем $S = 1$. Из табл. 16.2 (стр. 551) видно, что средний магнитный момент атома железа близок к $2\mu_B$.

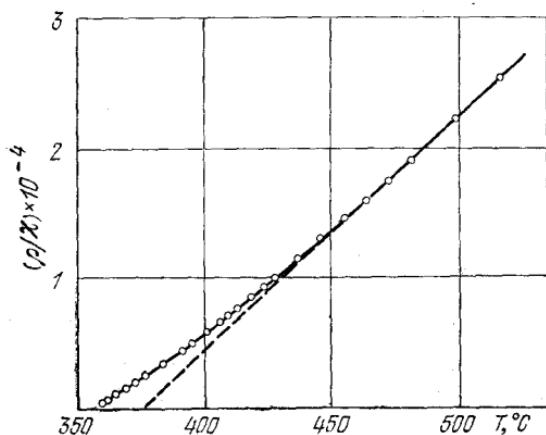


Рис. 16.2. Температурная зависимость обратной восприимчивости никеля (на 1 г) вблизи точки Кюри (358°C). Плотность обозначена через ρ . Пунктирный участок графика есть линейная экстраполяция из области высоких температур. (Из работы Вейсса и Форера [8].) Анализ этой зависимости дан в работе Коувела и Фишера [6].)

то $B_E \approx \lambda M \approx 5000 \cdot 1700 \approx 10^7$ Гс. Таким образом, обменное поле в железе колоссально велико и значительно превышает магнитные поля, создаваемые всеми магнитными ионами кристалла; в самом деле, поле магнитного иона $\approx \mu_0/a^3$, т. е. для соседних узлов решетки порядка 10^3 Гс (a — постоянная решетки).

Обменное поле дает приблизительное представление о величине сил квантовомеханического обменного взаимодействия. Делая надлежащие предположения, можно показать¹⁾, что выражение для энергии взаимодействия атомов i и j , обладающих спинами \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j , содержит член

$$U = -2JS_i \cdot S_j, \quad (16.6)$$

где J — обменный интеграл, величина которого зависит от степени перекрытия распределений заряда атомов i и j . Модель ферромагнетика, в которой исходят из выражения для энергии вида (16.6), называется *моделью Гейзенберга*.

Распределение заряда в системе из двух электронов зависит от взаимного расположения их спинов, т. е. от того, параллельны они или же антипараллельны²⁾, поскольку принцип Паули исключает ситуацию, когда в данный момент времени в данной точке находятся два электрона с одинаковым направлением спина. Однако та же ситуация, но с антипараллельными спинами не исключается. Таким образом, электростатическая энергия системы будет зависеть от относительной ориентации спинов. Разность энергий, отвечающих двум этим ситуациям, определяет *обменную энергию*. Обменную энергию двух электронов можно записать в виде $-2J\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$, как и в (16.6), т. е. так, как если бы существовала прямая связь между направлениями двух спинов³⁾.

Найдем приближенно связь между обменным интегралом J в (16.6) и обменной константой λ в (16.1), т. е. постоянной

¹⁾ Вывод выражения для обменного взаимодействия можно найти в большинстве учебников по квантовой теории; см. также обзор Ван Флека [3]. Происхождение обменного взаимодействия в диэлектриках рассматривается в статье Андерсона [4], а в металлах — у Херринга [5].

²⁾ Если два электронных спина антипараллельны, волновые функции этих двух электронов должны быть симметричными, т. е. линейная комбинация их произведений должна быть типа $u(\mathbf{r}_1)v(\mathbf{r}_2) + u(\mathbf{r}_2)v(\mathbf{r}_1)$. Если два электронных спина параллельны, то принцип Паули требует, чтобы орбитальная часть волновой функции была антисимметричной, т. е. была типа $u(\mathbf{r}_1)v(\mathbf{r}_2) - u(\mathbf{r}_2)v(\mathbf{r}_1)$; в этом случае видно, что при перестановке координат \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 волновая функция изменяет знак. Если предположить, что координаты совпадают, т. е. $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, то антисимметричная функция обращается в нуль; это означает, что вероятность нахождения в одном месте двух электронов с параллельными спинами равна нулю. См. также рис. 3.6.

³⁾ Выражение (16.6) записано в спиновых операторах \mathbf{S}_i и \mathbf{S}_j . Для многих задач теории ферромагнетизма достаточно хорошим приближением является рассмотрение спинов как классических векторов момента количества движения (импульса).

усредненного поля. Предположим, что рассматриваемый атом имеет z ближайших соседей и взаимодействие каждого из них с центральным атомом характеризуется величиной J . Для более далеких соседей центрального атома будем считать J равным нулю. Энергию U , требуемую для переворачивания данного спина в присутствии всех других спинов, можно записать (пренебрегая компонентами спина \mathbf{S} , перпендикулярными к направлению средней намагниченности) в следующем виде:

$$U = 4JzS^2 = 2\mu B_E = 2\mu (\lambda M_s) = 2\mu (\lambda\mu/\Omega), \quad (16.7)$$

где S — среднее значение \mathbf{S} в направлении намагниченности, Ω — объем, приходящийся на один атом. Средний магнитный момент электрона, обусловленный его спином, есть $\mu = gS\mu_B$, а намагниченность насыщения $M_s = \mu/\Omega$. Следовательно, для λ из (16.7) получим:

$$\lambda = \frac{2Jz\Omega}{g^2\mu_B^2}, \quad (16.8)$$

где z — число ближайших соседей. Используя (16.5) и $\Omega = 1/N$, получим результат теории усредненного поля:

$$J = \frac{3k_B T_c}{2zS(S+1)}. \quad (16.9)$$

Лучшие приближенные решения соответствующей квантовомеханической задачи для величины $zJ/k_B T_c$ дают несколько иные результаты, а именно: при $S = 1/2$ Рашибрук и Вуд [7] для простой кубической, ОЦК и ГЦК структур получили соответственно $k_B T_c/zJ = 0,28; 0,325$ и $0,346$ в отличие от значения $0,500$, вытекающего из (16.9) для этих трех типов структур. Для гейзенберговской модели (16.6) в случае железа (с $S = 1$) наблюдаемой температуре Кюри отвечает $J = 1,19 \cdot 10^{-2}$ эВ.

Температурная зависимость намагниченности насыщения. Для нахождения температурной зависимости намагниченности ниже точки Кюри можно также воспользоваться приближением усредненного поля. Процедура расчета будет аналогичной, но вместо закона Кюри мы для намагниченности воспользуемся полным выражением в виде функции Бриллюэна (15.23). Когда спин $S = 1/2$, имеем согласно (15.20) частный случай функции Бриллюэна, т. е. намагниченность M в виде¹⁾

$$M = N\mu \operatorname{th}(\mu B/k_B T).$$

¹⁾ Через M_s мы часто обозначаем как спонтанную намагниченность, так и намагниченность насыщения, но в тех случаях, когда нет оснований для возможных недоразумений, будем писать просто M .

Рис. 16.3. Графическое решение уравнения (16.11) для приведенной намагниченности m как функции температуры. Приведенная намагниченность m определяется как отношение $M/\mu N$. Левая сторона уравнения (16.11) изображается прямой m с наклоном, равным единице. Правая сторона, $\text{th}(m/t)$, представляется кривыми, изображающими зависимость $\text{th}(m/t)$ от m , при трех различных значениях приведенной температуры $t = k_B T / N\mu^2 \lambda = T/T_c$.

Три кривые соответствуют температурам $2T_c$, T_c и $0,5T_c$. Кривая для $t = 2$ пересекает прямую m только при $m = 0$, что отвечает парамагнитной области (внешнее магнитное поле отсутствует). В случае $t = 1$ (т. е. $T = T_c$) прямая m является касательной к кривой $\text{th } m$ (точка касания — начало координат). В этом случае температура $T = T_c$ является критической и отвечает возникновению ферромагнетизма. Кривая для $t = 0,5$ пересекает прямую m при $m \approx 0,94N\mu$ (ферромагнитная область). При $t \rightarrow 0$ точка пересечения смещается к значению $m = 1$, что отвечает параллельному расположению всех магнитных моментов при абсолютном нуле.

Если опустить (как отсутствующее или пренебрежимо малое) внешнее магнитное поле, то в качестве B надо взять молекулярное поле $B_E = \lambda M$, и тогда

$$M = N\mu \text{th}(\mu\lambda M/k_B T). \quad (16.10)$$

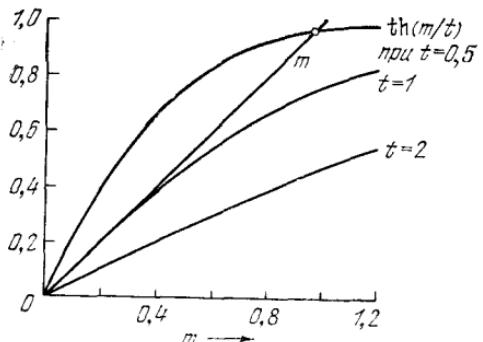
Нетрудно заметить, что решения этого уравнения, отвечающие $M \neq 0$, существуют лишь в интервале температур от 0 до T_c .

Для графического (или численного) решения уравнения (16.10) перепишем его в иной форме, введя приведенную намагниченность $m \equiv M/N\mu$ и приведенную температуру $t \equiv k_B T / N\mu^2 \lambda$; тогда уравнение (16.10) примет вид

$$m = \text{th}(m/t). \quad (16.11)$$

Далее мы построим графики отдельно правой и левой частей этого уравнения, рассматривая их как функции m (см. рис. 16.3). Пересечения прямой m и кривой $\text{th}(m/t)$ дадут нам значения m при каждой из интересующих нас температур. Температура $t = 1$ будет критической температурой, т. е. будет соответствовать точке Кюри $T_c = N\mu^2 \lambda / k_B$. Этот результат находится в согласии с выражением (16.5), полученным для $S = 1/2$.

График зависимости M от T , полученный таким способом, грубо приближенно описывает экспериментальные результаты, как можно видеть из рис. 16.4 для никеля. При увеличении температуры намагниченность плавно уменьшается и обращается в нуль при $T = T_c$. Такое поведение намагниченности дает основание отнести такой переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное к числу фазовых переходов второго рода.



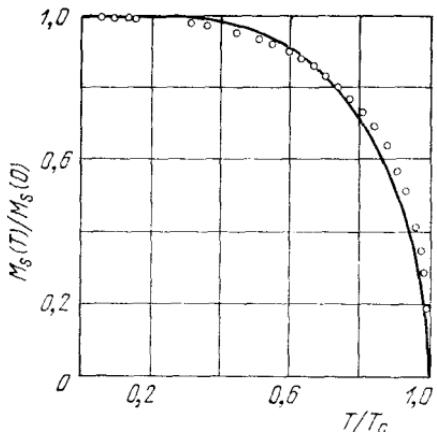


Рис. 16.4. Намагниченность пасынчения никеля как функция температуры. Сплошная кривая — теоретическая для случая $S = 1/2$, построенная на основе теории усредненного поля. Экспериментальные точки приведены по измерениям Вейсса и Форера [8].

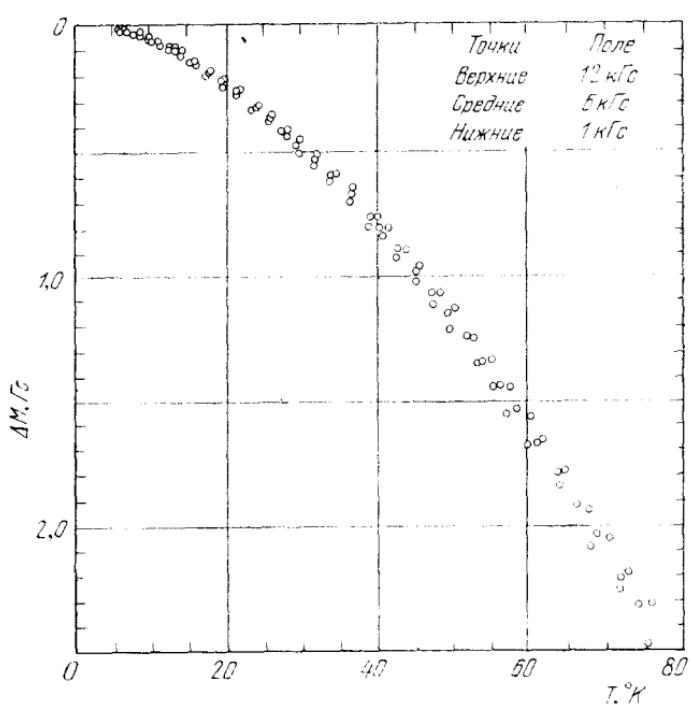


Рис. 16.5. Уменьшение намагниченности никеля при увеличении температуры от 4,2 °К. При построении $\Delta M \equiv 0$ при 4,2 °К. (Из работы [11].)

Теория усредненного поля плохо описывает ход изменения намагниченности при низких температурах. При $T \ll T_c$ аргумент гиперболического тангенса в уравнении (16.11) становится большим и приближенно можно записать:

$$\operatorname{th} \xi \approx 1 - 2e^{-2\xi} + \dots \quad (16.12)$$

Следовательно, в низшем порядке для отклонения намагниченности от значения при $T = 0$, т. е. для $\Delta M \equiv M(0) - M(T)$, имеем:

$$\Delta M \approx 2N\mu \exp(-2\lambda N\mu^2/k_B T). \quad (16.13)$$

Видно, что показатель экспоненты равен $-2T_c/T$. При $T = 0,1 T_c$ получим: $\Delta M/\mu N \approx 2e^{-20} \approx 4 \cdot 10^{-9}$.

Однако экспериментальные данные для области низких температур обнаруживают спад M с температурой значительно более резкий, чем предсказывает формула (16.13). При $T \approx 0,1 T_c$ из данных, приведенных на рис. 16.5, следует, что $\Delta M/M \approx \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Главный член в выражении для ΔM , как показывает опыт, должен иметь вид

$$\Delta M = M(0) C_{1/2} T^{1/2}, \quad (16.14)$$

где постоянная $C_{1/2}$ имеет экспериментальное значение $(7,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ град $^{-3/2}$ для Ni и $(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ град $^{-3/2}$ для Fe. Результат (16.14) находит соответственное объяснение в теории спиновых волн, которая будет ниже рассмотрена.

Намагниченность насыщения при абсолютном нуле. В табл. 16.2 приведены типичные значения намагниченности насыщения M_s , эффективное число магнетонов Бора n_B и ферромагнитные температуры Кюри $T_c^{\text{ФМ}}$. Эффективное число магнетонов Бора для ферромагнетика определяется из соотношения $M_s(0) = n_B N \mu_B$, где N — число формульных единиц элемента (или

Т А Б Л И ЦА 16.2
Ферромагнитные кристаллы

Вещество	Намагниченность насыщения M_s , Гс		n_B (0 °К) на формульную единицу	Ферромагнитная точка Кюри $T_c^{\text{ФМ}}$, °К	Вещество	Намагниченность насыщения M_s , Гс		n_B (0 °К) на формульную единицу	Ферромагнитная точка Кюри $T_c^{\text{ФМ}}$, °К
	КОМН. ТЕМП.	0 °К				КОМН. ТЕМП.	0 °К		
Fe	1707	1740	2,22	1043	CrO ₂	515	—	2,03	386
Co	1400	1446	1,72	1388	MnOFe ₂ O ₃	410	—	5,0	573
Ni	485	510	0,606	627	FeOFe ₂ O ₃	480	—	4,1	858
Gd	—	2010	7,10	292	CoOFe ₂ O ₃	400	—	3,7	793
Dy	—	2920	10,0	85	NiOFe ₂ O ₃	270	—	2,4	858
Cu ₂ MnAl	500 (550)	(4,0)	710	CuOFe ₂ O ₃	135	—	—	1,3	728
MnAs	670	870	3,4	318	MgOFe ₂ O ₃	110	—	1,1	713
MnBi	620	680	3,52	630	UH ₃	—	230	0,90	180
Mn ₄ N	183	—	1,0	743	EuO	—	1920	6,8	69
MnSb	710	—	3,5	587	GdMn ₂	—	215	2,8	303
MnB	152	163	1,92	578	Gd ₃ Fe ₅ O ₁₂	0	605	16,0	564
CrTe	247	—	2,5	339	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ (YIG)	130	200	5,0	560
CrBr ₃	—	—	—	33					

Данные отобраны с помощью Р. Бозорта. Основные источники: [9] и [10].

соединения) на единицу объема. Не следует путать величину n_B с парамагнитным эффективным числом магнетонов p , определенным соотношением (15.26).

Наблюдаемые значения n_B часто не являются целыми числами. Возможные причины этого весьма разнообразны. Одна из них — спин-орбитальное взаимодействие, которое может приводить как к добавлению, так и к вычитанию орбитального магнитного момента. Другая возможная причина в ферромагнитных металлах связана с электронами проводимости, которые могут создавать локальную намагниченность в области парамагнитных ионных остовов. Третью возможную причину можно пояснить при помощи схемы спиновых конфигураций для ферримагнетика, приведенной на рис. 16.1 (крайняя справа): если, например, проекция спина одного атома равна $-S$, а двух других $+S$, то средний спин равен $\frac{1}{3}S$ и средний магнитный момент на формульную единицу получится дробным.

Для объяснения дробности можно также привлечь зонную модель [5, 12–14], по-видимому, наиболее подходящую для объяснения ферромагнетизма таких переходных металлов, как Fe, Co, Ni. Этот подход иллюстрируется рисунками 16.6 и 16.7. На рис. 16.6 показано заполнение $4s$ - и $3d$ -зон для меди, не являющейся ферромагнитной. Если у меди удалить один электрон, то получим никель с вакантным состоянием в $3d$ -зоне. В схеме заполнения зон никеля, показанной на рис. 16.7, *a* для $T > T_c$, по сравнению с медью удалено из $3d$ -зоны $2 \cdot 0,27 = 0,54$ электрона, а из $4s$ -зоны соответственно 0,46 электрона. Схема заполнения зон никеля в ферромагнитном состоянии при абсолютном нуле показана на рис. 16.7, *b*. Никель — ферромагнетик и у него при абсолютном нуле $n_B = 0,6$ магнетонов Бора на один атом. Если сделать поправку на вклад в магнитный момент¹⁾, обусловленный орбитальным движением электронов, то остаток составит 0,54 электрона на атом (имеются в виду электроны с нескомпенсированными спинами, ориентированными преимущественно в одном направлении).

Обусловленное обменом возрастание восприимчивости было предметом задачи 15.9.

Возникает вопрос, существуют ли какие-либо простые ферромагнитные диэлектрики, в которых все электронные спины иона параллельны в основном состоянии? Таких простых ферромагнетиков обнаружено немного; к их числу относятся CrBr_3 , EuO и EuS ²⁾.

¹⁾ См. работу Аргиреса и Киттеля [15]. Число эффективных ферромагнитных электронов n_e равно как раз n_B с учетом поправки на вклад от орбитального момента. Мы имеем $n_e = 2n_B/g$, где g — фактор спектроскопического расщепления (см. гл. 15 и 17). У металлического никеля $g = 2,20$.

²⁾ Обзор свойств ферромагнитных соединений европия дан в работе Макгайра и Шефера [16]; многочисленные работы по CrBr_3 указаны в статье Девиса и Нарата [17].

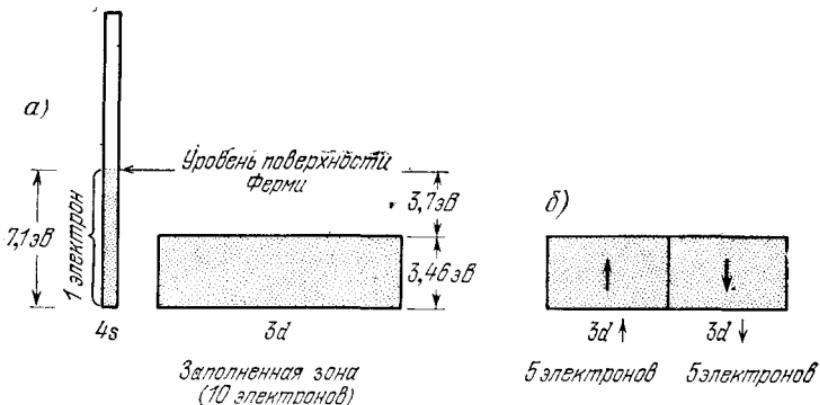


Рис. 16.6. *a)* Схема заполнения 4s- и 3d-зон в металлической меди. В 3d-зоне может располагаться 10 электронов (на атом), и в меди она целиком заполнена. В 4s-зоне может располагаться 2 электрона (на атом); показано, что она заполнена наполовину, поскольку атом меди имеет вне заполненной 3d-оболочки один валентный электрон. Приведенные на схеме значения энергий взяты из расчетов Ховарта. Из схемы следует, что нижние края обеих зон отвечают почти одинаковой энергии, это обстоятельство следует считать случайным совпадением. *б)* На этой схеме заполненная 3d-зона условно разделена на две подзоны, в которых спины антипараллельны; в каждой подзоне по 5 электронов. Поскольку обе подзоны заполнены целиком, то суммарный спин d-зоны равен нулю (а, следовательно, равна нулю и полная намагниченность).

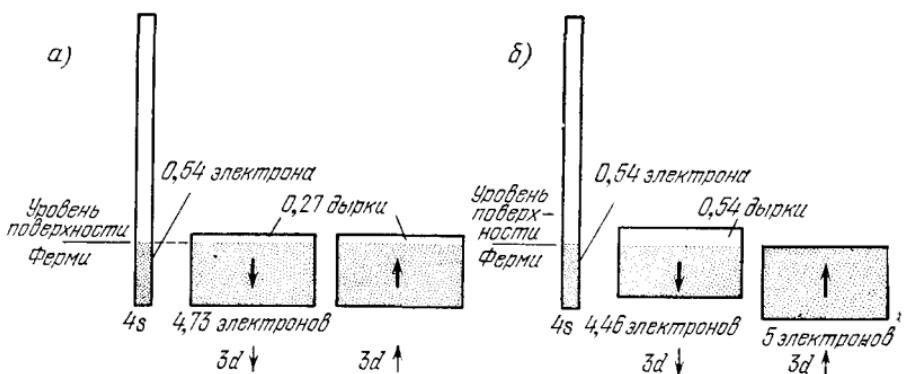
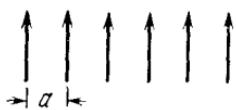
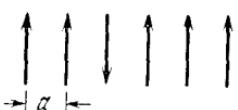


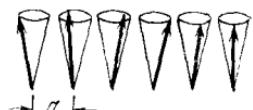
Рис. 16.7. *а)* Схема заполнения зон в никеле выше точки Кюри. Полный магнитный момент равен нулю. Подзоны $3d\uparrow$ и $3d\downarrow$ заполнены не целиком, в каждой имеется по равному числу дырок (0,27). *б)* Схема заполнения зон в никеле при абсолютном нуле. Подзоны $3d\uparrow$ и $3d\downarrow$ сдвинуты по энергетической шкале и отделены одна от другой за счет обменного взаимодействия. Подзона $3d\uparrow$ заполнена целиком, подзона $3d\downarrow$ содержит 4,46 электронов и 0,54 дырки. Обычно считают, что в 4s-зоне электроны с противоположными направлениями спина содержатся в равном числе и поэтому нет необходимости выделять в ней подзоны. Полный магнитный момент, равный $0,54\mu_B$ на атом, обусловлен избытком населенности $3d\uparrow$ -подзоны по сравнению с $3d\downarrow$ -подзоной. Если приписывать намагниченность дыркам, то наличие их в $3d\downarrow$ -подзоне в количестве 0,54 (на атом) дает нужную величину полного магнитного момента.



а)



б)



в)

Рис. 16.8. *а)* Классическая схема основного состояния простого ферромагнетика — все спины параллельны и направлены в одну сторону. *б)* Возможное возбужденное состояние — один спин перевернут. *в)* Низколежащие элементарные возбуждения — спиновые волны. Концы спиновых векторов прецессируют по поверхностям конусов так, что каждый следующий находится в постоянной фазе с предыдущим (угол остается постоянным).

Спиновые волны. В основном состоянии простого ферромагнетика все спины параллельны, как на схеме рис. 16.8, *а*. Рассмотрим N спинов величиной S , расположенных в цепочке (или по кольцу), и предположим, что соседние спины связаны гейзенберговским взаимодействием типа (16.6):

$$U = -2J \sum_{p=1}^N \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p+1}, \quad (16.15)$$

где J — обменный интеграл, а $\hbar \mathbf{S}_p$ — спиновый момент количества движения электрона в узле с номером p . Если считать спины \mathbf{S}_p классическими векторами, то в основном состоянии $\mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p+1} = S^2$ и обменная энергия системы $U_0 = -2NJS^2$. Какова энергия первого возбужденного состояния такой системы? Рассмотрим некоторое возбужденное состояние, в котором имеется один перевернутый спин (см. рис. 16.8, *б*). Из формулы (16.15) видно, что такое изменение состояния приведет к возрастанию энергии на величину $8JS^2$, поэтому $U_1 = U_0 + 8JS^2$.

Возбуждения значительно меньшей энергии можно образовать, если допустить, что все спины повернулись лишь частично, как на рис. 16.8, *в*. Элементарные возбуждения спиновой системы имеют характер волн и называются *спиновыми волнами*, а когда проквантованы — *магнонами* (рис. 16.9). Они сходны с колебаниями решетки, или фононами. Спиновые волны представляют собой колебания относительной ориентации спинов

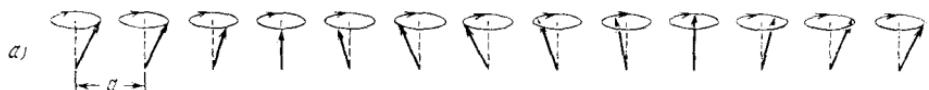


Рис. 16.9. Спиновая волна в линейной цепочке спинов. *а)* Вид цепочки спинов в перспективе (сбоку). *б)* Вид цепочки спинов сверху; показана длина волны. Волна изображена линией, проходящей через концы спиновых векторов.

в решетке, точно так же как упругие волны в кристалле есть колебания атомов относительно своих равновесных положений в кристаллической решетке.

Теперь мы дадим классический вывод дисперсионного закона для магнитонов, исходя из модели системы, в которой имеет место взаимодействие типа (16.15). Члены в сумме (16.15), которые содержат спины с номером p , выпишем отдельно:

$$-2JS_p \cdot (\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1}). \quad (16.16a)$$

Для магнитного момента в узле p , как и в (15.15), имеем:

$$\mu_p = -g\mu_B \mathbf{S}_p. \quad (16.16b)$$

Тогда (16.16a) примет вид

$$-\mu_p \cdot [(-2J/g\mu_B)(\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1})]. \quad (16.16b)$$

Это выражение имеет форму произведения

$$-\mu_p \cdot \mathbf{B}_p. \quad (16.16c)$$

Здесь \mathbf{B}_p не что иное, как эффективное магнитное поле, или обменное поле, которое действует на спин с номером p ; для этого поля согласно (16.16c) и (16.16b) имеем:

$$\mathbf{B}_p = (-2J/g\mu_B)(\mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_{p+1}). \quad (16.17)$$

Из элементарной механики известно, что изменение во времени момента количества движения $\hbar\mathbf{S}_p$ равно вращающему моменту $\mu_p \times \mathbf{B}_p$, действующему на спин:

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_p}{dt} = \mu_p \times \mathbf{B}_p, \quad (16.18)$$

или

$$\frac{d\mathbf{S}_p}{dt} = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \mathbf{S}_p \times \mathbf{B}_p = \frac{2J}{\hbar} (\mathbf{S}_p \times \mathbf{S}_{p-1} + \mathbf{S}_p \times \mathbf{S}_{p+1}). \quad (16.19)$$

Это уравнение перепишем в компонентах по осям декартовой системы координат:

$$\frac{dS_p^x}{dt} = \frac{2J}{\hbar} [S_p^y(S_{p-1}^z + S_{p+1}^z) - S_p^z(S_{p-1}^y + S_{p+1}^y)], \quad (16.20)$$

и еще два аналогичных уравнения для dS_p^y/dt и dS_p^z/dt . Эти уравнения содержат произведения компонент спина и, следовательно, являются нелинейными.

Если амплитуда возбуждения мала (т. е. если $S_p^x, S_p^y \ll S$), то, положив все $S_p^z = S$ и пренебрегая членами, содержащими произведения S^x и S^y в уравнении для dS^z/dt , мы получим приближенно линейную систему уравнений. Эта линеаризованная

система уравнений имеет вид:

$$\frac{dS_p^x}{dt} = \frac{2JS}{\hbar} (2S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y), \quad (16.21a)$$

$$\frac{dS_p^y}{dt} = -\frac{2JS}{\hbar} (2S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x), \quad (16.21b)$$

$$\frac{dS_p^z}{dt} = 0. \quad (16.22)$$

Аналогично задаче о фононах в гл. 5 мы ищем решения уравнений (16.21) в виде бегущих волн в форме

$$S_p^x = u e^{i(pka - \omega t)}, \quad S_p^y = v e^{i(pka - \omega t)}, \quad (16.23)$$

где u и v — константы, p — целые числа, a — постоянная решетки. Подставляя (16.23) в (16.21a) и (16.21b), получим систему уравнений для u и v :

$$\begin{aligned} -i\omega u &= \frac{2JS}{\hbar} (2 - e^{-ika} - e^{ika}) v = \frac{4JS}{\hbar} (1 - \cos ka) v; \\ -i\omega v &= -\frac{2JS}{\hbar} (2 - e^{-ika} - e^{ika}) u = -\frac{4JS}{\hbar} (1 - \cos ka) u. \end{aligned}$$

Эти уравнения линейны и однородны и поэтому имеют нетри-виальные решения лишь при условии, что детерминант из коэффициентов при неизвестных равен нулю:

$$\left| \begin{array}{cc} i\omega & \frac{4JS}{\hbar} (1 - \cos ka) \\ -\frac{4JS}{\hbar} (1 - \cos ka) & i\omega \end{array} \right| = 0. \quad (16.24)$$

Отсюда следует, что

$$\hbar\omega = 4JS(1 - \cos ka). \quad (16.25)$$

График зависимости (16.25) приведен на рис. 16.10. Из полученного решения следует, что $v = -iu$, т. е. решение описывает круговую прецессию¹⁾ каждого спина относительно оси z .

Соотношение (16.25) и является дисперсионным законом $\omega(k)$ для спиновых волн в одномерной системе для модели, в которой учитывается взаимодействие лишь ближайших соседей²⁾. В случае длинных волн $ka \ll 1$ и можно приближенно положить $1 - \cos ka \approx 1/2(ka)^2$. В этом предельном случае закон (16.25) примет вид

$$\hbar\omega \approx (2JSa^2) k^2. \quad (16.26)$$

¹⁾ В этом легко убедиться, взяв вещественную часть (16.23) и положив v равным $-iu$. Тогда

$$S_p^x = u \cos(pka - \omega t), \quad S_p^y = u \sin(pka - \omega t).$$

²⁾ Точно тот же результат получается и при квантовомеханическом решении (см. книгу Киттеля [18]).

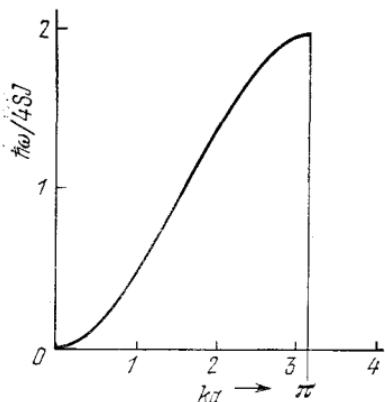


Рис. 16.10. Дисперсионный закон для спиновых волн в одномерном ферромагнетике (модель, в которой учитываются взаимодействия лишь ближайших соседей).

Заметим, что здесь частота пропорциональна k^2 , тогда как для фонов в таком же предельном случае длинных волн частота пропорциональна k .

Дисперсионный закон для ферромагнитных кубических решеток (простой кубической, ОЦК и ГЦК) в приближении ближайших соседей можно представить в виде (см. задачу 16.1)

$$\hbar\omega = 2JS \left[z - \sum_{\delta} \cos(\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}) \right], \quad (16.27)$$

где суммирование ведется по z векторам, обозначенным через δ , которые соединяют центральный атом с его ближайшими соседями. При $ka \ll 1$ главные члены в разложении (16.27) имеют один и тот же вид

$$\hbar\omega = (2JSa^2) k^2 \quad (16.28)$$

для всех трех кубических решеток (здесь a — постоянная решетки). Коэффициент при k^2 часто можно точно определить из результатов опытов по спин-волновому резонансу на тонких пленках (см. гл. 17).

Квантование спиновых волн. Значения полного спинового квантового числа системы N спинов величиной S равны NS , $NS - 1$, $NS - 2$, ... Это следует из квантовомеханической теории момента количества движения. В основном состоянии ферромагнетика полное спиновое число имеет величину NS : в основном состоянии все спины параллельны. Возбуждение спиновой волны уменьшает величину полного спина, поскольку спины становятся непараллельными. Будем искать соотношение между амплитудой спиновой волны и величиной уменьшения z -компоненты полного спинового квантового числа.

Рассмотрим спиновую волну (16.23), имея в виду, что $v = -iu$, и получим, как и ранее:

$$S_p^x = u e^{i(pka - \omega t)}, \quad S_p^y = -iu e^{i(pka - \omega t)}. \quad (16.29)$$

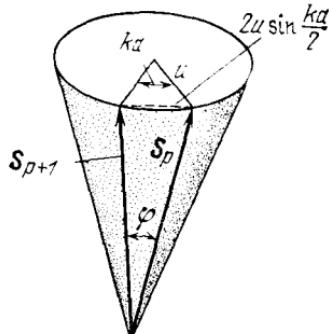


Рис. 16.11. Схема, показывающая два последующих положения вектора спина в спиновой волне. Эта схема иллюстрирует связь угла φ между двумя положениями спина с амплитудой спиновой волны u и фазовым углом ka . Длина пунктирной прямой равна $2u \sin(ka/2)$. Если спин равен S , то $S \sin(\varphi/2) = u \sin(ka/2)$.

Компонента спина, перпендикулярная к оси z , равна u независимо от номера узла p и независимо от времени. Для малых амплитуд $u/S \ll 1$ для z -компоненты спина имеем:

$$S_z = (S^2 - u^2)^{1/2} \approx S - \frac{u^2}{2S}. \quad (16.30)$$

Для разности $N(S - S_z)$ квантовая теория допускает лишь целые числовые значения.

Если N — полное число спинов, а $(NS - n_k)$ — z -компоненты полного спина, когда возбуждена спиновая волна k , то согласно (16.30) мы имеем следующее условие квантования для спиновой волны с амплитудой u_k :

$$n_k \approx \frac{Nu_k^2}{2S}, \quad \text{или} \quad u_k^2 \approx \frac{2Sn_k}{N}. \quad (16.31)$$

Здесь n_k — целое число, равное количеству магнонов, возбужденных с волновым вектором k . Каждый магнон уменьшает z -компоненту полного спина на единицу.

Возникает вопрос об энергии магнонов ϵ_k : удовлетворяет ли она тому же квантовому условию

$$\epsilon_k = n_k \hbar \omega_k, \quad (16.32)$$

которое имеет место для фотонов и фононов? Обменная энергия (16.15) зависит от косинуса угла между спинами, находящимися в соседних узлах p и $p + 1$. Согласно (16.29) разность фаз в один и тот же момент времени t между соседними спинами равна ka радиан. Концы двух спиновых векторов на рис. 16.11 находятся на расстоянии $2u \sin(ka/2)$; следовательно, угол φ между этими векторами определяется соотношением

$$\sin(\varphi/2) = (u/S) \sin(ka/2). \quad (16.33)$$

При $u/S \ll 1$ можно $\cos \varphi$ представить в виде

$$\cos \varphi = 1 - 2(u/S)^2 \sin^2(ka/2). \quad (16.34)$$

Тогда обменная энергия U (16.15)

$$U \approx -2JNS^2 + 4Ju^2 \sin^2(ka/2) = -2JNS^2 + 2JNu^2(1 - \cos ka). \quad (16.35)$$

Энергия возбуждения спиновой волны с амплитудой u_k и волновым вектором \mathbf{k} равна

$$\epsilon_k = 2JNu_k^2(1 - \cos ka),$$

или, с учетом условия квантования (16.31), имеем результат в виде (16.32):

$$\epsilon_k = 4JS(1 - \cos ka)n_k = n_k\hbar\omega_k, \quad (16.36)$$

где $\hbar\omega_k$ дается формулой (16.25).

Тепловое возбуждение магнонов. При тепловом равновесии среднее значение n_k определяется функцией распределения Планка¹⁾:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_k/k_B T) - 1}. \quad (16.37)$$

Полное число магнонов, возбужденных при температуре T , равно

$$\sum_k n_k = \int d\omega \mathcal{D}(\omega) \langle n(\omega) \rangle, \quad (16.38)$$

где $\mathcal{D}(\omega)$ — число магнитных мод на единичный частотный интервал (точно так же, как для фононов в гл. 6). Интеграл следует брать по всем разрешенным значениям \mathbf{k} в первой зоне Бриллюэна. При достаточно низких температурах пределы интегрирования можно распространить от 0 до ∞ , поскольку $\langle n(\omega) \rangle \rightarrow 0$ экспоненциально при $\omega \rightarrow \infty$.

Магноны для каждого значения \mathbf{k} имеют только одно состояние поляризации. В случае трех измерений число мод с величиной волнового вектора, меньшей k , равно $(1/2\pi)^3(4\pi k^3/3)$ на единицу объема; при этом величина $\mathcal{D}(\omega)d\omega$, т. е. число магнонов в частотном интервале шириной $d\omega$ вблизи частоты ω , равно

$$\frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \frac{dk}{d\omega} d\omega.$$

В приближении (16.28) имеем:

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{4JSa^2k}{\hbar} = 2 \left(\frac{2JSa^2}{\hbar} \right)^{1/2} \omega^{1/2}.$$

¹⁾ Соображения, приводящие к этому утверждению, точно те же, что и для фононов или фотонов. Функция распределения Планка имеет силу во всех задачах, где система энергетических уровней идентична с системой уровней гармонического осциллятора или набора гармонических осцилляторов.

Итак, функция плотности мод для магнонов такова:

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2JSa^2} \right)^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (16.39)$$

Оценим (16.38), используя (16.39):

$$\sum_k n_k = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2JSa^2} \right)^{1/2} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^{1/2}}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} = \\ = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{2JSa^2} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^x - 1}. \quad (16.40)$$

Определенный интеграл в правой части (16.40) относится к числу табличных, его значение равно $4\pi^2 \cdot 0,0587$.

Число атомов N на единицу объема можно записать в виде Q/a^3 , где $Q = 1; 2; 4$ соответственно для простой кубической, ОЦК и ГЦК решеток (a — ребро куба). Поскольку отношение $(\sum n_k)/NS$ равно относительному изменению намагниченности $\Delta M/M(0)$, то получим:

$$\boxed{\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{0,0587}{SQ} \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^{1/2}.} \quad (16.41)$$

Этот результат¹⁾ был впервые получен Ф. Блохом [19] и известен под названием закона $T^{1/2}$ Блоха; он имеет вид (16.14), установленный экспериментально. Физические основы закона $T^{1/2}$ являются предметом задачи 16.8.

Упругое и неупругое рассеяние нейtronов. В гл. 5 мы обсуждали вопрос об определении формы фононного спектра по данным неупрогоего рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. Картина рассеяния рентгеновских фотонов определяется пространственным распределением электронного заряда, т. е. лишь плотностью заряда, независимо от наличия или отсутствия намагниченности. Нейтроны же, распространяясь в кристалле, обнаруживают два аспекта своих свойств: и волновой, и магнитный, поскольку обладают собственным магнитным моментом;

¹⁾ Результат (16.41) является прямым следствием простейшей модели Гейзенберга, когда в гамильтониане Гейзенberга учитывается лишь главный член (изотропный обмен). Чтобы продвинуться дальше в анализе происходящих в ферромагнетике явлений, следует воспользоваться полным дисперсионным законом, а не упрощенным: интегрирование в (16.38) вести не от 0 до ∞ (как мы делали), а по первой зоне Бриллюэна. Кроме того, следует принять во внимание взаимодействие между магнонами, влияние внешних магнитных полей, эффективных полей анизотропии, диполь-дипольное взаимодействие между спинами. Один из этих факторов — взаимодействие между магнонами — можно в настоящее время учесть сравнительно элементарным способом, предложенным в работах М. Блох [20].

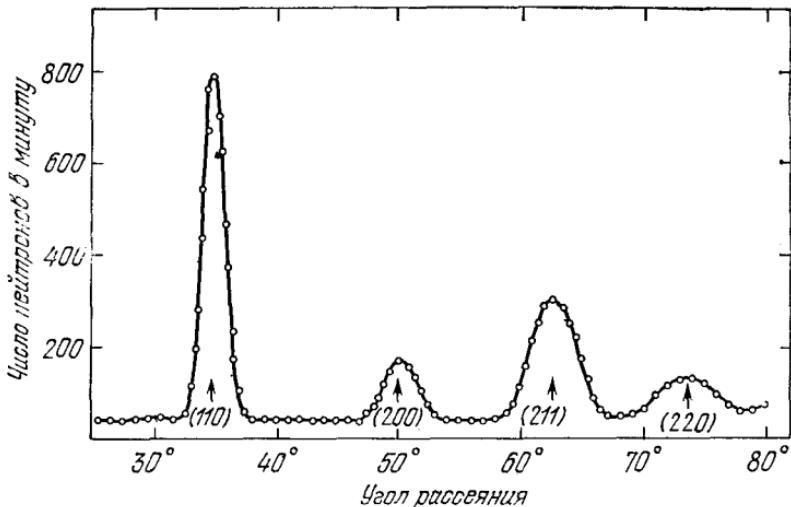


Рис. 16.12. Нейтрон-дифракционная картина для железа. Наблюдаемые отражения удовлетворяют правилу индексов для ОЦК структуры: сумма индексов есть целое четное число для каждого отражения [21].

постому на их рассеяние влияет как пространственное распределение ядер, так и пространственное распределение магнитных моментов электронных оболочек. Нейтрон-дифракционная картина, полученная на кристалле железа, приведена для иллюстрации на рис. 16.12.

Магнитный момент нейтрона взаимодействует с магнитным моментом электрона. Эффективное сечение нейтрон-электронного взаимодействия того же порядка величины, что и нейтрон-ядерного взаимодействия. Изучение дифракции нейтронов на магнитных кристаллах позволяет определять пространственное распределение и направления магнитных моментов, а также оценивать величины последних. Кроме того нейтроны могут испытывать неупругое рассеяние на магнитной структуре, при этом происходит как рождение, так и аннигиляция магнонов. Это явление дает возможность экспериментального определения спектра магнонов.

Дифракция нейтронов позволяет также исследовать магнитные моменты отдельных компонент магнитных сплавов. На рис. 16.13 для примера приведены результаты для бинарных сплавов системы Fe—Co (которые являются ферромагнитными). Заметим, что атомы кобальта не изменяют своего магнитного момента, оказавшись в сплаве, тогда как средний магнитный момент атомов железа по мере увеличения концентрации кобальта возрастает до $3\mu_B$. Намагниченности ряда сплавов приведены на рис. 16.14 (эта диаграмма широко известна).

При неупругом рассеянии нейтрона может образоваться (см. схему на рис. 16.15) или исчезнуть магнон. Если волновой

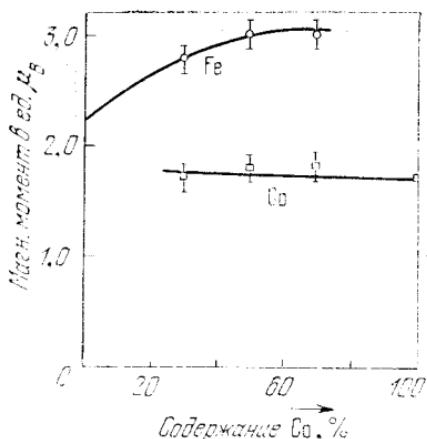


Рис. 16.13. Моменты, приписываемые 3d-электронам в сплаве Fe—Co, как функция состава сплава [22].

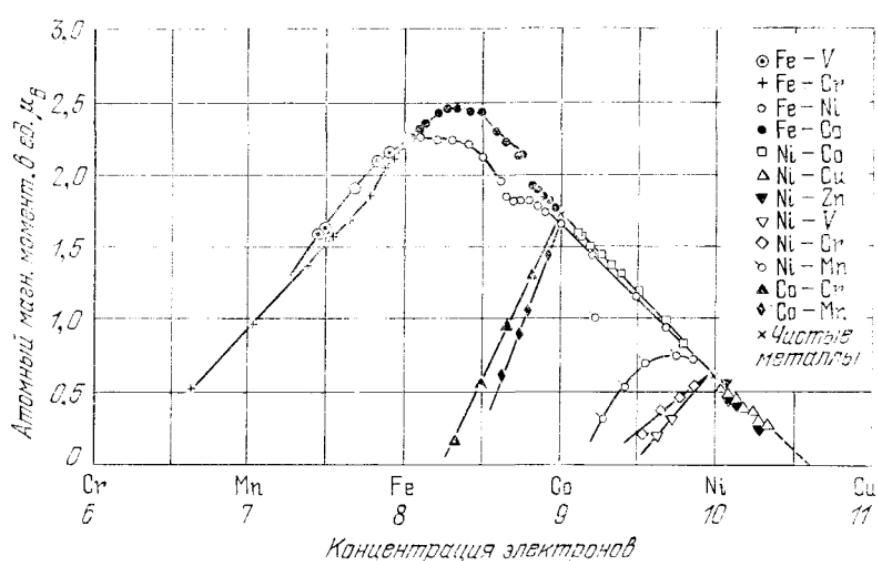


Рис. 16.14. Средние атомные магнитные моменты бинарных сплавов элементов группы железа. (По Бозорту.)

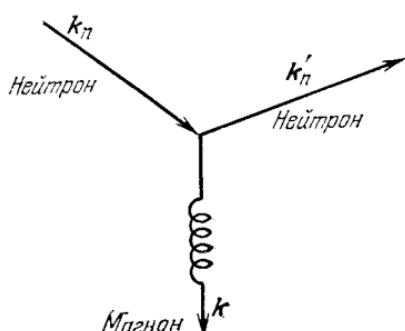


Рис. 16.15. Схема рассеяния нейтрона с образованием магнона.

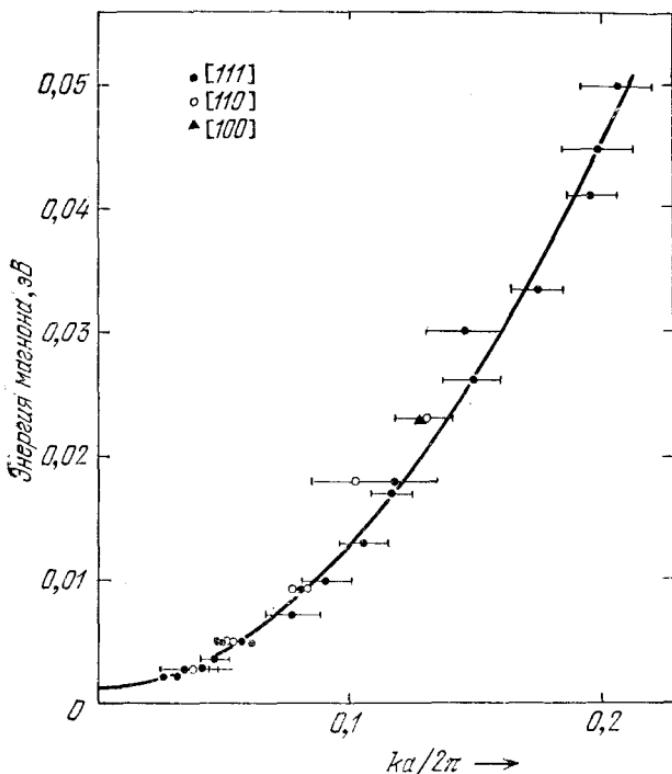


Рис. 16.16. Спектр магнонов кобальтового сплава (92% Co, 8% Fe) при комнатной температуре; структура сплава — ГЦК. (Из работы [23].) Сплошная кривая наилучшим образом соответствует теоретической. Приведенные экспериментальные данные относятся к значениям k , «не углубляющимся» сколько-нибудь далеко вну́тре зоны Бриллюэна.

вектор падающего нейтрона равен \mathbf{k}_n , а после рассеяния он равен \mathbf{k}'_n и при рассеянии образовался магнон с волновым вектором \mathbf{k} , то в силу закона сохранения импульса кристалла имеем соотношение

$$\mathbf{k}_n = \mathbf{k}'_n + \mathbf{k} + \mathbf{G}, \quad (16.42)$$

где \mathbf{G} — произвольный вектор обратной решетки. В силу закона сохранения энергии

$$\frac{\hbar^2 k_n^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k'_n{}^2}{2M_n} + \hbar\omega_k, \quad (16.43)$$

где $\hbar\omega_k$ — энергия магнона, образовавшегося в акте рассеяния нейтрона. На рис. 16.16 приведен магненный спектр для сплава Co—Fe с большим содержанием кобальта, установленный на основе изучения неупругого рассеяния нейтронов.

Дисперсионные кривые для магнонов можно выделить из экспериментальных дисперсионных кривых для фононов (для

того же самого кристалла), имея в виду следующие два свойства: 1) магноны исчезают (или по крайней мере средняя длина их свободного пробега становится очень малой) при температурах несколько выше точки Кюри; 2) интенсивность рассеяния нейтронов на магнонах пропорциональна квадрату той компоненты спина образца, которая перпендикулярна к вектору рассеяния нейтрона $\mathbf{k}'_n - \mathbf{k}_n$ (это показано в книге Киттеля [18]). Таким образом, относительная интенсивность неупругого рассеяния фононов и магнонов может изменяться при надлежащих поворотах образца, позволяя тем самым достоверно идентифицировать магноны.

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ФЕРРИМАГНЕТИКОВ

Во многих ферромагнитных кристаллах намагниченность насыщения при абсолютном нуле температуры не отвечает параллельному расположению магнитных моментов составляющих кристалл парамагнитных ионов; это было замечено даже у таких кристаллов, для которых имелись убедительные свидетельства в пользу того, что содержащиеся в них индивидуальные парамагнитные ионы имеют присущий им свой нормальный парамагнитный момент.

Наиболее известным и весьма типичным примером такого вещества является магнетит Fe_3O_4 , или, точнее, $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Из табл. 15.2 видно, что трехвалентный ион Fe^{3+} находится в состоянии со спином $S = 5/2$ и равным нулю орбитальным моментом. Каждый такой ион должен давать вклад в намагниченность насыщения, равный $5\mu_B$. Двухвалентный ион Fe^{2+} имеет спин, равный 2, и его вклад должен составлять $4\mu_B$, если не учитывать некоторый возможный вклад за счет орбитального момента. Таким образом, эффективное число магнетонов Бора на формуль-

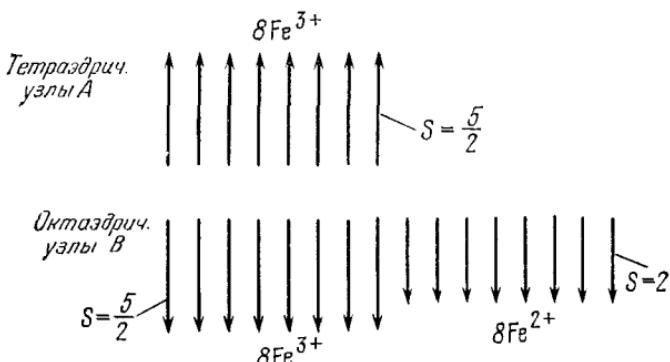


Рис. 16.17. Схема спиновых моментов в магнетите $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, показывающая, как компенсируют друг друга спины ионов Fe^{3+} . Остаются нескомпенсированными лишь спиновые моменты ионов Fe^{2+} . Различие типов узлов (здесь A и B) поясняется ниже на рис. 16.19.

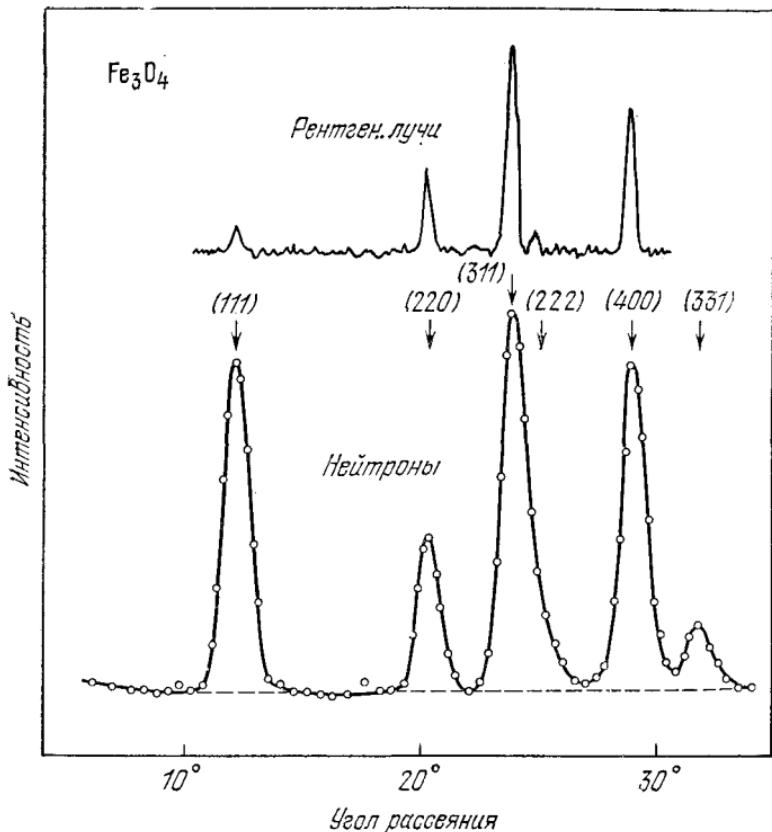


Рис. 16.18. Рентгеновская и нейтронная дифракционные картины магнетита при комнатной температуре [21]. Вклад магнитного рассеяния заметно проявляется в нейтронной дифракционной картине [особенно резко для линии (111)]. Относительные интенсивности нейtron-дифракционных линий весьма чувствительны к распределению по узлам электронных магнитных моментов ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Значения интенсивностей, вычисленные для модели ферромагнетика, предложенной Неелем, хорошо согласуются с наблюдаемыми интенсивностями:

Отражения	(111)	(220)	(311) + (222)	(400)	(331)
Интенсивность вычисл.	934	343	1060	765	110
Интенсивность набл.	860	360	1070	780	135

ную единицу (в случае магнетита это $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) должно, казалось бы, составлять $4\mu_B + (2 \cdot 5)\mu_B = 14\mu_B$, если все спины параллельны и одинаково ориентированы. Однако наблюдаемое значение (см. табл. 16.2) для магнетита равно $4,1\mu_B$.

Это противоречие снимается, если предположить (см. работу Нееля [24]), что магнитные моменты ионов Fe^{3+} попарно антипараллельны друг другу и, следовательно, наблюдаемый момент обусловлен лишь ионами Fe^{2+} (см. схему на рис. 16.17).

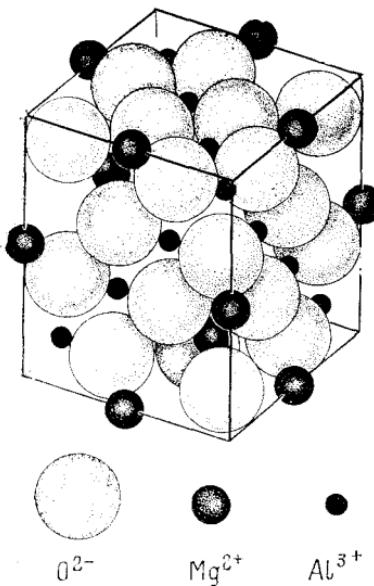


Рис. 16.19. Кристаллическая структура минерала шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$). Ионы Mg^{2+} занимают тетраэдрические узлы; каждый окружен четырьмя ионами кислорода. Ионы Al^{3+} занимают октаэдрические узлы; каждый окружен шестью ионами кислорода. Такая структура, когда ионы двухвалентного металла занимают именно тетраэдрические узлы, называется структурой *нормальной шпинели*. В структуре *обращенной шпинели* тетраэдрические узлы заняты ионами трехвалентного металла, а октаэдрические заняты поровну двух- и трехвалентными ионами металла.

Результаты нейтрон-дифракционных исследований магнетита, приведенные на рис. 16.18, согласуются с этой моделью Нееля.

Систематическое рассмотрение различных возможностей, связанных с описанным типом спинового упорядочения, было проведено Неелем с использованием всех имевшихся в тот период (1948 г.) сведений о важнейшем классе магнитных окислов, известном под названием ферритов¹). Термин «ферримагнетик» первоначально был введен для веществ со спиновым упорядочением типа наблюдавшегося в ферритах, т. е. типа, показанного на схеме, приведенной на рис. 16.17, но затем этот термин приобрел более широкий смысл и его стали применять по отношению почти ко всем соединениям, в которых одна часть ионов имеет момент, антипараллельный моменту других ионов. Большинство ферримагнетиков являются плохими проводниками электричества, и это их качество используется в приборных применениях.

Кубические ферриты имеют кристаллическую структуру *шпинели*; модель этой структуры приведена на рис. 16.19. В элементарной кубической ячейке имеется 8 занятых тетраэдрических узлов (обозначаемых буквой A), 16 занятых октаэдрических узлов (обозначаемых буквой B). Длина ребра куба (постоянная решетки) равна примерно 8 Å. Любопытной особенностью ферритов со структурой шпинели является то, что все обменные взаимодействия (AA, AB и BB) приводят к *антитаралльному* расположению спинов, связанных этими взаимодей-

¹⁾ Общая химическая формула феррита имеет вид $MO \cdot Fe_2O_3$, где M — двухвалентный катион; чаще всего это Zn, Cd, Fe, Ni, Cu, Co или Mg.

ствиями. Наиболее сильным является взаимодействие AB ; в подрешетке из узлов A спины ориентированы одинаково (параллельны друг другу), то же в подрешетке узлов B , при этом все спины подрешетки A антипараллельны спинам подрешетки B . Принято считать, что все обменные интегралы J_{AA} , J_{AB} , J_{BB} отрицательны¹⁾.

Покажем теперь, как три антиферромагнитных взаимодействия могут дать результирующий ферримагнетизм. Усредненные поля, действующие на спины в подрешетках A и B , можно записать в виде

$$\mathbf{B}_A = -\lambda \mathbf{M}_A - \mu \mathbf{M}_B, \quad \mathbf{B}_B = -\mu \mathbf{M}_A - v \mathbf{M}_B; \quad (16.44)$$

здесь принято, что постоянные λ , μ и v положительны. Антипараллельность ориентации спинов (антиферромагнитное взаимодействие) учтена знаками минус в правой части (16.44). Для плотности энергии взаимодействия имеем:

$$U = -\frac{1}{2} (\mathbf{B}_A \cdot \mathbf{M}_A + \mathbf{B}_B \cdot \mathbf{M}_B) = \frac{1}{2} \lambda M_A^2 + \mu \mathbf{M}_A \cdot \mathbf{M}_B + \frac{1}{2} v M_B^2; \quad (16.45)$$

при $\mathbf{M}_A \uparrow \downarrow \mathbf{M}_B$ эта энергия меньше, чем при $\mathbf{M}_A \uparrow \uparrow \mathbf{M}_B$. При антипараллельном расположении энергия должна быть близка к нулю, поскольку возможное решение экстремальной задачи дает $M_A = M_B = 0$. Следовательно, при

$$\mu M_A M_B > \frac{1}{2} (\lambda M_A^2 + v M_B^2) \quad (16.46)$$

основному состоянию будет отвечать ситуация, в которой намагниченность \mathbf{M}_A направлена противоположно намагниченности \mathbf{M}_B . Возможны также условия, в которых реализуются неколлинеарные спиновые конфигурации с еще меньшей энергией.

Точка Кюри и восприимчивость ферримагнетиков. Мы введем отдельные постоянные Кюри C_A и C_B для узлов типа A и B . Введение отдельных постоянных C для двух подрешеток необходимо, потому что обычно подрешетки различаются как типом, так и числом парамагнитных ионов. Пусть все взаимодействия отсутствуют, за исключением антиферромагнитного взаимодействия между узлами A и B :

$$\mathbf{B}_A = -\mu \mathbf{M}_B, \quad \mathbf{B}_B = -\mu \mathbf{M}_A,$$

где μ — положительная величина. В обоих выражениях в силу вида (16.45) стоит одна и та же постоянная μ . Исходя из тех же

¹⁾ Когда величина J (обменный интеграл) в (16.6) положительна, обменное взаимодействие называют ферромагнитным; когда величина J отрицательна, обменное взаимодействие называют антиферромагнитным.

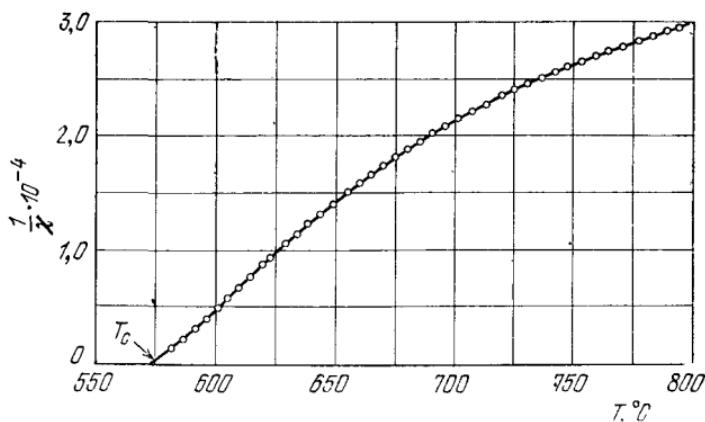


Рис. 16.20. Температурная зависимость обратной восприимчивости $1/\chi$ магнетита ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) выше точки Кюри.

соображений, которые приводились выше в связи с выражениями (16.1)–(16.4), в приближении усредненного поля получим:

$$(\text{СГС}) \quad M_A T = C_A (B_a - \mu M_B), \quad M_B T = C_B (B_a - \mu M_A). \quad (16.47)$$

Эти уравнения имеют нетривиальные решения для M_A и M_B в отсутствие внешнего поля при условии

$$\begin{vmatrix} T & \mu C_A \\ \mu C_B & T \end{vmatrix} = 0. \quad (16.48)$$

Следовательно, точка Кюри ферримагнетика определяется соотношением

$$T_c = \mu (C_A C_B)^{1/2}.$$

Решая уравнения (16.47) для M_A и M_B , можно легко получить выражение для восприимчивости при $T > T_c$:

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{B_a} = \frac{(C_A + C_B) T - 2\mu C_A C_B}{T^2 - T_c^2}. \quad (16.49)$$

Видно, что результат получился более сложный, чем для ферромагнетика (16.4). Экспериментальные значения $1/\chi$ для $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 16.20.

Изгиб графика зависимости $1/\chi$ от T является характерной особенностью ферримагнетиков. Ниже при рассмотрении антиферромагнетиков мы получим формулу для χ (16.51), которая получается в частном случае $C_A = C_B$.

Ферриты-гранаты. Это кубические ферримагнитные диэлектрические кристаллы с общей формулой $M_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, где M — ион трехвалентного металла, а Fe — ион трехвалентного железа ($S = 5/2$, $L = 0$). Примером феррита-граната может служить иттриевый феррит-гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, который в литературе на

английском языке часто сокращенно обозначают через YIG¹). Ион иттрия Y^{3+} диамагнитен.

Полная намагниченность YIG является результирующей намагниченностью двух противоположно намагниченных подрешеток трехвалентных ионов железа Fe^{3+} . При абсолютном нуле каждый ион дает вклад в намагниченность, равный $\pm 5 \mu_B$, однако на каждую формульную единицу приходится три иона Fe^{3+} в узлах, обозначаемых буквой *d* (подрешетка типа *d*), со спинами одинаковой ориентации, и два иона Fe^{3+} в узлах, обозначаемых буквой *a* (подрешетка типа *a*), со спинами противоположной, чем в *d*, ориентации. Поэтому результирующий магнитный момент составляет $5 \mu_B$ (на формульную единицу) в хорошем согласии с результатами измерений Геллера и др. [25]. Усредненное поле для узлов подрешетки *a* обусловлено намагниченностью подрешетки из узлов типа *d* и равно $B_a = -1.5 \cdot 10^4 M_d$. Экспериментально наблюденная точка Кюри иттриевого феррита-граната равна 559°K и обусловлена обменным взаимодействием подрешеток *a* и *d*.

Единственный (на формульную единицу) нескомпенсированный магнитный ион в иттриевом феррите-гранате — ион железа — находится в состоянии с $L = 0$ (орбитальный момент отсутствует), т. е. обладает сферически-симметричным распределением заряда. Взаимодействие таких ионов с деформациями решетки и с фононами относительно слабое. Поэтому для иттриевого феррита-граната характерны весьма узкие линии в спектрах поглощения, что и было обнаружено в экспериментах по ферромагнитному резонансу (см. гл. 17).

В редкоземельных ферритах-гранатах²) ионы M^{3+} — paramagnитные трехвалентные ионы металлов группы редких земель. Кривые температурной зависимости намагниченности таких ферритов-гранатов даны на рис. 16.21. Редкоземельные ионы располагаются в узлах, обозначаемых буквой *c* (подрешетка типа *c*). Направление намагниченности ионов в подрешетке *c* (M_c) противоположно суммарной намагниченности подрешеток ионов железа *a* и *d* (M_a и M_d). При низких температурах (см. рис. 16.22) суммарный вклад в намагниченность магнитных моментов трех (на формульную единицу) редкоземельных ионов может по величине превышать (вблизи 0°K) результирующий магнитный момент ионов железа Fe^{3+} , но вследствие слабости обменной связи подрешеток *c* — *a* и *c* — *d* намагниченность редкоземельной решетки *c* резко падает при повышении температуры. Поэтому причине полный магнитный момент кристалла может при-

¹) YIG — абревиатура Yttrium Iron Garnet. В литературе на русском языке иногда применяется сокращение ЖИГ — железо-иттриевый гранат. — Прим. ред.

²) Обзор свойств редкоземельных ферритов-гранатов был дан в работе Нееля, Потене и Дрейфуса [26].

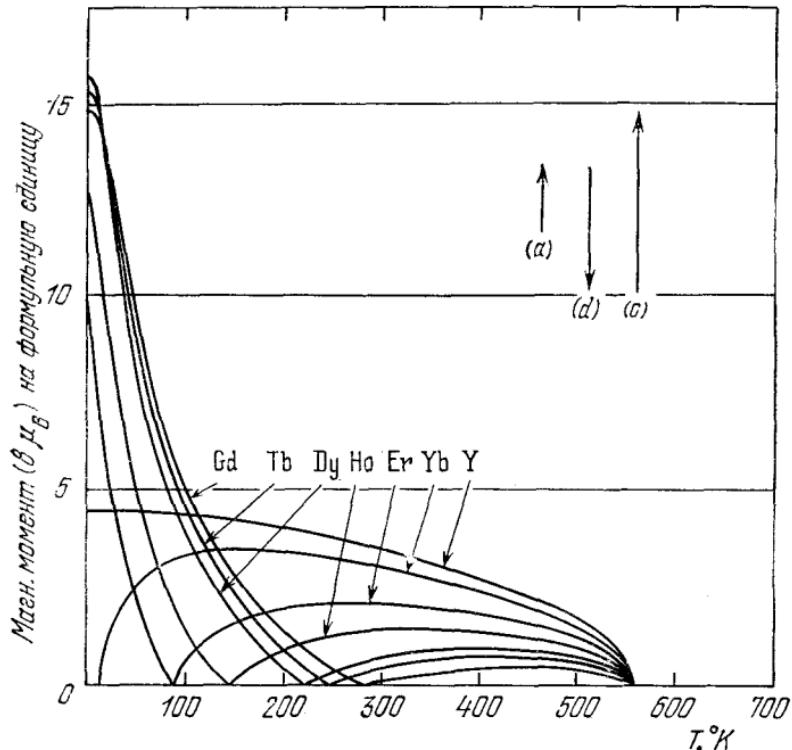
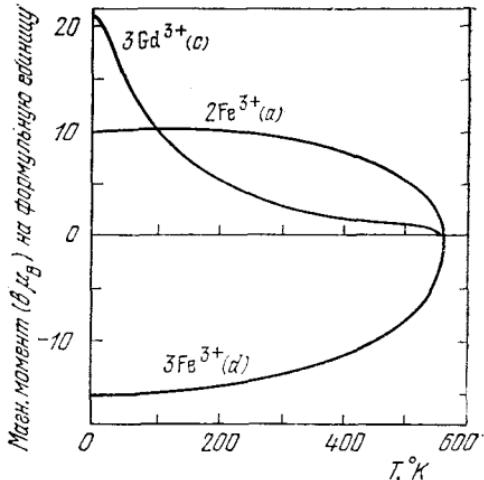


Рис. 16.21. Экспериментальные кривые намагниченности насыщения (выраженной в магнетонах Бора на формульную единицу) как функция температуры для ряда ферритов-гранатов (по Потене). Формульная единица — это $M_3Fe_5O_{12}$, где M — ион трехвалентного металла. Температура, при которой в интервале между 0 и T_c намагниченность обращается в нуль, называется точкой компенсации. В этой точке намагниченность подрешетки M равна и противоположна по направлению суммарной намагниченности подрешеток ионов железа. На одну формульную единицу приходится три иона трехвалентного железа ($3Fe^{3+}$), располагающихся в тетраэдрических узлах (обозначаемых обычно через d), два иона трехвалентного железа ($2Fe^{3+}$) в октаэдрических узлах (обозначаемых обычно через a) и три иона трехвалентного металла M ($3M^{3+}$), располагающихся в узлах, обозначаемых через c . Ионы железа одной формульной единицы дают вклад в намагниченность, равный $(3-2) \cdot 5\mu_B = 5\mu_B$. Обменная связь между ионами железа — сильная, и именно она определяет точку Кюри феррита-граната. Если ионы M^{3+} являются ионами редкоземельных элементов, направление создаваемой ими намагниченности противоположно результирующей намагниченности, создаваемой ионами Fe^{3+} . При повышении температуры вклад в намагниченность ионов M^{3+} быстро уменьшается, поскольку обменная связь $M-Fe$ (т. е. подрешеток $c-a$ и $c-d$) относительно слабая. В правой верхней части рисунка стрелками схематически показаны направления векторов намагниченности подрешеток a , d и c . Об измерениях на монокристаллических образцах сообщено в работе Геллера и др. [26а].

Рис. 16.22. Намагниченность подрешеток *c*, *d* и *a* в феррите-гранате гадолиния как функция температуры (по расчетам Потенса). Полная намагниченность обращается в нуль примерно при 280 °К. Точка Кюри $T_c \approx 560$ °К. Намагниченность, отложенная по оси ординат, выражена в магнетонах Бора на формульную единицу.



повышении температуры пройти через нуль и затем вновь увеличиваться, уже за счет преобладания вклада со стороны ионов Fe^{3+} . В феррите-гранате гадолиния усредненное поле в узлах типа *c* можно записать в виде $\mathbf{B}_c \approx -2 \cdot 10^3 (\mathbf{M}_a + \mathbf{M}_d)$; оно много слабее, чем поле в узлах типа *a*, так же как и в случае феррита-граната иттрия (см. выше).

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА

Классическим примером магнитной структуры, установленной экспериментально методом дифракции нейтронов, является магнитная структура кристалла MnO , относящаяся к структурам типа NaCl . Результаты этих экспериментов приведены на рис. 16.23. При 80 °К наблюдалась четкие нейтронные рефлексы, которые при 293 °К отсутствовали. Рефлексы, наблюдавшиеся при 80 °К, имели простую интерпретацию: они отвечали кубической элементарной ячейке с постоянной решетки, равной 8,85 Å. При 293 °К наблюдавшиеся рефлексы отвечали ГЦК ячейке с постоянной решетки 4,43 Å; эти рефлексы наблюдались также и при 80 °К. Отсюда можно было с очевидностью прийти к заключению, что постоянная решетки, равная 4,43 Å, относится к химической элементарной ячейке, а постоянная решетки для рефлексов при 80 °К относится к ячейке электронных магнитных моментов ионов Mn^{2+} , расположенных не так, как в ферромагнетике. Если бы расположение моментов было ферромагнитного типа, то химическая и магнитная элементарные ячейки совпадали бы и давали одни и те же рефлексы.

Распределение ориентаций спинов ионов Mn^{2+} в MnO , установленное методами дифракции нейтронов и показанное на рис. 16.24, согласуется с результатами магнитных измерений. В данной атомной плоскости, параллельной (111), все спины

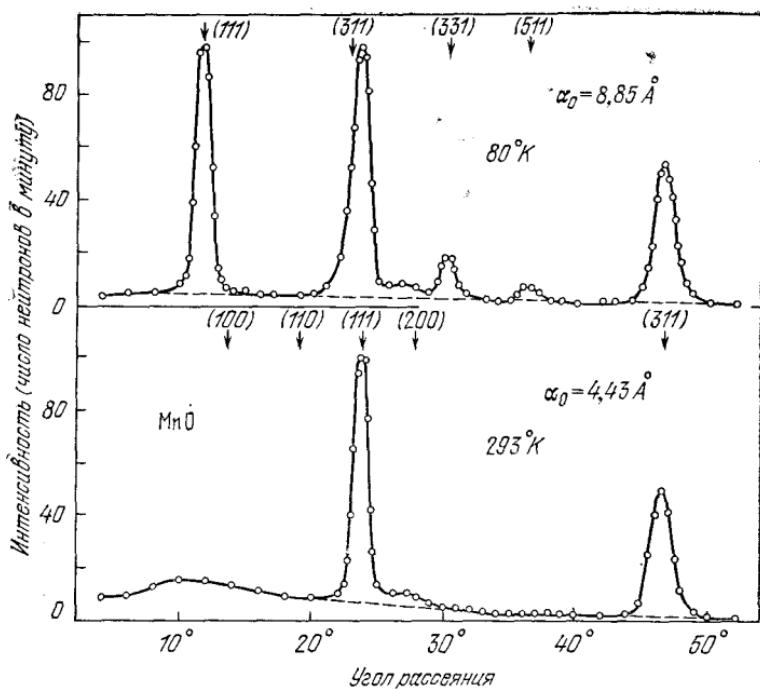


Рис. 16.23. Нейтрон-дифракционные картины кристалла MnO ниже (80°K) и выше (293°K) температуры спинового упорядочения, имеющего место при 120°K (из работы [28]). Индексы рефлексов относятся к ячейке с ребром $a_0 = 8,85 \text{ \AA}$ при 80°K и к ячейке с ребром $a_0 = 4,43 \text{ \AA}$ при 293°K . Ионы Mn^{2+} при повышении температуры выше 120°K сохраняют, разумеется, свой магнитный момент, но их упорядоченное расположение не сохраняется.

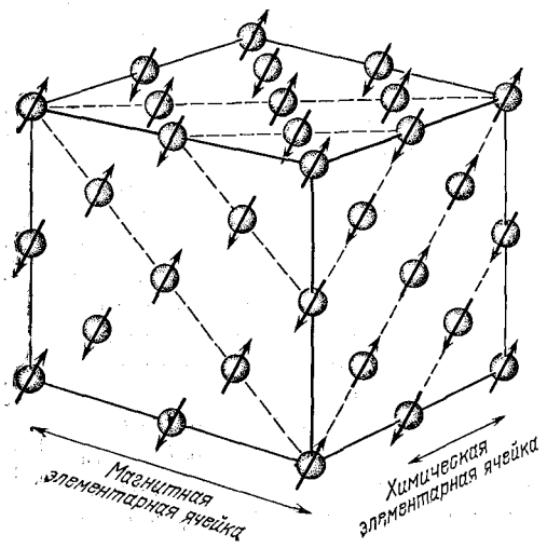


Рис. 16.24. Упорядоченное расположение спинов ионов Mn^{2+} в кристалле оксида марганца MnO , установленное методами дифракции нейтронов. Шарики изображают ионы Mn^{2+} , ионы кислорода O^{2-} не показаны.

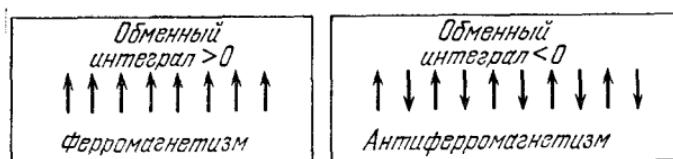


Рис. 16.25. Характер спинового упорядочения в ферромагнетике (обменный интеграл $J > 0$) и в антиферромагнетике ($J < 0$).

ориентированы одинаково, а в соседней параллельной атомной плоскости ориентация спинов обратная, и т. д. Следовательно, кристалл MnO является антиферромагнетиком (см. схему на рис. 16.25).

В антиферромагнетике спины расположены попарно антипараллельно и суммарный магнитный момент кристалла равен нулю. Антиферромагнитное упорядочение возникает в точке Нееля T_N и сохраняется ниже этой температуры. Магнитная восприимчивость антиферромагнетика при $T = T_N$ не бесконечна. Кривая зависимости $\chi(T)$ имеет при $T = T_N$ более или менее четко выраженный излом, как показано на рис. 16.26. Антиферромагнетик можно рассматривать как частный случай ферромагнетика, в котором подрешетки A и B имеют равные намагниченности насыщения. Если в уравнениях (16.47) положить $C_A = C_B = C$ и точку Нееля T_N определить соотношением

$$T_N = \mu C, \quad (16.50)$$

где C относится к одной (любой из двух) подрешетке, то выражение для восприимчивости антиферромагнетика в парамагнитной

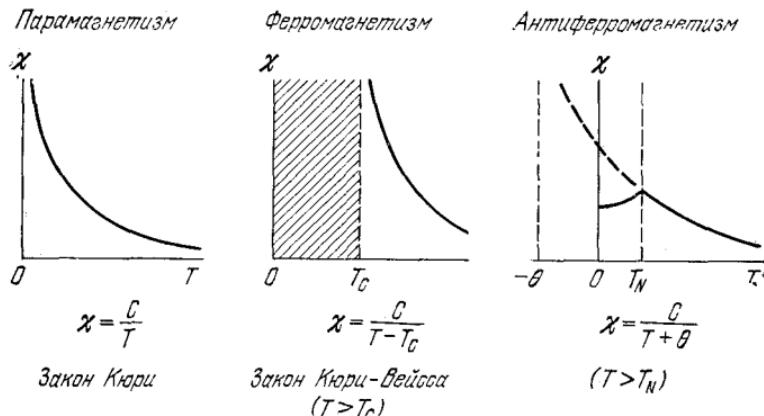


Рис. 16.26. Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ . В ферромагнетиках в интервале температур $0 < T < T_c$ зависимость $\chi(T)$ носит сложный характер. В антиферромагнетиках ниже температуры Нееля спины ориентированы антипараллельно. Восприимчивость достигает максимума при $T = T_N$, где на кривой $\chi(T)$ наблюдается хорошо выраженный излом. Точка фазового перехода может быть зарегистрирована также по максимуму теплопроводности и коэффициенту теплового расширения.

области (при $T > T_N$) легко получить из формулы (16.49):

$$\chi = \frac{2CT - 2\mu C^2}{T^2 - (\mu C)^2} = \frac{2C}{T + \mu C} = \frac{2C}{T + T_N}. \quad (16.51)$$

Экспериментальные результаты по зависимости $\chi(T)$ при $T > T_N$ хорошо описываются законом

$$(\text{СГС}) \quad \chi = \frac{2C}{T + \theta}. \quad (16.52)$$

Экспериментальные значения отношения θ/T_N приведены в табл. 16.3; часто они сильно отличаются от единицы, хотя из сопоставления (16.52) с (16.51) можно было ожидать, что отношение θ/T_N близко к единице. Значения θ/T_N , близкие к наблюдаемой величине, получаются из теории, если кроме взаимодействия ближайших соседей учесть взаимодействия данного атома с соседями, следующими за ближайшими, а также рассмотреть более общие случаи разбиения ионов на подрешетки (см. работы Андерсона [29] и Латтинджа [30]). Решение задачи 16.3 (в конце главы) позволяет установить, что если ввести взаимодействие

ТАБЛИЦА 16.3

Антиферромагнитные кристаллы

Вещество	Тип решетки парамагнитных ионов	Температура перехода T_N , $^{\circ}\text{К}$	Параметр θ в законе Кюри—Вейсса, $^{\circ}\text{К}$	$\frac{\theta}{T_N}$	$\frac{\chi(0)}{\chi(T_N)}$
MnO	ГЦК	116	610	5,3	2/3
MnS	ГЦК	160	528	3,3	0,82
MnTe	Гекс. слоевая	307	690	2,25	
MnF ₂	ОЦ тетр.	67	82	1,24	0,76
FeF ₂	ОЦ тетр.	79	117	1,48	0,72
FeCl ₂	Гекс. слоевая	24	48	2,0	<0,2
FeO	ГЦК	198	570	2,9	0,8
CoCl ₂	Гекс. слоевая	25	38,1	1,53	
CoO	ГЦК	291	330	1,14	
NiCl ₂	Гекс. слоевая	50	68,2	1,37	
NiO	ГЦК	525	~ 2000	~ 4	
α -Mn	Сложная	~ 100			
Cr	ОЦК	308			
CrSb	Гекс. слоевая	723	550	0,76	$\sim 1/4$
Cr ₂ O ₃	Сложная	307	485	1,58	
FeCO ₃	Сложная	35	14	0,4	$\sim 1/4$

Температура Нееля T_N данного вещества часто обнаруживает разброс для разных образцов, а в некоторых случаях имеет место большой температурный гистерезис. Библиография по экспериментально установленным свойствам антиферромагнитных веществ имеется в обзоре Нагамии, Иосида и Кубо [27], а также в справочнике [9]. Значения параметра θ определены при помощи соотношения $\chi = C/(T + \theta)$, используя данные о воспринимчивости выше истинной температуры перехода T_N .

внутри подрешетки и описывать его в приближении усредненного поля, то получим

$$\theta/\Gamma_N = (\mu + \varepsilon)/(\mu - \varepsilon),$$

где ε (точнее, $-\varepsilon$) — постоянная усредненного поля для внутриподрешеточного взаимодействия.

Восприимчивость ниже точки Нееля. Могут быть два существенно различных расположения внешнего магнитного поля относительно оси спинов антиферромагнетика (оси антиферромагнетизма): 1) перпендикулярно к оси и 2) параллельно оси. В самой точке Нееля восприимчивость почти не зависит от направления поля относительно оси антиферромагнетизма.

В первом случае, когда магнитное поле B_a перпендикулярно к оси антиферромагнетизма, восприимчивость можно вычислить, исходя из весьма простых соображений. Имея в виду, что в антиферромагнетике $M = |M_A| = |M_B|$, запишем выражение для плотности магнитной энергии при наличии внешнего магнитного поля:

$$U = \mu M_A \cdot M_B - \mathbf{B} \cdot (\mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B) \approx$$

$$\approx -\mu M^2 \left[1 - \frac{1}{2} (2\varphi)^2 \right] - 2B_a M \varphi, \quad (16.53a)$$

где 2φ — угол между спинами (см. рис. 16.27, а). Минимум энергии имеет место при

$$\frac{dU}{d\varphi} = 0 = 4\mu M^2 \varphi - 2B_a M, \quad \varphi = \frac{B_a}{2\mu M}. \quad (16.53b)$$

Отсюда сразу получается выражение для перпендикулярной восприимчивости:

$$(СГС) \quad \chi_{\perp} = \frac{2M\varphi}{B_a} = \frac{1}{\mu}. \quad (16.53b)$$

Во втором случае, когда магнитное поле B_a параллельно оси антиферромагнетизма (см. рис. 16.27, б), магнитная энергия не

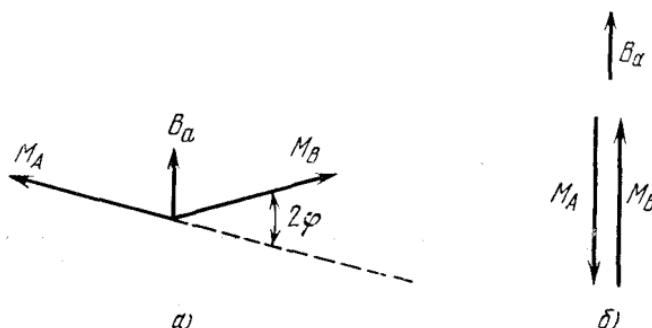


Рис. 16.27. Схема расположения намагниченостей подрешеток антиферромагнетика, поясняющая расчет а) перпендикулярной и б) параллельной восприимчивостей при 0°К в приближении усредненного поля.

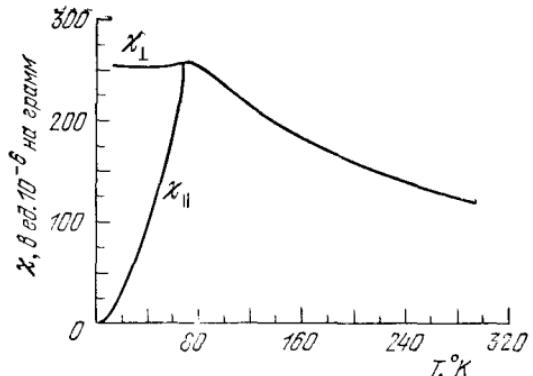


Рис. 16.28. Магнитная восприимчивость антиферромагнетика MnF_2 вдоль (χ_{\parallel}) и перпендикулярно (χ_{\perp}) тетрагональной оси. (S. Foner.)

изменяется, если спины подрешеток A и B составляют с полем равные углы. Следовательно, параллельная восприимчивость χ_{\parallel} при $T = 0^{\circ}\text{K}$ равна нулю:

$$\chi_{\parallel}(0) = 0. \quad (16.54)$$

При увеличении температуры от абсолютного нуля до точки Нееля T_N параллельная восприимчивость плавно возрастает. Результаты измерений $\chi_{\perp}(T)$ и $\chi_{\parallel}(T)$, выполненных на кристалле MnF_2 , показаны на рис. 16.28. В очень сильных полях параллельная (полю) ориентация спинов скачком переходит в перпендикулярную, поскольку такая конфигурация отвечает меньшей энергии.

Магноны в антиферромагнетиках. Дисперсионный закон для магнонов в антиферромагнетике в одномерном случае легко получить соответствующей модификацией изложенного ранее вывода для ферромагнитной цепочки. Пусть спины в узлах с четными номерами $2p$, направленные вверх ($S_z = S$), составляют подрешетку A , а спины в узлах с нечетными номерами $2p + 1$, направленные вниз ($S_z = -S$), составляют подрешетку B . Мы ограничимся приближением только ближайших соседей, полагая обменный интеграл отрицательным ($J < 0$). Тогда уравнения (16.21а) и (16.21б) для спинов подрешетки A с учетом (16.20) можно записать в виде:

$$\frac{dS_{2p}^x}{dt} = \frac{2JS}{\hbar} (-2S_{2p}^y - S_{2p-1}^y - S_{2p+1}^y), \quad (16.55a)$$

$$\frac{dS_{2p}^y}{dt} = -\frac{2JS}{\hbar} (-2S_{2p}^x - S_{2p-1}^x - S_{2p+1}^x). \quad (16.55b)$$

Аналогичные уравнения имеют место для спинов подрешетки B :

$$\frac{dS_{2p+1}^x}{dt} = \frac{2JS}{\hbar} (2S_{2p+1}^y + S_{2p}^y + S_{2p+2}^y), \quad (16.56a)$$

$$\frac{dS_{2p+1}^y}{dt} = -\frac{2JS}{\hbar} (2S_{2p+1}^x + S_{2p}^x + S_{2p+2}^x). \quad (16.56b)$$

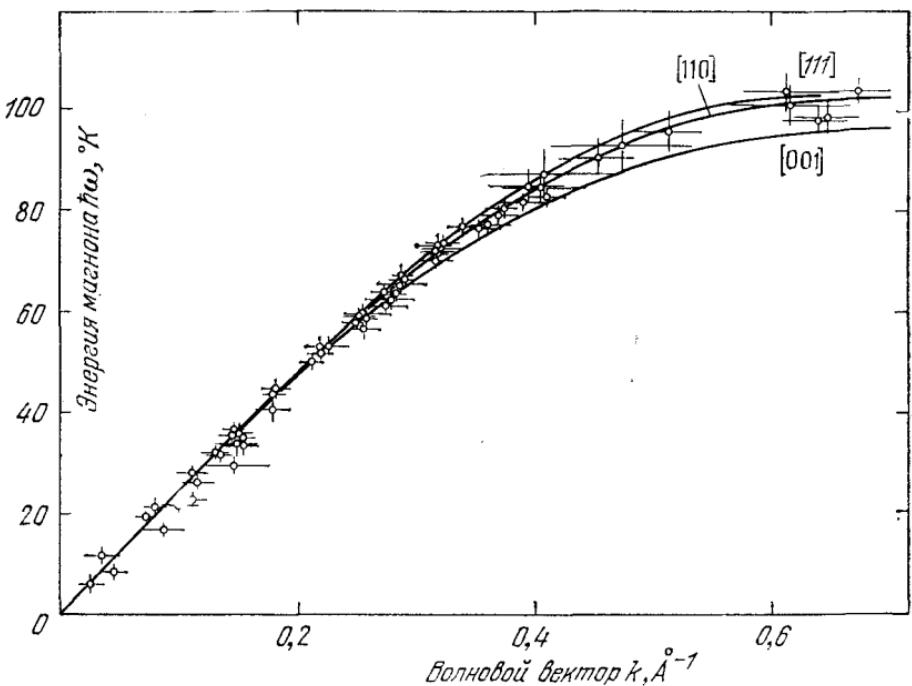


Рис. 16.29. Закон дисперсии для магнонов в простом кубическом антиферромагнетике RbMnF_3 , установленный экспериментально методом неупругого рассеяния нейтронов при температуре $4,2^\circ\text{K}$. Показанные экспериментальные точки всюду относятся к значениям волнового вектора в плоскости (110). Кривые построены путем расчета для трех указанных справа вверху направлений: [111], [110] и [001], в предположении, что обменное взаимодействие имеет величину $J/k_B = 3,4^\circ\text{K}$ и распространяется только на ближайших сородичей. (Из работы Уиннзора и Стивенсона [32].)

Введем $S^+ = S_x + iS_y$ и запишем уравнения для S^+ :

$$\frac{dS_{2p}^+}{dt} = \frac{2iJS}{\hbar} (2S_{2p}^+ + S_{2p-1}^+ + S_{2p+1}^+), \quad (16.57)$$

$$\frac{dS_{2p+1}^+}{dt} = -\frac{2iJS}{\hbar} (2S_{2p+1}^+ + S_{2p}^+ + S_{2p+2}^+). \quad (16.58)$$

Решение будем искать в следующем виде:

$$S_{2p}^+ = u e^{i(2pka - \omega t)}, \quad S_{2p+1}^+ = v e^{i[(2p+1)ka - \omega t]}. \quad (16.59)$$

Подставив (16.59) в (16.57) и (16.58), получим:

$$\omega u = \frac{1}{2}\omega_{\text{ex}} (2u + ve^{-ika} + ve^{ika}), \quad (16.60\text{a})$$

$$-\omega v = \frac{1}{2}\omega_{\text{ex}} (2v + ue^{-ika} + ue^{ika}), \quad (16.60\text{б})$$

где

$$\omega_{\text{ex}} \equiv -\frac{4JS}{\hbar} = \frac{4|J|S}{\hbar}.$$

Уравнения (16.60a) и (16.60b) имеют нетривиальные решения при условии, что детерминант из коэффициентов при неизвестных u и v равен нулю:

$$\begin{vmatrix} \omega_{\text{ex}} - \omega & \omega_{\text{ex}} \cos ka \\ \omega_{\text{ex}} \cos ka & \omega_{\text{ex}} + \omega \end{vmatrix} = 0. \quad (16.61)$$

Условие (16.61) дает дисперсионный закон

$$\omega^2 = \omega_{\text{ex}}^2 (1 - \cos^2 ka), \quad \omega = \omega_{\text{ex}} |\sin ka|. \quad (16.62)$$

Этот дисперсионный закон для магнонов в антиферромагнетике существенно иной, чем закон (16.25) для магнонов в ферромагнетике. При $ka \ll 1$ (случай длинных волн) зависимость (16.62) можно считать линейной¹⁾:

$$\omega \approx \omega_{\text{ex}} |ka|. \quad (16.63)$$

На рис. 16.29 приведена зависимость энергии магнонов от величины волнового вектора (магнитный спектр) для антиферромагнитных кристаллов RbMnF_3 , найденная экспериментально в опытах по неупругому рассеянию нейтронов.

Имеется широкая область частот, в которой частота магнонов прямо пропорциональна волновому вектору. Магноны четко наблюдались в опытах на образцах кристаллов MnF_2 вплоть до температур, составляющих около 0,93 от температуры Нееля. Следовательно, даже при высоких температурах магнитное приближение оказывается полезным. Дальнейшие детали, касающиеся магнонов в антиферромагнетиках, обсуждаются в гл. 4 книги Киттеля [18].

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ДОМЕНЫ

При температурах ниже точки Кюри магнитные моменты электронов ферромагнетика в рамках микроскопически малых объемов выстроены в основном параллельно друг другу. Если же рассматривать образец в целом, то наблюдаемая его намагниченность может оказаться значительно меньше, чем ожидаемая намагниченность насыщения, для достижения которой необходимо приложение внешнего магнитного поля. Кроме того оказывается, что в этом смысле «магнитное поведение» поликристаллических образцов аналогично поведению монокристаллов.

Объяснение этому дал в свое время еще Вейсс, предположив, что ферромагнитные образцы в магнитном отношении состоят из множества малых областей, названных доменами, в каждой

¹⁾ Обсуждение физических причин различия дисперсионных законов для антиферромагнетика и ферромагнетика имеется в статье Кеффера, Каплана и Яфета [31].

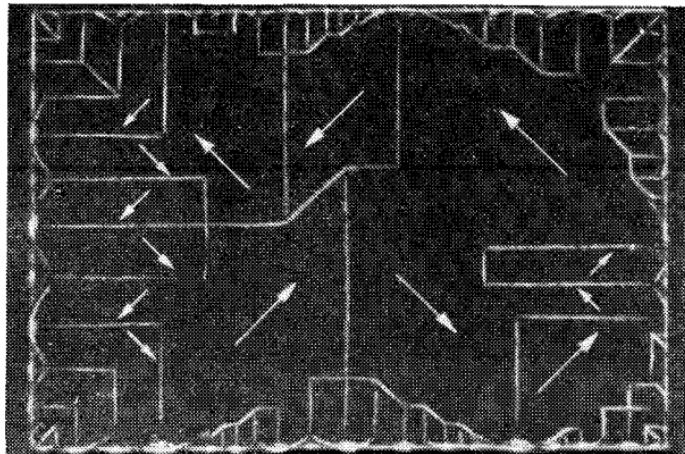


Рис. 16.30. Доменная структура, наблюдаемая на поверхности монокристаллической никелевой пластиинки. Границы доменов сделаны видимыми при помощи магнитного порошка (метод Биттера). Направления намагниченности доменов определяются из наблюдений характера роста или сужения доменов при наложении внешнего магнитного поля (этот механизм поясняется схемой на рис. 16.31а). (R. W. De Blois.)

из которых намагниченность равна намагниченности насыщения. Однако направления векторов намагниченности разных доменов не обязательно должны быть параллельны друг другу. В качестве примера на рис. 16.30 показана доменная структура, в которой распределение векторов намагниченности доменов дает результатирующий магнитный момент, приближенно равный нулю.

Домены образуются также в антиферромагнетиках, сегнетоэлектриках, антисегнетоэлектриках, ферроэластиках, сверхпроводниках, а иногда и в нормальных металлах в условиях, когда имеет место сильный эффект де Хааза — ван Альфена.

Возрастание магнитного момента образца под действием внешнего магнитного поля связано с двумя независимыми процессами (см. рис. 16.31а и 16.31б): 1) в слабых внешних полях домены, векторы намагниченности которых ориентированы «благоприятно» относительно направления поля, растут за счет «неблагоприятно» ориентированных доменов; 2) в сильных внешних полях векторы намагниченности поворачиваются в направлении внешнего поля.

На рис. 16.32 приведена техническая кривая намагничивания (петля гистерезиса). Относящиеся к ней технические термины объяснены в подписи.

Доменная структура ферромагнитных материалов тесно связана с их существенными для практических применений свойствами. Для сердечников трансформаторов мы хотели бы иметь материал с высокой магнитной проницаемостью, для постоянных

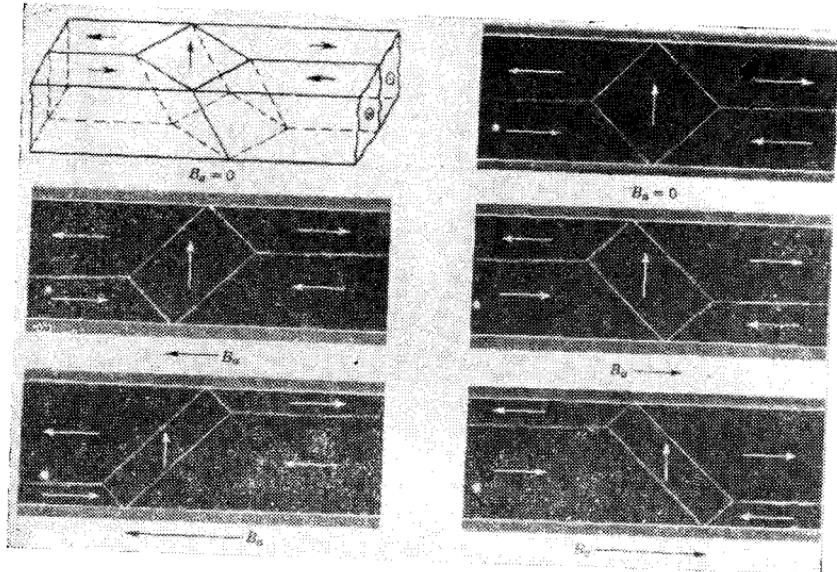


Рис. 16.31а. Плавное обратимое смещение доменных стенок в кристалле железа. Домены с намагниченностью, параллельной направлению внешнего магнитного поля, растут за счет доменов другой ориентации. У образца, показанного на рисунке, поле направлено вдоль [001], поверхность кристалла параллельна плоскости (100). Максимальная величина внешнего поля равна примерно 10 Гс. Образец вырезан из одного из нитевидных кристаллов (усов) C. D. Graham.)

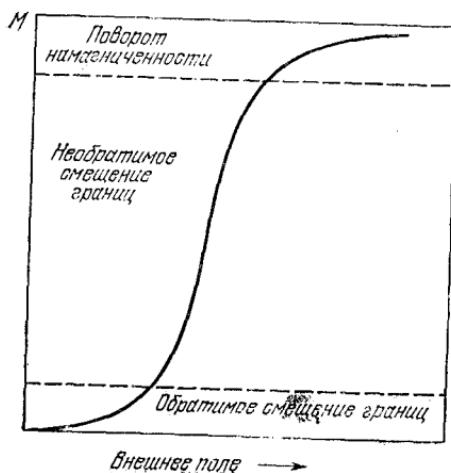
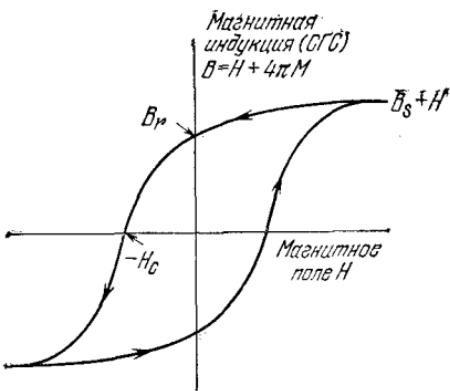


Рис. 16.31б. Типичная кривая намагничивания. На каждом из участков кривой (отделенных друг от друга пунктирными линиями) доминирует один из процессов намагничивания: нижний участок — обратимое смещение границ доменов; средний участок — необратимое смещение границ доменов; верхний участок — поворот векторов намагниченности доменов в направлении поля.

Рис. 16.32. Техническая кривая намагничивания (петля гистерезиса). Коэрцитивная сила H_c — обратное поле, необходимое для того, чтобы уменьшить до нуля магнитную индукцию B ; остаточная индукция B_r — значение B при $H = 0$; B_s — индукция насыщения, определяемая как предельное значение $(B - H)$ при больших H . Намагченность насыщения M_s равна $B_s/4\pi$. В системе единиц СИ по вертикальной оси откладывают $B = \mu_0(H + M)$. (Масштаб по вертикальной оси сильно сжат.)



магнитов — высокую коэрцитивную силу¹). Затрудняющая или ограничивая возможность смещения границ доменов, мы можем повышать коэрцитивную силу. Практически это осуществляется путем использования очень мелких ферромагнитных частиц или при выпадении в твердом растворе вторичной дисперсной фазы; в обоих случаях образец приобретает макроскопически гетерогенную тонкую структуру. Если же материал достаточно чистый, однородный и хорошо упорядоченный, то смещение границ происходит легко, чем обеспечивается высокая магнитная проницаемость. Судя по публикациям, достигнута проницаемость, составляющая $3,8 \cdot 10^6$.

Энергия анизотропии. В ферромагнитном кристалле имеются взаимодействия, которые ориентируют вектор намагченности вдоль определенных кристаллографических направлений, называемых осями легкого намагничивания. Энергия, связанная с этими взаимодействиями, называется *энергией магнитной кристаллографической анизотропии* или просто *энергией магнитной анизотропии*. Кобальт является гексагональным кристаллом. Гексагональная ось в кристалле кобальта служит примером оси легкого намагничивания при комнатной температуре (см. рис. 16.33).

Одна из причин магнитной анизотропии²) иллюстрируется схемой на рис. 16.34. Намагченность кристалла «чувствует» кристаллическую решетку благодаря перекрытию электронных орбит: спиновые моменты взаимодействуют с орбитальными из-за наличия спин-орбитальной связи, а орбитальные моменты

¹⁾ Коэрцитивная сила определяется как обратное поле, необходимое для того, чтобы довести до нуля магнитную индукцию (или намагченность), перемещаясь по кривой намагничивания вниз от состояния насыщения. Обычно приведенное определение относится к петле, записанной в переменных $B(H)$ (исключение составляют некоторые теоретические работы). Иногда в случае переменных $M(H)$ или $I(H)$ коэрцитивную силу записывают через H_c или H_{c1} .

²⁾ О теории магнитной анизотропии см. обзор Канамори [33].

в свою очередь взаимодействуют с кристаллической решеткой за счет существующих в ней электростатических полей и перекрытия волновых функций соседних атомов решетки.

Плотность энергии магнитной анизотропии в кобальте можно записать в виде

$$U_K = K'_1 \sin^2 \theta + K'_2 \sin^4 \theta, \quad (16.64)$$

где θ — угол между вектором намагниченности и гексагональной осью. При комнатной температуре $K'_1 = 4,1 \cdot 10^6$ эрг/см³, $K'_2 = 1,0 \cdot 10^6$ эрг/см³.

Железо является кубическим кристаллом; ребра куба совпадают с осями легкого намагничивания. Для описания энергии анизотропии железа, намагниченного в произвольном направлении, вводят направляющие косинусы $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ вектора намагни-

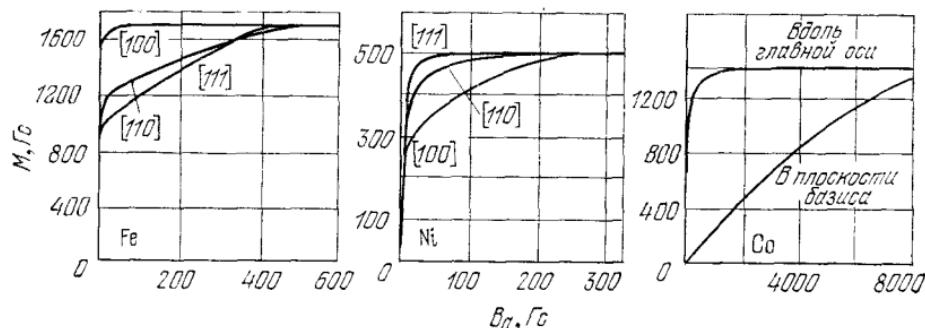


Рис. 16.33. Кривые намагничивания монокристаллов железа, никеля и кобальта. Из кривых для железа следует, что направлением легкого намагничивания является [100], а трудного — [111]. B_a — внешнее поле. (По Хонда и Кайя.)

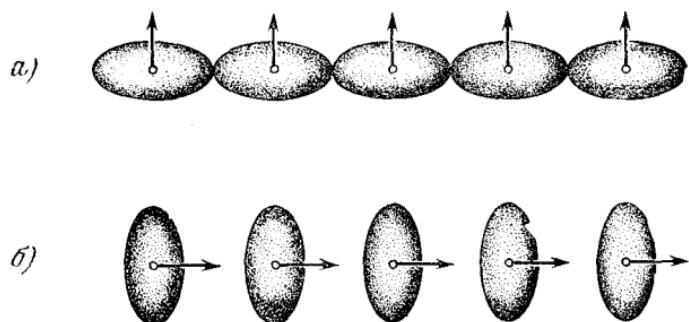


Рис. 16.34. Асимметрия перекрытия электронных оболочек соседних ионов как одна из причин кристаллографической магнитной анизотропии. Вследствие спин-орбитального взаимодействия распределение электронного заряда — не сферическое. Асимметрия связана с направлением спина, поскольку изменение направления спина по отношению к осям кристалла изменяет обменную энергию, а также электростатическую энергию взаимодействия распределений заряда пар атомов. Именно эти эффекты приводят к появлению энергии анизотропии. Энергия системы *a* иная, чем энергия системы *b*.

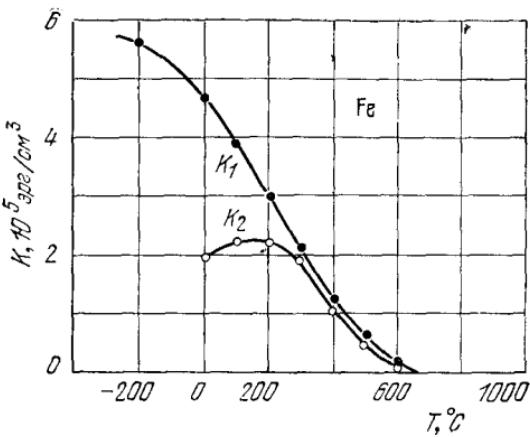


Рис. 16.35. Температурная зависимость первой (K_1) и второй (K_2) констант анизотропии железа.

ченности относительно осей координат, направленных вдоль ребер куба. Поскольку кристалл имеет кубическую симметрию, то выражение для энергии анизотропии должно быть функцией четных степеней¹⁾ $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, инвариантной по отношению к перестановкам α_i между собой. В наименее сложном порядке (вторая степень) требованиям симметрии удовлетворяет комбинация $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2$, но она не годится, поскольку тождественно равна единице и, следовательно, не описывает эффектов анизотропии. Следующая инвариантная комбинация (четвертой степени по α_i) имеет вид $\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2$; далее (шестой степени), очевидно, $\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2$. Итак, плотность энергии магнитной анизотропии для кубического кристалла можно записать в виде

$$U_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2. \quad (16.65)$$

Для железа при комнатной температуре

$$K_1^{\text{Fe}} = 4,2 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3, \quad K_2^{\text{Fe}} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3.$$

График температурной зависимости K_1 и K_2 для железа приведен на рис. 16.35; отметим, что при $T \rightarrow T_c$ как K_1 , так и K_2 стремятся к нулю. Для никеля при комнатной температуре $K_1^{\text{Ni}} = -5 \cdot 10^4 \text{ эрг/см}^3$.

Переходная область между соседними доменами. Блоховская стенка (или граница) в кристалле представляет собой переходный слой, разделяющий соседние домены с различными направлениями вектора намагниченности. Полное изменение направления спинов от направления в одном домене к направлению в соседнем не может произойти скачком в какой-то одной атомной плоскости; поворот должен быть постепенным и

¹⁾ Именно четных, потому что противоположные концы кристаллических осей магнитно-эквивалентны.

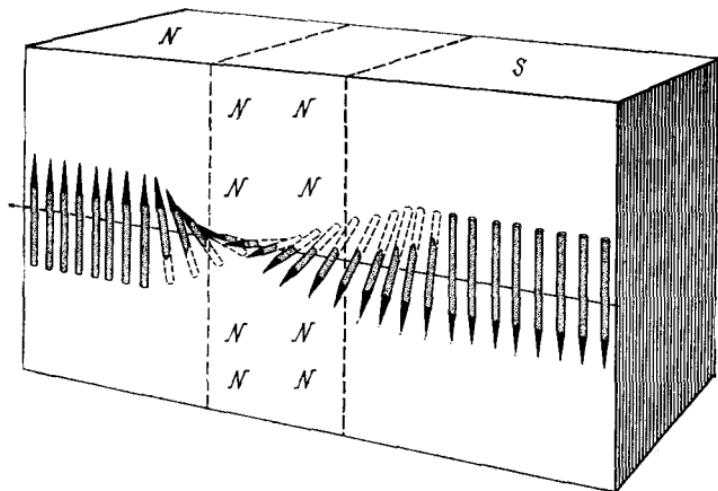


Рис. 16.36. Схема, иллюстрирующая ход изменения направления спинов в стенке Блоха (переходном слое) между доменами с противоположными направлениями намагниченности. Толщина переходного слоя в железе — порядка 300 постоянных решетки.

охватывать много атомных плоскостей (см. рис. 16.36). Когда изменение направления распределяется на много спинов, обменная энергия у каждой соседней пары невелика.

Эту картину можно объяснить, исходя из классической интерпретации гейзенберговского выражения для энергии обмена. В нашем случае угол между спинами мал и поэтому можно $\cos \varphi$ заменить на $1 - \frac{1}{2}\varphi^2$. Тогда обменную энергию пары спинов ω_{ex} , расположенных под малым углом φ друг к другу, можно записать в виде $\omega_{\text{ex}} = JS^2\varphi^2$ (здесь J — обменный интеграл, S — спиновое квантовое число). Подразумевается, что энергия ω_{ex} относится к одинаково направленным спинам. Если направление спинов изменяется на противоположное, т. е. полное изменение равно π радиан, и состоит из N последовательных малых поворотов на одинаковые углы, то угол между соседними спинами равен π/N , а обменная энергия, отнесенная к паре соседних спинов, будет равна $\omega_{\text{ex}} = JS^2(\pi/N)^2$. Полная обменная энергия цепочки из $N + 1$ атомов будет в N раз больше, т. е.

$$N\omega_{\text{ex}} = JS^2\pi^2/N. \quad (16.66)$$

Стенка беспрепятственно возрастала бы по толщине, если бы этому не препятствовала анизотропия, которая ограничивает ширину переходного слоя. Спины, составляющие блоховскую стенку, ориентированы большей частью не вдоль осей легкого намагничивания, вследствие чего доля энергии анизотропии, связанная со стенкой, приближенно пропорциональна ее толщине.

Рассмотрим случай стенки, параллельной грани куба в простой кубической решетке; пусть стенка разделяет домены, на-

магниченные в противоположных направлениях. Попытаемся определить число N атомных плоскостей внутри стенки.

Энергия единицы площади стенки σ_w равна сумме вкладов от обменной энергии σ_{ex} и от энергии анизотропии σ_{anis} :

$$\sigma_w = \sigma_{ex} + \sigma_{anis}.$$

Обменную энергию на единицу площади стенки можно приблизенно записать, воспользовавшись выражением (16.66) для обменной энергии цепочки и умножив ее на число цепочек, пересекающих единичную площадку нормально к плоскости стенки. Число таких цепочек, пересекающих единичную площадку, равно $1/a^2$, где a — постоянная решетки. Итак, $\sigma_{ex} = \pi^2 JS^2 / Na^2$. Энергия анизотропии по порядку величины равна произведению константы анизотропии на толщину стенки Na , т. е. $\sigma_{anis} \approx KNa$; следовательно,

$$\sigma_w \approx \frac{\pi^2 JS^2}{Na^2} + KNa. \quad (16.67)$$

Найдем минимум σ_w как функции от N , приравнивая нулю производную $\partial\sigma_w/\partial N$:

$$\frac{\partial\sigma_w}{\partial N} = 0 = -\frac{\pi^2 JS^2}{N^2 a^2} + Ka. \quad (16.68)$$

Отсюда получаем:

$$N = \left(\frac{\pi^2 JS^2}{Ka^3} \right)^{1/2}. \quad (16.69)$$

Для железа оценка по порядку величины дает $N \approx 300$. Согласно нашей модели полная энергия стенки единичной площадки равна

$$\sigma_w = 2\pi \left(\frac{KJS^2}{a} \right)^{1/2}. \quad (16.70)$$

Для железа $\sigma_w \approx 1$ эрг/см². Более тщательные расчеты для 180°-ной стенки, поверхность которой параллельна плоскости (100), дают выражение $\sigma_w = 2(2K_1 JS^2/a)^{1/2}$.

Происхождение доменов. Ландау и Лифшиц [34] показали, что образование доменной структуры является естественным следствием наличия различных конкурирующих вкладов в полную энергию ферромагнитного тела: обменной энергии, энергии анизотропии и магнитной энергии¹). Прямыми доказательством существования доменной структуры послужили микрофотографии доменных границ, полученные методом порошковых фигур, а также оптические исследования с использованием эффекта Фарадея. Метод порошковых фигур, предложенный Биттером²),

¹⁾ См. обзор Киттеля и Галта [35].

²⁾ Почти одновременно и независимо тот же метод был разработан Н. С. Акуловым и М. В. Дехтяром. — Прим. ред.

состоит в том, что на тщательно подготовленную поверхность изучаемого ферромагнитного кристалла наносят каплю коллоидальной суспензии, содержащей очень мелкий порошок какого-нибудь ферромагнитного вещества, например, магнетита. Частицы суспензии скапливаются вдоль границ между доменами, где существуют сильные локальные магнитные поля, притягивающие магнитные частицы. Когда были открыты прозрачные ферромагнитные соединения, стало возможным использовать также оптическое вращение для изучения доменной структуры.

Происхождение доменов легко понять из рассмотрения схематических структур, показанных на рис. 16.37; каждая из схем изображает поперечное сечение ферромагнитного монокристалла. На схеме *а* мы имеем отдельный домен; магнитные «полюсы», образовавшиеся на противоположных гранях кристалла, приводят к большой величине магнитной энергии, равной $(1/8\pi) \int B^2 dV$. Плотность магнитной энергии для схемы *а* — по-

рядка $M_s^2 \approx 10^6$ эрг/см³ (M_s — намагниченность насыщения, все в единицах СГС). На схеме *б* магнитная энергия примерно вдвое меньше, чем в случае *а*, так как исходный домен разделен теперь на два домена с противоположной намагниченностью. Схема *в* (и подобные ей), где произошло разбиение на N доменов, отвечает дальнейшему уменьшению магнитной энергии. Энергия в случае *в* в N раз меньше магнитной энергии в случае *а*.

Доменные структуры на схемах *г* и *д* имеют нулевую магнитную энергию. Здесь границы «замыкающих доменов», имеющих форму трехгранных призм вблизи концевых граней кристалла, образуют углы по 45° с намагниченностью «своих» доменов и с намагниченностью соседних (90° -ное соседство). Компонента намагниченности в направлении, нормальном к границе, не претерпевает разрыва на границе, и никаких магнитных полей, связанных с намагниченностью, не возникает. Магнитный поток замыкается внутри кристалла, отсюда и термин «замы-

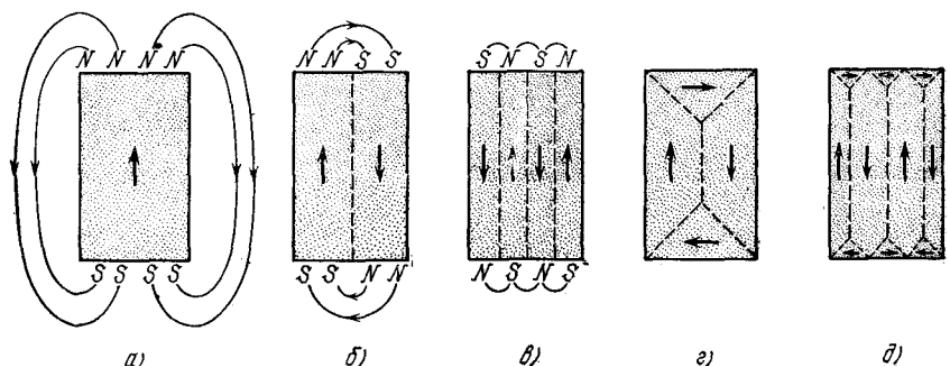


Рис. 16.37. Происхождение доменов.



Рис. 16.38. Замыкающий домен на конце монокристалла железа. Образец — один из нитевидных кристаллов железа (усов). Показана грань, параллельная плоскости (100); продольная ось кристалла совпадает с направлением [001]. (R. V. Coleman, C. G. Scott, A. Isin.)

кающие домены» для доменов у поверхности кристалла, становящихся элементом магнитной цепи, как, например, показано на рис. 16.38.

Наблюдаемые доменные структуры часто имеют гораздо более сложный характер, чем в описанных выше простых примерах, но их образование всегда связано с уменьшением энергии системы и переходом от конфигурации насыщения, обладающей большой магнитной энергией, к некоторой доменной конфигурации с меньшей энергией.

Коэрцитивная сила и гистерезис. Коэрцитивная сила — это, как уже отмечалось, поле $-H_c$, необходимое для уменьшения магнитной индукции B до нуля (см. рис. 16.32). Величина H_c относится к числу наиболее структурно чувствительных свойств ферромагнитных материалов и является той их характеристикой, которой мы хотели бы «управлять», когда интересуемся применениеми. Коэрцитивная сила применяемых материалов имеет широкий интервал значений; она может достигать 600 Гс в постоянных магнитах, используемых в радиорепродукторах (сплав алнико-V), и даже 20 000 Гс в специальных высокостабильных магнитах (сплавы Fe—Pt) и составляет лишь 0,5 Гс у сердечников промышленных силовых трансформаторов (Fe—Si), доходя до 0,004 Гс в импульсных трансформаторах (супермаллой). При использовании магнитных материалов в качестве сердечников трансформаторов нужно, чтобы потери на гистерезис были как можно меньше, а это означает, что должна быть малой коэрцитивная сила.

Коэрцитивная сила уменьшается как при понижении концентрации примесей, так и при снятии внутренних напряжений путем отжига (медленного охлаждения). Сплавы, которые содержат выпавшую фазу, могут иметь большую коэрцитивную силу (см. микрофотографию поверхности образца сплава алнико-V на рис. 16.39).



Рис. 16.39. Микрофотография поверхности образца сплава алнико-V. Структура — оптимальная для использования сплава в качестве материала для постоянных магнитов. Состав сплава алнико-V: Al (8%), Ni (14%), Co (24%), Cu (3%), Fe (51%) (проценты весовые). В качестве материала для постоянных магнитов используется двухфазная система, в которой мелкие частицы одной фазы распределены в другой фазе. Выпадение мелкой фазы происходит в магнитном поле, и поэтому частицы ориентируются так, что их продольные оси параллельны направлению поля. (Из работы Люборского.)

Понятны причины высокой коэрцитивной силы магнитных материалов, состоящих из мелких зерен или тонких порошков. Достаточно малая магнитная частица, имеющая линейные размеры, меньшие 10^{-5} или 10^{-6} см, всегда намагничена до насыщения, так как является однодоменной, поскольку образование в ней конфигурации с замкнутым магнитным потоком энергетически невыгодно¹⁾ (см. задачу 16.6 в конце главы).

В достаточно малой однодоменной частице оказывается невозможным перемагничивание за счет процесса смещения границ, обычно имеющего место в относительно слабых полях. Возможен лишь поворот вектора намагченности всей частицы, а осуществление этого процесса, требующего больших полей,

¹⁾ См. работы Нееля [36] и Киттеля [37]. Проблемы технологии постоянных магнитов освещены в обзоре Люборского [38]. Тщательно выполненные расчеты критических радиусов для определения поведения отдельных доменов имеются в работе Брауна [39]; он нашел, что сферические частицы железа и никеля будут стабильно однодоменными при радиусах соответственно 167 Å (Fe) и 382 Å (Ni),

зависит от магнитной анизотропии материала и от формы частицы.

Коэрцитивная сила малых частиц железа составляет, по теоретическим оценкам, примерно 500 Гс, если исходить из того, что для поворота вектора намагниченности надо преодолевать силы магнитной анизотропии. Значения, полученные в ряде экспериментальных исследований, оказались того же порядка величины, что и теоретические оценки. Большие значения коэрцитивной силы были обнаружены у удлиненных частиц железа; в этом случае для поворота вектора намагниченности приходится преодолевать силы анизотропии формы, связанные с энергией размагничивающих полей.

Весьма перспективным материалом для постоянных магнитов является Co_5Sm ¹). В этом материале энергия анизотропии отвечает эффективному магнитному полю величиной 290 кГс (29 тесла); это было установлено экспериментально на монокристаллах Co_5Sm .

РЕЗЮМЕ²)

1. Восприимчивость ферромагнетика выше точки Кюри в приближении усредненного поля выражается формулой: $\chi = C/(T - T_c)$.

2. В приближении усредненного поля эффективное магнитное поле \mathbf{B}_{ef} связано с магнитным моментом ферромагнетика соотношением: $\mathbf{B}_a + \lambda \mathbf{M} = \mathbf{B}_{\text{ef}}$, где $\lambda = T_c/C$, \mathbf{B}_a — внешнее магнитное поле.

3. Элементарные возбуждения в ферромагнетике — магноны. Дисперсионный закон для них в нулевом внешнем магнитном поле при $ka \ll 1$ имеет вид $\hbar\omega \approx Jk^2a^2$. При низких температурах тепловое возбуждение магнонов дает вклад в теплоемкость и в изменение относительной намагниченности, пропорциональный $T^{3/2}$.

4. В антиферромагнетике две спиновые подрешетки одинаковы, но антипараллельны. В ферримагнетиках две подрешетки антипараллельны, но у одной из них магнитный момент больше, чем у другой.

5. В антиферромагнетике восприимчивость выше точки Нееля выражается формулой: $\chi = 2C/(T + \theta)$.

6. В антиферромагнетике дисперсионный закон для магнонов имеет вид: $\hbar\omega \approx Jka$. При низких температурах тепловое возбуждение магнонов дает вклад в теплоемкость, пропорциональный T^3 , и добавляется к вкладу, обусловленному фононами (также пропорциональному T^3).

¹) Обзор редкоземельных соединений, пригодных в качестве материалов для постоянных магнитов, составлен Беккером [40].

²) Все формулы приведены в единицах СГС.

7. Домены с намагниченностью в разных направлениях отделены один от другого стенкой Блоха. Толщина стенки равна $\approx (J/Ka^3)^{1/2}$ постоянных решетки, энергия на единицу площади стенки $\approx (K/a)^{1/2}$, где K — плотность энергии анизотропии.

ЗАДАЧИ

16.1. **Дисперсионный закон для магнонов.** Вывести дисперсионный закон (16.27) для магнонов в ферромагнетике с простой кубической решеткой ($z = 6$). Спин считать равным S . Указание: Показать предварительно, что уравнение (16.21а) можно заменить уравнением

$$\frac{dS_{\rho}^x}{dt} = \frac{2JS}{\hbar} \left(6S_{\rho}^y - \sum_{\delta} S_{\rho+\delta}^y \right),$$

где ρ — радиус-вектор центрального атома, который со своими ближайшими соседями «соединен» шестью векторами δ . Решения уравнений для dS_{ρ}^x/dt и dS_{ρ}^y/dt искать в виде $\exp(i\mathbf{k} \cdot \rho - i\omega t)$

16.2. **Теплоемкость системы магнонов.** Используя приближенный дисперсионный закон $\omega = Ak^2$, найти главный член в выражении для теплоемкости трехмерного ферромагнетика при низких температурах ($k_B T \ll J$). Результат (теплоемкость на единицу объема) должен иметь вид

$$0,113k_B (k_B T / \hbar A)^{3/2}.$$

Экспериментальная кривая для иттриевого граната приведена на рис. 16.40; здесь по оси ординат отложено отношение теплоемкости к $T^{3/2}$ — величине, пропорциональной вкладу магнонов; заметим, что вклад фононов пропорционален T^3 . Обзор результатов измерения теплоемкости иттриевого феррита-граната дан в работе Хендersona и др. [41]. Входящую в результат дзета-функцию можно заменить численным значением, воспользовавшись математическими таблицами, например Янке и Эмде.

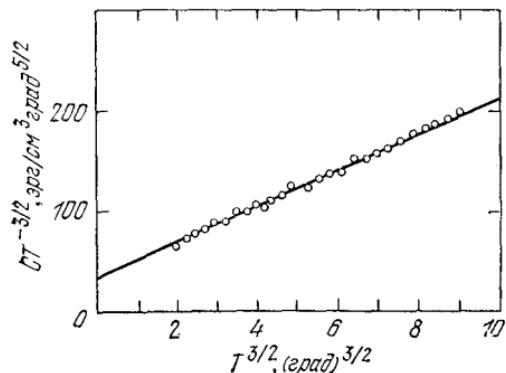


Рис. 16.40. Теплоемкость кристалла иттриевого феррита-граната ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) как функция температуры [42]. Выражение для теплоемкости имеет вид $C = aT^{3/2} + bT^3$, где $aT^{3/2}$ — вклад магнонов, а bT^3 — вклад фононов. Если график строить для $C/T^{3/2}$ как функции $T^{3/2}$, то он должен иметь вид прямой линии, что и подтверждается измерениями.

16.3. Точка Нееля. Для двухподрешеточной модели антиферромагнетика эффективные поля можно записать в виде:

$$B_A = B_a - \mu M_B - \epsilon M_A; \quad B_B = B_a - \mu M_A - \epsilon M_B.$$

Показать, что $\frac{\theta}{T_N} = \frac{\mu + \epsilon}{\mu - \epsilon}$.

16.4. Магнитоупругое взаимодействие. В случае кубических кристаллов выражение для плотности упругой энергии имеет следующий вид:

$$U_{el} = \frac{1}{2} C_{11} (e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44} (e_{xy}^2 + e_{yz}^2 + e_{zx}^2) + \\ + C_{12} (e_{yy} e_{zz} + e_{xx} e_{zz} + e_{xx} e_{yy}).$$

Для главного члена в выражении для энергии магнитной анизотропии согласно (16.55) имеем:

$$U_K \approx K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2).$$

Связь между упругими деформациями и направлением вектора намагниченности можно ввести из соображений симметрии, просто включив в полную плотность энергии кристалла член

$$U_c \approx B_1 (\alpha_1^2 e_{xx} + \alpha_2^2 e_{yy} + \alpha_3^2 e_{zz}) + B_2 (\alpha_1 \alpha_2 e_{xy} + \alpha_2 \alpha_3 e_{yz} + \alpha_3 \alpha_1 e_{zx}),$$

вид которого естественно следует из зависимости энергии магнитной анизотропии U_K от деформаций. Здесь величины B_1 и B_2 называются *константами магнитоупругой связи*.

Показать, что полная энергия имеет минимум при следующих значениях компонент тензора деформаций:

$$e_{ii} = \frac{B_1 [C_{12} - \alpha_i^2 (C_{11} + 2C_{12})]}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \quad e_{ij} = -\frac{B_2 \alpha_i \alpha_j}{C_{44}} \quad (i \neq j).$$

Этот результат лежит в основе объяснения причин магнетострикции — явления изменения длины ферромагнитного образца при изменении его намагниченности.

Магнитоупругие эффекты более высокого порядка рассмотрены в работе Истмена [43] и в работах, которые там цитируются.

16.5. Коэрцитивная сила малых частиц. Рассмотрим имеющую форму сферу малую однодоменную частицу одноосного ферромагнетика. Требуется показать, что величина обратного магнитного поля, необходимая для перемагничивания частицы из исходного состояния с намагниченностью вдоль оси частицы, равна

$$(СГС) \quad B_a = 2K/M_s.$$

Коэрцитивная сила однодоменных частиц, найденная экспериментально, по порядку величины именно такая. В качестве плотности энергии анизотропии следует взять выражение $U_K = K \sin^2 \theta$, для плотности магнитной энергии — выражение $U_M = -B_a M \cos \theta$ (это есть плотность энергии взаимодействия намагниченности M с внешним полем B_a). Здесь θ — угол между направлениями M и B_a .

Указание: Разложить выражения для энергий в ряд по малым углам относительно $\theta = \pi$ и определить значение B_a , для которого полная энергия $U_K + U_M$ не имеет минимума вблизи $\theta = \pi$.

16.6. Критический радиус однодоменной частицы. Показать, что магнитная энергия U_M намагниченной до насыщения сферы диаметром d равна $U_M \approx M_s^2 d^3$. Значительно меньшую магнитную энергию имеет структура с междоменной стенкой в экваториальной плоскости. Энергия междоменной стенки равна $\pi \sigma_w d^2 / 4$, где σ_w — энергия участка стенки единичной площади. Оценить в случае кобальта критический радиус частицы, ниже которого однодоменное состояние частицы является устойчивым. Величину JS^2/a принять для кобальта такой же, как и для железа.

16.7. Намагниченность насыщения вблизи T_c . Показать, что в приближении усредненного поля намагниченность насыщения сразу ниже точки Кюри зависит от температуры преимущественно по закону $(T_c - T)^{1/2}$. Предположить, что спин равен $1/2$. Результат получается таким же, что и для перехода второго рода в сегнетоэлектрическом кристалле (см. гл. 14). Экспериментальные данные для ферромагнетиков (см. табл. 16.1) позволяют считать, что показатель степени близок к 0,33.

16.8. Закон $T^{3/2}$ Блоха. При построении графика теплоемкости, обусловленной фононами (см. рис. 6.15), мы качественно объяснили закон T^3 Дебая. Провести аналогичные рассуждения для закона $T^{3/2}$ Блоха по отношению к намагниченности. Воспользоваться приближенным законом дисперсии для магнонов в виде $\omega = Ak^2$.

Г л а в а 17. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Ядерный магнитный резонанс	595
Уравнения движения (597).	
Ширина резонансной линии	603
Сужение линий вследствие движения ядер (604).	
Сверхтонкое расщепление	606
Примеры: парамагнитные точечные дефекты (609). Сдвиг Найта (613).	
Ядерный квадрупольный резонанс	614
Ферромагнитный резонанс	615
Эффекты, связанные с формой образца при ферромагнитном резонансе (616).	
Спин-волновой резонанс (619).	
Антиферромагнитный резонанс	621
Электронный парамагнитный резонанс	624
Обменное сужение (624). Расщепление в нулевом поле (625).	
Резюмс	626
Задачи	626
Литература	783

Замечание. В этой главе обозначения B_a и B_0 относятся к внешнему магнитному полю; B_i — сумма внешнего и размагничивающего полей. Например, для внешнего поля вдоль оси z мы пишем: $B_a = B_0 \hat{z}$. Читатели, предполагающие систему СГС, могут представлять себе H , когда видят B , всюду, где в этой главе встречается это обозначение.

В этой главе мы рассмотрим динамические магнитные эффекты, связанные с наличием у электронов и ядер спинового момента количества движения. Применения магнитного спинового резонанса в физике твердого тела играют большую и важную роль. Для основных типов магнитного резонанса в научной литературе часто применяют сокращения, составленные из первых букв названия эффекта, а именно:

ЯМР — ядерный магнитный резонанс;
ЭПР — электронный парамагнитный резонанс (электронный спиновый резонанс);
применяются также сокращения:
ЯКР — ядерный квадрупольный резонанс;
ФР — ферромагнитный резонанс;
СВР — спин-волновой резонанс;
АФР — антиферромагнитный резонанс.

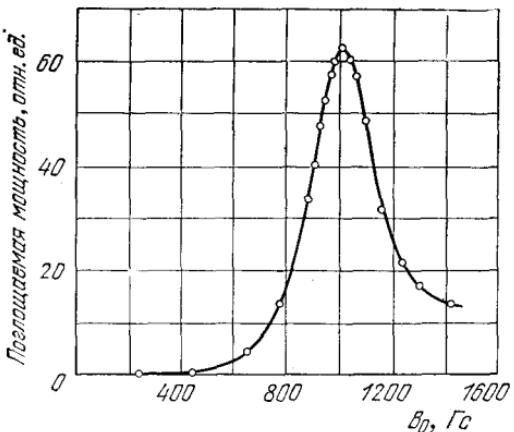


Рис. 17.1. Электронный спиновый резонанс в кристалле MnSO_4 при 298 К на частоте $2,75\text{ ГГц}$ (зависимость поглощаемой мощности от величины постоянного магнитного поля). Из работы Завойского [1].

Первые эксперименты по магнитному резонансу в твердых телах были выполнены Завойским [1]. Он наблюдал при электронном спиновом резонансе сильное поглощение в некоторых парамагнитных солях (см. рис. 17.1). Эксперименты по спиновому резонансу на ядрах в жидкостях и твердых телах были впервые осуществлены Парселлом, Торри и Паундом [2] и Блохом, Хансеном и Паккардом [3].

В информации о твердых телах, которую можно извлечь из исследований методами магнитного резонанса, могут быть выделены, в частности, следующие группы сведений:

- 1) об электронной структуре отдельных дефектов, поскольку она влияет на тонкую структуру спектров поглощения;
- 2) о движении спинов или окружения (среды), поскольку оно влияет на ширину линий поглощения;
- 3) о внутренних магнитных полях, образуемых спином, поскольку они приводят к смещению резонансных линий;
- 4) о коллективных спиновых возбуждениях.

Представляется целесообразным начать с рассмотрения именно ядерного магнитного резонанса (ЯМР), что дает нам основу для более краткого обзора других резонансных экспериментов.

Отметим, однако, что ядерный магнитный резонанс оказался наиболее эффективным не в физике твердых тел, а в органической химии, где ядерный магнитный резонанс стал мощным средством идентификации сложных молекул и методом определения их структуры. Эти успехи были обусловлены исключительно высоким разрешением, достигнутым при изучении диамагнитных жидкостей.

В списке литературы к этой главе приведены монографии и работы, весьма полезные для получения дальнейшей информации по магнитному резонансу.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Рассмотрим ядро, обладающее магнитным моментом μ и моментом количества движения $\hbar\mathbf{I}$. Эти моменты параллельны, и поэтому можно записать:

$$\mu = \gamma \hbar I, \quad (17.1)$$

где магнитомеханическое отношение γ — постоянная величина. Принято через I обозначать ядерный момент количества движения, измеренный в единицах \hbar . Энергия взаимодействия магнитного момента μ с внешним магнитным полем \mathbf{B}_a

$$U = -\mu \cdot \mathbf{B}_a; \quad (17.2)$$

если поле направлено вдоль оси z , т. е. $\mathbf{B}_a = B_0 \hat{\mathbf{z}}$, то

$$U = -\mu_z B_0 = -\gamma \hbar B_0 I_z. \quad (17.3)$$

Разрешенные значения I_z таковы: $m_I = I, I-1, \dots, -I$; следовательно, разрешенные значения энергии

$$U = -m_I \gamma \hbar B_0.$$

В магнитном поле ядро, у которого $I=1/2$, может находиться в одном из двух энергетических состояний, соответствующих

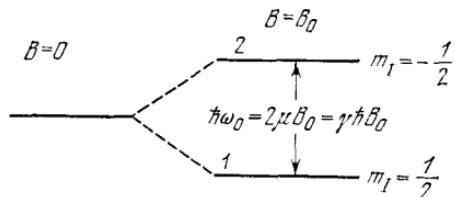


Рис. 17.2. Расщепление энергетических уровней ядра со спином $I = 1/2$ в постоянном магнитном поле B_0 .

$m_I = \pm 1/2$ (см. рис. 17.2). Если разность энергий этих двух состояний приравнять $\hbar\omega_0$, то $\hbar\omega_0 = \gamma \hbar B_0$ и, следовательно,

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (17.4)$$

Это соотношение является основным условием магнитного резонансного поглощения.

В случае протона ¹⁾

$\gamma = 2,675 \cdot 10^4$ рад/(сек · Гс) = $2,675 \cdot 10^8$ рад/(сек · тесла);
следовательно, для частоты имеем:

$$v (\text{МГц}) = 4,258 B_0 (\text{кГс}) = 42,58 B_0 (\text{тесла}). \quad (17.4a)$$

¹⁾ Магнитный момент протона

$\mu_p = 1,4106 \cdot 10^{-23}$ эрг/Гс = $1,4106 \cdot 10^{-26}$ Дж/тесла, и $\gamma = 2\mu_p/\hbar$.

Ядерный магнетон $\mu_n = e\hbar/2M_p c$, где M_p — масса протона. Численное значение ядерного магнетона

$\mu_n = 5,0509 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс = $5,0509 \cdot 10^{-27}$ Дж/тесла,

так что $\mu_p = 2,793 \mu_n$.

Данные по ядерному магнитному резонансу

			H^1 1/2 ⁺ 99.98 2.792	Be^4 3/2 ⁻ 92.37 100. 3.256 -1.177	Li^7 3/2 ⁺ 100. 10.05 10.05	Mg^{25} 5/2 ⁺ 100. 2.216 0.855	Na^{23} 3/2 ⁺ 100. 0.391 -1.315	K^39 3/2 ⁺ 93.08 0.13	Ca^{41} 7/2 ⁺ 9.749 0.787	Sc^{45} 7/2 ⁺ 100. 0.391	Ti^47 5/2 ⁺ 7.75 5.139	V^51 3/2 ⁺ ~100.	Cr^{53} 5/2 ⁺ 9.54 1.00	Mn^{55} 5/2 ⁺ 100. 0.090	Fe^{57} 7/2 ⁺ 1.25 0.461	Co^{59} 5/2 ⁺ 100. 0.746	Ni^{61} 3/2 ⁺ 1.25 0.4639	Cu^{63} 3/2 ⁺ 100. 2.221	Zn^{65} 5/2 ⁺ 1.25 0.874	Ga^{67} 3/2 ⁺ 100. 2.011	Ge^{69} 3/2 ⁺ 100. 0.877	As^{71} 3/2 ⁺ 100. 0.533	Se^{73} 3/2 ⁺ 100. 0.299	Br^{75} 3/2 ⁺ 100. -0.567	Kr^{83} 3/2 ⁺ 100. -0.567
\downarrow Ядерный спин, δ вэ, Г																									
\downarrow Распротраненность изотопа, %																									
\downarrow Ядерный магнитный момент, β вэ/вэ/2М.с.																									
Fr	Ra	Ac																							
			Ce^{141} 7/2 — 0.16	Pt^{141} 5/2 100. 3.92	Nd^{141} 7/2 12.20 -1.25	Pr^{141} 7/2 12.20 -1.25	Sm^{147} 7/2 15.07 -0.68	Eu^{151} 7/2 15.07 -1.52	Gd^{157} 3/2 15.64 1.52	Tb^{159} 3/2 15.64 -1.34	Dy^{163} 5/2 100. 1.52	Ho^{165} 7/2 24.97 -0.53	Er^{167} 7/2 100. 1.52	Tm^{169} 7/2 22.82 -0.31	Yb^{171} 5/2 100. 0.48	Lu^{175} 7/2 16.08 -0.30									
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Eu	Fm	Md	No	Lw									

Для каждого элемента приводится наибольшее распространенный изотоп с неуневым ядерным спином (магнитный изотоп) [4].

Один тесла равен точно 10^4 Гс. Для спина электрона

$$v (\text{ГГц}) = 2,80B_0 (\text{кГс}) = 28,0B_0 (\text{tesla}). \quad (17.46)$$

Данные о ядрах элементов, представляющих интерес для явлений магнитного резонанса, приведены в табл. 17.1.

Уравнения движения. Изменение со временем момента количества движения системы равно, как известно, вращающему моменту, действующему на систему. Механический момент, действующий на магнитный момент μ со стороны магнитного поля B , равен векторному произведению $\mu \times B$; тогда уравнение движения для момента («гирокопическое уравнение») можно записать в виде

$$\hbar \frac{dI}{dt} = \mu \times B_a \quad (17.5)$$

или

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma \mu \times B_a. \quad (17.6)$$

Ядерная намагниченность M определяется как сумма $\sum \mu_i$ по всем ядрам в единице объема. Если рассматривается система ядер одного изотопа и лишь они взаимодействуют с полем, то коэффициент γ для всех ядер одинаков и уравнение (17.6) можно переписать для M :

$$\frac{dM}{dt} = \gamma M \times B_a. \quad (17.7)$$

Поместим систему ядер в постоянное магнитное поле B_a , направленное вдоль оси z , т. е. $B_a = B_0 \hat{z}$. В состоянии теплового равновесия при температуре T для компонент намагниченности M имеем:

$$M_x = 0, \quad M_y = 0, \quad M_z = M_0 = \chi_0 B_0 = C B_0 / T, \quad (17.8)$$

где постоянная Кюри $C = N\mu^2/3k_B$, согласно определению этой постоянной (15.14). Намагниченность системы спинов с $I = 1/2$ определяется разностью $N_1 - N_2$ населенностей уровней 1 и 2, т. е. числами ядер на нижнем и верхнем разрешенных уровнях (см. рис. 17.2); следовательно, $M_z = (N_1 - N_2)\mu$, где N_1 и N_2 относятся к единице объема. Отношение населенностей при тепловом равновесии задается распределением Больцмана:

$$(N_2/N_1)_0 = \exp(-2\mu B_0/k_B T), \quad (17.9)$$

поскольку разность энергий в состояниях 1 и 2 равна как раз $2\mu B_0$. Величина намагниченности при равновесии определяется формулой (15.20), $M = N\mu \operatorname{th}(\mu B/k_B T)$, где, однако, μ — ядерный магнитный момент.

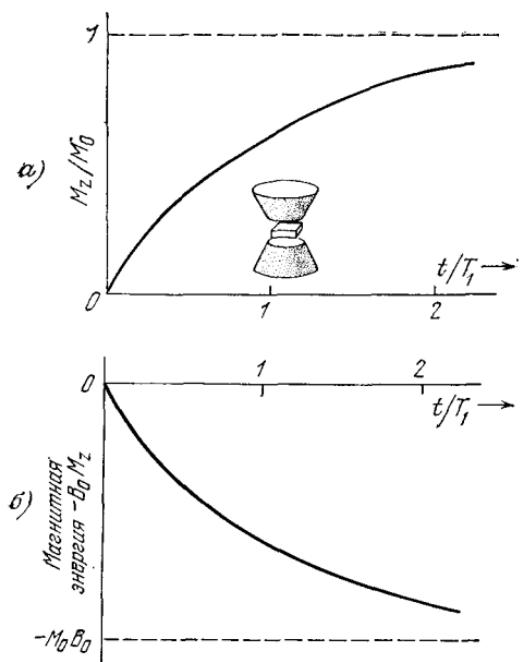


Рис. 17.3. а) Изменение намагниченности со временем при включении поля. В момент времени $t = 0$ ненамагниченный образец с $M_z(0) = 0$ помещается в постоянное магнитное поле B_0 . Намагниченность возрастает со временем и достигает, наконец, нового равновесного значения $M_0 = \chi_0 B_0$. Этот эксперимент определяет величину T_1 — время продольной релаксации. б) Изменение магнитной энергии системы со временем. В эксперименте, описанном в связи с рис. а, плотность магнитной энергии $-M \cdot B$ уменьшается по мере того, как возрастает спиновая населенность нижнего уровня. Асимптотическое значение, достижаемое при $t \gg T_1$, равно $-M_0 B_0$. Энергия перетекает из системы спинов в систему колебаний решетки.

ки, именно поэтому время релаксации T_1 называют временем спин-решеточной релаксации.

Если величина M_z относится к неравновесному состоянию, то предположим, что она приближается к равновесному значению со «скоростью», пропорциональной отклонению M_z от равновесного значения M_0 :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (17.10)$$

Введенную в этом уравнении величину T_1 обычно называют временем продольной релаксации или временем спин-решеточной релаксации.

Если в начальный момент времени $t = 0$ ненамагниченный образец помещен в магнитное поле $B_0 \hat{z}$, то его намагниченность будет увеличиваться от начального нулевого значения¹⁾ $M_z = 0$ до конечного значения $M_z = M_0$. Проинтегрируем уравнение (17.10):

$$\int_0^{M_z} \frac{dM_z}{M_0 - M_z} = \frac{1}{T_1} \int_0^t dt, \quad (17.11)$$

¹⁾ Перед тем как включено магнитное поле и в момент включения поля в образце населенности уровней 1 и 2, т. е. N_1 и N_2 , равны между собой: $N_1 = N_2$, как это и должно быть при тепловом равновесии в нулевом магнитном поле. Для того, чтобы при включенном поле B_0 установилось новое равновесное распределение, часть спинов должна, очевидно, перевернуться.

или

$$\ln \frac{M_0}{M_0 - M_z} = \frac{t}{T_1}; \quad M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}). \quad (17.12)$$

Полученная зависимость иллюстрируется графиком на рис. 17.3, а. Магнитная энергия $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_a$ уменьшается по мере приближения M_z к новому равновесному значению (см. рис. 17.3, б). На рис. 17.4 схематически показаны типичные процессы, благодаря которым намагниченность приближается к своему равновесному значению.

Сущность явления спин-решеточного взаимодействия paramagnитных ионов в кристалле состоит в том, что внутрикристаллическое электрическое поле модулируется фононами. Релаксация осуществляется в основном тремя процессами (см. рис. 17.4б): 1) прямым (испускание и поглощение фонона); 2) рамановским (рассеяние фонона); 3) орбаховским (рассеяние с участием дополнительного третьего уровня) [5]. Обстоятельный анализ явлений спин-решеточной релаксации в некоторых

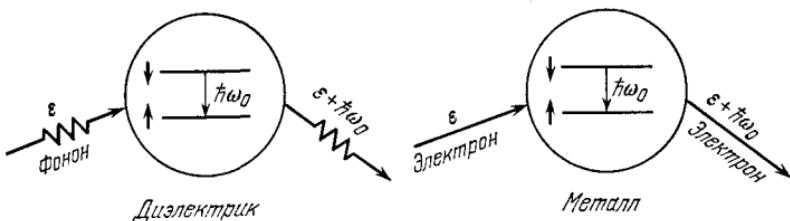


Рис. 17.4а. Схема важных процессов в диэлектрике и в металле, которые дают вклад в явление продольной релаксации намагниченности. В диэлектрике, как показано на схеме, фонон на спиновой системе испытывает неупругое рассеяние, спиновая система переходит в состояние с меньшей энергией, при этом испускаемый фонон имеет энергию, на $\hbar\omega_0$ большую, чем поглощенный. В металле, как видно из схемы, имеет место подобный же процесс неупругого рассеяния, но для электрона проводимости.

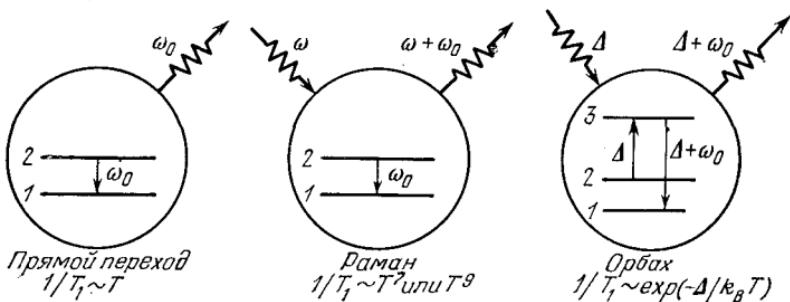


Рис. 17.4б. Схема процесса спиновой релаксации, отвечающей переходу $2 \rightarrow 1$. Слева — процесс, сопровождаемый испусканием фонона (прямой переход); в середине — процесс, связанный с рамановским рассеянием фонона; справа — процесс рассеяния фонона, протекающий в два этапа (по Орбаху). Тип температурной зависимости времени продольной релаксации T_1 показан под схемой каждого из процессов.

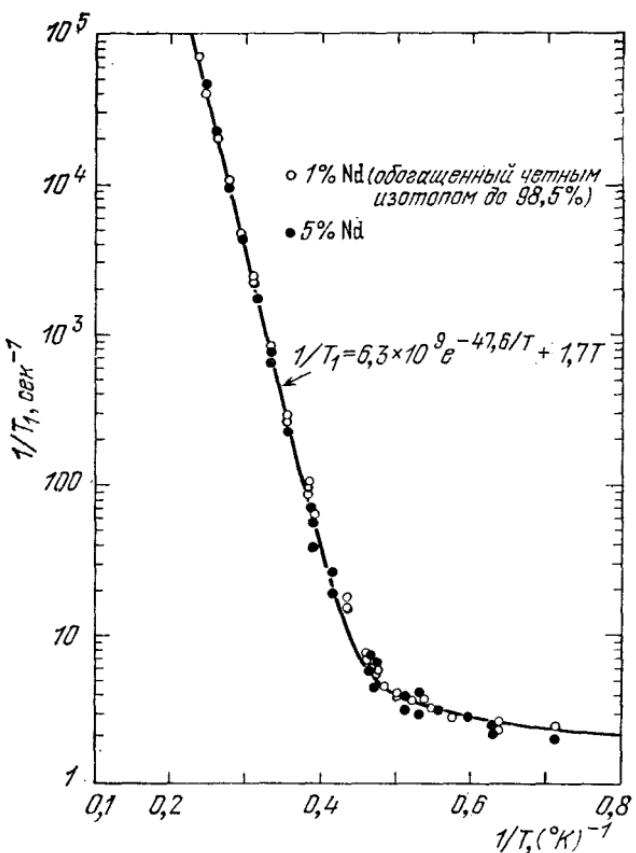


Рис. 17.5. Зависимость быстрой релаксации $1/T_1$ (в логарифмическом масштабе) от обратной температуры для кристалла двойного нитрата лантана — магния $\text{La}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ с примесью неодима (1% Nd и 5% Nd). Эти результаты получены в интервале температур 1,4—4,3°К Скоттом и Джейфрисом. Результаты убедительно указывают на процесс Орбаха при относительно высоких температурах и на прямой однофононный процесс при низкой температуре. Частота $v = 9,37$ ГГц, магнитное поле $B = 2,48$ кГс. Кривую можно описать аналитически: $1/T_1 = 6,3 \cdot 10^9 e^{-47,6/T} + 1,7T$.

солях редкоземельных элементов при гелиевых температурах был выполнен в работе Скотта и Джейфриса [6]; они, в частности, рассмотрели аргументы, свидетельствующие в пользу каждого из перечисленных выше трех процессов, и дали полезный список литературы по парамагнитной релаксации. В качестве примера на рис. 17.5 приведен один из результатов работы [6].

Приняв во внимание (17.10), уравнение движения (17.7) для z -компоненты намагниченности можно записать в виде:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B}_a)_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (17.13a)$$

где $(M_0 - M_z)/T_1$ — дополнительный член уравнения, появляющийся из-за наличия взаимодействий, не связанных с магнитным полем \mathbf{B}_a . Таким образом, помимо прецессии вокруг магнитного поля, вектор намагниченности \mathbf{M} будет релаксировать, приближаясь к равновесному значению M_0 .

Если в постоянном магнитном поле $B_0\hat{\mathbf{z}}$ поперечная компонента намагниченности M_x не равна нулю, то со временем она (так же как и M_y) будет спадать до нуля. Процесс спадания до нуля поперечных компонент \mathbf{M} , т. е. M_x и M_y , которые в начальный момент могут оказаться не равными нулю, обусловлен требованием равенства их нулю в состоянии теплового равновесия. Чтобы учесть эту поперечную релаксацию, в уравнениях движения для M_x и M_y следует ввести дополнительные члены, в простейшем случае пропорциональные соответственно величинам M_x и M_y :

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_a)_x - \frac{M_x}{T_2}, \quad (17.13b)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{B}_a)_y - \frac{M_y}{T_2}, \quad (17.13b)$$

где T_2 — так называемое *время поперечной релаксации*. Магнитная энергия $-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_a$ не изменяется при изменении значений компонент M_x и M_y (если поле \mathbf{B}_a направлено вдоль $\hat{\mathbf{z}}$). Поскольку процессы релаксации M_x и M_y не связаны с возникновением потоков энергии из спиновой системы, то условия, определяющие T_2 , могут быть менее жесткими, чем определяющие T_1 . В некоторых случаях времена релаксации T_1 и T_2 почти одинаковы, но бывают и ситуации, когда $T_1 \gg T_2$; это зависит от конкретных свойств и особенностей системы и от условий, в которых она находится.

Время поперечной релаксации T_2 служит мерой того времени, в течение которого индивидуальные моменты, дающие вклад в компоненты M_x и M_y , остаются в фазе друг с другом. Поскольку локальные магнитные поля, действующие на различные спины, тоже различны, то вызываемое ими прецессионное движение спинов будет происходить с различными частотами прецессии. Если первоначально все спины были в фазе, то с течением времени распределение фаз будет становиться все более случайным (хаотическим), а величины M_x и M_y будут стремиться к нулю. Поэтому величину T_2 можно было бы называть также временем дефазировки.

Система уравнений (17.13) называется *уравнениями Блоха*. Эти уравнения не симметричны относительно x , y и z , поскольку мы с самого начала выбрали для постоянного внешнего поля \mathbf{B}_a , действующего на спиновую систему, направление вдоль $\hat{\mathbf{z}}$. В экспериментах по магнитному резонансу переменное поле обычно накладывается вдоль оси \hat{x} (или \hat{y}). Нам наиболее интересны

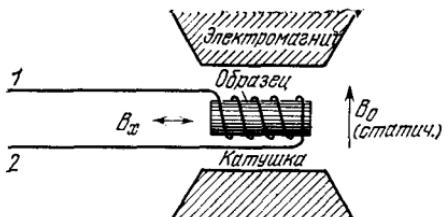


Рис. 17.6. Схема эксперимента по магнитному резонансу. Выводы 1, 2 катушки, охватывающей образец (помещенный в поле электромагнита), ведут к источнику переменного радиочастотного поля и в измерительное устройство, позволяющее определять полную индуктивность и потери (поглощение).

явления, связанные с изменениями намагниченности, которые обусловлены совместным действием постоянного магнитного и переменного электромагнитного полей (см., например, схему на рис. 17.6). Уравнения Блоха выглядят весьма естественными, но они не точны, поскольку не описывают всех спиновых явлений, особенно в твердых телах.

Определим частоту свободной прецессии спиновой системы в постоянном магнитном поле $B_a = B_0 \hat{z}$; пусть $M_z = M_0$. В этом случае уравнения Блоха примут следующий вид:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2}; \quad \frac{dM_y}{dt} = -\gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2}; \quad \frac{dM_z}{dt} = 0. \quad (17.14)$$

Мы ищем решения для затухающих колебаний и поэтому предполагаем, что их можно взять в форме

$$M_x = m \cos \omega t \cdot e^{-t/T'}, \quad M_y = -m \sin \omega t \cdot e^{-t/T'}. \quad (17.15)$$

Подставляя (17.15) в (17.14), получим:

$$-\omega \sin \omega t - \frac{1}{T'} \cos \omega t = -\gamma B_0 \sin \omega t - \frac{1}{T_2} \cos \omega t, \quad (17.16)$$

и, следовательно, свободная прецессия будет характеризоваться соотношениями

$$\omega_0 = \gamma B_0, \quad T' = T_2. \quad (17.17)$$

Такое движение подобно движению затухающего гармонического осциллятора (двумерного). Из этой аналогии естественно следует, что в спиновой системе будет иметь место резонансное поглощение энергии внешнего переменного поля, когда его частота будет близка к частоте $\omega_0 = \gamma B_0$, а ширина частотного интервала $\Delta\omega$, внутри которого система будет реагировать на внешнее переменное поле, оказывается связанной с T_2 , а именно: $\Delta\omega \approx 1/T_2$.

На рис. 17.7 показана экспериментальная кривая резонансного поглощения на системе протонов воды.

Уравнения Блоха дают также возможность определить величину поглощаемой мощности; решим их для случая врачающегося в плоскости xy магнитного поля амплитуды B_1 :

$$B_x = B_1 \cos \omega t, \quad B_y = -B_1 \sin \omega t. \quad (17.18)$$

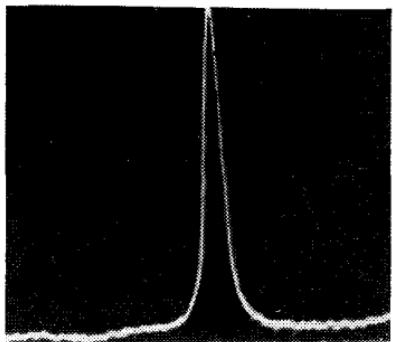


Рис. 17.7. Экспериментальная резонансная кривая для протонов в воде.
(E. L. Hahn.)

Расчет, выполненный тривиальным путем, дает для поглощаемой мощности выражение

$$(СГС) \quad P(\omega) = \frac{\omega \gamma M_z T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} B_1^2. \quad (17.19)$$

Заметим, что полуширина резонансной линии, отвечающая половине высоты максимума поглощаемой мощности, равна

$$(\Delta\omega)_{1/2} = 1/T_2. \quad (17.20)$$

В стационарном состоянии энергия переменного поля, поглощаемая системой ядер твердого тела, обычно полностью переходит в энергию колебаний кристаллической решетки.

ШИРИНА РЕЗОНАНСНОЙ ЛИНИИ

Чаще всего важнейшей причиной уширения резонансной линии является магнитное дипольное взаимодействие в жесткой решетке магнитных диполей. Магнитное поле $\Delta\mathbf{B}$, действующее на данный (первый) диполь μ_1 со стороны другого диполя μ_2 , находящегося на расстоянии r_{12} от первого, в соответствии с фундаментальным результатом магнитостатики можно записать в виде

$$(СГС) \quad \Delta\mathbf{B} = \frac{3(\mu_2 \cdot \mathbf{r}_{12}) \mathbf{r}_{12} - \mu_2 \mathbf{r}_{12}^3}{r_{12}^5}. \quad (17.21)$$

Оценим это взаимодействие по порядку величины; будем далее вместо ΔB писать B_i . Итак, имеем:

$$(СГС) \quad B_i \approx \mu/r^3. \quad (17.22)$$

Сильная зависимость от r дает основания предполагать, что доминирующим в этом взаимодействии будет взаимодействие между ближайшими соседями; иначе говоря,

$$(СГС) \quad B_i \approx \mu/a^3, \quad (17.23)$$

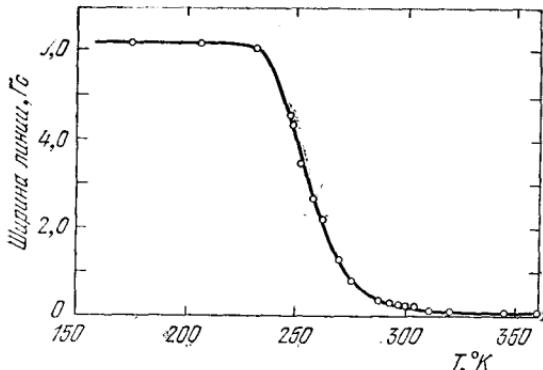


Рис. 17.8. Зависимость ширины линии ЯМР на ядрах Li^7 в металлическом литии от температуры, обусловленная диффузией. При низких температурах ширина согласуется с теоретическим значением для жесткой решетки. По мере возрастания температуры скорость диффузии увеличивается и ширина линии уменьшается.

шается. Резкое уменьшение ширины линии выше $T = 230^\circ\text{K}$ не является результатом фазового перехода в металле; это вызвано тем, что время диффузионных перескоков τ становится меньше $1/\gamma B_i$. Таким образом, эксперимент дает возможность непосредственно определять время, требующееся атому для перехода из одного узла в другой. (Из работы Гутовского и Макгарви [8].)

где a — расстояние между ближайшими соседями. Этот результат дает нам меру ширины линии спинового резонансного поглощения, если считать, что спины соседей ориентированы случайнным образом. Например, для протонов, находящихся на расстоянии 2 \AA , получим:

$$B_i \approx \frac{1.4 \cdot 10^{-23} \text{ Гс} \cdot \text{см}^3}{8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3} \approx 2 \text{ Гс} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ тесла.} \quad (17.24)$$

Чтобы перейти к системе СИ в выражениях (17.21) — (17.23), следует правые части умножить на $\mu_0/4\pi$.

Сужение линий вследствие движения ядер. Экспериментально установлено, что ширина линии уменьшается, если ядра находятся в быстром движении относительно друг друга. Иллюстрацией этого эффекта в твердых телах может служить изучение ЯМР в металлическом литии, результаты которого приведены на рис. 17.8. Диффузия атомов в твердом теле напоминает процесс случайных блужданий, когда атом перескакивает из одного узла решетки в другой¹⁾). Время жизни атома в данном узле можно характеризовать неким средним временем τ , уменьшающимся с ростом температуры. В жидкостях влияние движения на ширину линии обычно даже более заметно, чем в твердых телах, поскольку в жидкостях атомы более подвижны. Ширина линии протонного резонанса в воде составляет всего лишь 10^{-5} от ширины, ожидаемой от молекул замороженной воды.

¹⁾ Детальное исследование времен релаксации T_1 и T_2 в щелочных металлах было проведено Холкомбом и Норбергом [7]. Явления диффузии рассматриваются нами ниже в гл. 19.

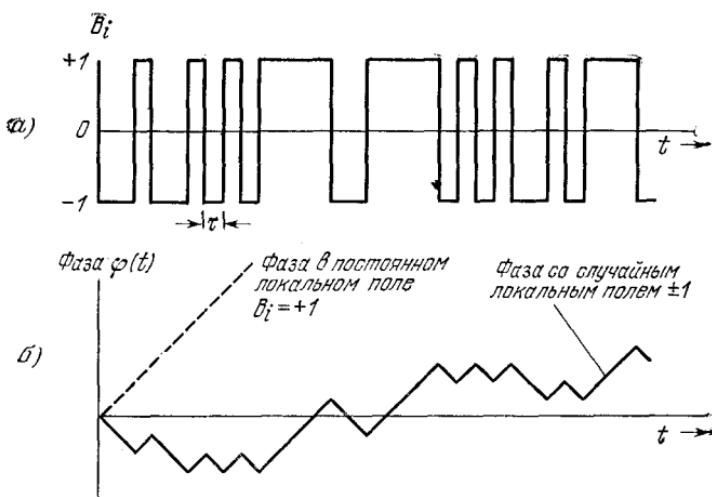


Рис. 17.9. Схема, иллюстрирующая процесс дефазировки спина. Спин изменяет фазу в результате конечного числа скачков, происходящих в среднем через интервалы времени, равные τ , когда в узлах локальные поля принимают значения ± 1 . Фаза спина в постоянном локальном поле показана штриховой линией. Степень дефазировки измеряется относительно фазы спина в постоянном внешнем поле B_0 .

Влиянию движения ядер на время поперечной релаксации T_2 и на ширину линии можно дать весьма простое объяснение. Из уравнений Блоха мы знаем, что величина T_2 служит мерой среднего времени, в течение которого фаза индивидуального спина изменяется на один радиан вследствие локального возмущения напряженности магнитного поля. Обозначим через $(\Delta\omega)_0 \approx \gamma B_i$ локальное изменение частоты, вызванное возмущением B_i в жесткой решетке. Источником локального поля может быть дипольное взаимодействие с другими спинами. Если атомы находятся в быстром относительном движении, то локальное поле B_i , действующее на данный спин, будет испытывать быстрые флуктуации во времени. Предположим, что величина локального поля в среднем в течение интервала времени τ равна $+B_i$, а затем изменяется и становится равной $-B_i$ (см. рис. 17.9). Такое случайное изменение может быть вызвано относительным движением других атомов, в результате чего изменяется угол между μ и r [см. выражение (17.21)]. В течение времени τ спин будет прецессировать под иным углом, чем раньше, и его дополнительный фазовый угол (относительно фазового угла стационарной прецессии во внешнем поле B_0) составит $\delta\phi = \pm \gamma B_i \tau$. Эффект сужения линий возникает в течение короткого интервала времени τ , соответствующего $\delta\phi \ll 1$. Однако по прошествии n интервалов времени длительностью τ средний квадрат угла «дефазировки» в поле B_0 достигнет величины

$$\langle \varphi^2 \rangle = n (\delta\phi)^2 = n \gamma^2 B_i^2 \tau^2. \quad (17.25)$$

Здесь имеет место прямая аналогия с процессом случайных блужданий, для которого средний квадрат смещения из начального положения после n шагов средней длиной l в случайных направлениях оказывается равным $\langle r^2 \rangle = nl^2$.

Среднее число шагов, необходимое для того, чтобы дефазировка спина достигла одного радиана, равно $n = 1/\gamma^2 B_i^2 \tau^2$. Спины, угол дефазировки которых значительно превышает один радиан, не дают вклада в сигнал поглощения. На число шагов n требуется время T_2 :

$$T_2 = n\tau = 1/\gamma^2 B_i^2 \tau. \quad (17.26)$$

Этот результат совсем иной, чем полученный в случае жесткой решетки: $T_2 \approx 1/\gamma B_i$. Из формулы (17.26) следует, что ширина линии, обусловленная быстрым движением с характеристическим временем τ , равна

$$\Delta\omega = 1/T_2 = (\gamma B_i)^2 \tau, \quad (17.27)$$

или

$$\Delta\omega = 1/T_2 = (\Delta\omega)_0^2 \tau, \quad (17.28)$$

где $(\Delta\omega)_0$ — ширина линии в случае жесткой решетки.

В изложенных соображениях содержится предположение о том, что $(\Delta\omega)_0 \tau \ll 1$, ибо в противном случае не выполнялось бы условие $\delta\Phi \ll 1$. Таким образом, $\Delta\omega \ll (\Delta\omega)_0$. Чем меньше интервал времени τ , тем уже резонансная линия! Этот удивительный факт известен под названием *эффекта сужения линии вследствие движения*¹⁾.

Время вращательной релаксации молекул воды при комнатной температуре известно из измерений диэлектрической проницаемости и составляет величину порядка 10^{-10} сек. В этом случае, если $(\Delta\omega)_0 \approx 10^5$ сек⁻¹, то $(\Delta\omega)_0 \tau \approx 10^{-5}$ и $\Delta\omega \approx (\Delta\omega)_0^2 \tau \approx 1$ сек⁻¹. Следовательно, эффект сужения линии при протонном резонансе порядка 10^{-5} статической ширины.

СВЕРХТОНКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ

Сверхтонким взаимодействием называют взаимодействие между магнитным моментом ядра и магнитным моментом электрона.

¹⁾ Физические идеи трактовки этого эффекта принадлежат Бломбергену, Парселлу и Паунду [9]. Их результаты существенно отличны от результатов теории ширины линий оптического спектра, в которой *интенсивные столкновения* между атомами (например, имеющие место при разрядах в газах), характеризуемые малыми временами τ , ведут к уширению линий. В проблемах, связанных со спином ядра, столкновения мало существенны. В большинстве оптических проблем столкновения атомов столь интенсивны, что фаза колебаний оказывается полностью нарушенной. В ядерном резонансе фаза при столкновениях может изменяться очень плавно, хотя частота при этом может изменяться скачком от одного значения до другого близлежащего.

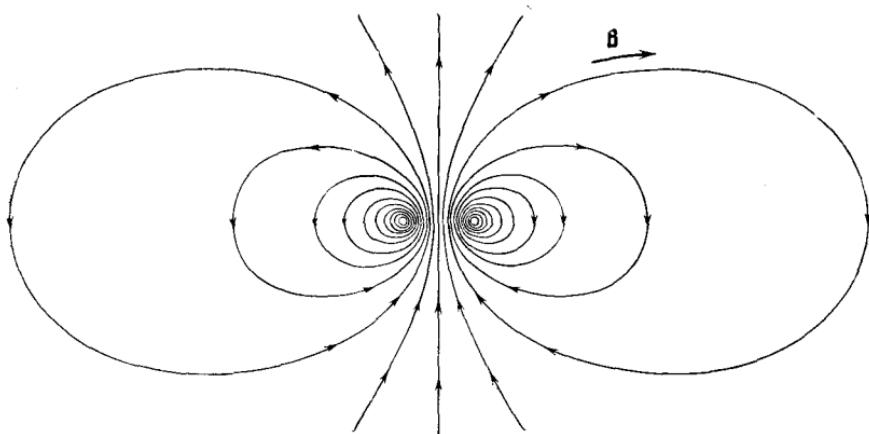


Рис. 17.10. Магнитное поле \mathbf{B} , создаваемое зарядом, движущимся по круговому контуру. Контактная часть сверхтонкого взаимодействия с ядерным магнитным моментом возникает в области пространства внутри или вблизи контура с током. Поле вне контура, если его усреднить по сферическим слоям, дает нуль. Таким образом, для z -электрона ($L = 0$) только контактная часть дает вклад во взаимодействие.

Наблюдателю, связанному с ядром, это взаимодействие представляется обусловленным магнитным полем, создаваемым движением электрона вокруг ядра. Если электрон находится в состоянии, которое характеризуется конечным орбитальным моментом количества движения, создаваемым вращением электрона вокруг ядра, то этому вращению отвечает электронный ток вокруг ядра. Но даже если электрон вблизи ядра находится в состоянии с нулевым орбитальным моментом количества движения, то существует ток, связанный со спиновым моментом количества движения, и этот ток является причиной *контактного сверхтонкого взаимодействия*, которое имеет особо важное значение для исследований твердых тел. Происхождение этого контактного взаимодействия легко понять, исходя из приводимых ниже качественных физических соображений (мы будем пользоваться системой единиц СГС).

Один из результатов теории электрона, предложенной Дираком, состоит в том, что магнитный момент электрона $\mu_B = -e\hbar/2mc$, и этот момент является следствием вращения электрона со скоростью c , создающего кольцевой ток, причем радиус контура приближенно равен комптоновской длине волны электрона $\lambda_e = \hbar/mc \sim 10^{-11}$ см. Для тока в этом кольцевом контуре имеем:

$$I \sim e \times (\text{число оборотов в единицу времени}) \sim \frac{ec}{\lambda_e}, \quad (17.29)$$

и создаваемое им магнитное поле (см. рис. 17.10) таково:

$$(\text{СГС}) \quad B \sim \frac{I}{\lambda_e c} \sim \frac{e}{\lambda_e^2}. \quad (17.30)$$

Вероятность того, что наблюдатель, связанный с ядром, находится внутри электрона (т. е. внутри сферы объемом $\frac{4}{3}\pi r_e^3$), равна

$$P \approx |\psi(0)|^2 \frac{4}{3}\pi r_e^3; \quad (17.31)$$

здесь $\psi(0)$ — значение волновой функции электрона на ядре. Итак, для среднего значения магнитного поля на ядре имеем:

$$\bar{B} \approx e|\psi(0)|^2 r_e \approx \mu_B |\psi(0)|^2, \quad (17.32)$$

где $\mu_B = e\hbar/2mc = 1/2e\lambda_e$ — магнетон Бора. Контактная часть энергии сверхтонкого взаимодействия

$$U = -\mu_I \cdot \bar{B} \approx -\mu_I \cdot \mu_B |\psi(0)|^2 \approx \gamma\hbar\mu_B |\psi(0)|^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}, \quad (17.33)$$

где I — спин ядра в единицах \hbar .

Контактное взаимодействие в атоме можно, таким образом, записать в форме

$$U = a \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}. \quad (17.34)$$

Величина константы сверхтонкого взаимодействия (*a*) для основного состояния некоторых свободных атомов:

Ядро	H^1	Li^7	Na^{23}	K^{39}	K^{41}
Спин I	1/2	3/2	3/2	3/2	3/2
$a, Гс$	507	144	310	83	85
$a, МГц$	1420	402	886	231	127

Выражать значения *a* в гауссах удобно, поскольку *a* всегда относится к электронному спину.

В сильном магнитном поле схема энергетических уровней свободного атома или иона изменяется в основном за счет обычного зеемановского расщепления электронных уровней; сверхтонкое взаимодействие приводит к дополнительному расщеплению. Энергию этого взаимодействия при наличии сильных полей можно записать в виде $U' \approx am_S m_I$, где m_S и m_I — магнитные квантовые числа. На рис. 17.11 изображены четыре уровня; двум электронным переходам $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$ ($1 \rightleftharpoons 4$ и $2 \rightleftharpoons 3$) отвечают частоты $\omega = \gamma B_0 \pm a/2\hbar$. Ядерные переходы не показаны; для них $\Delta m_S = 0$, так что $\omega_{nuc} = a/2\hbar$. Частота, отвечающая ядерному переходу $1 \rightarrow 2$, та же, что и для перехода $3 \rightarrow 4$.

Сверхтонкое взаимодействие в атоме приводит к расщеплению энергетического уровня основного состояния. Например, для водорода оно равно 1420 МГц; это как раз частота радиоизлучения космического атомного водорода.

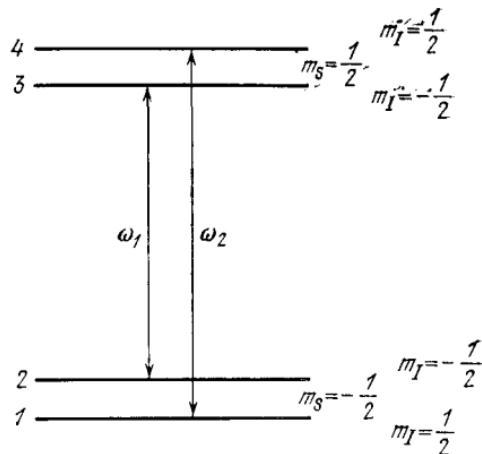


Рис. 17.11. Схема энергетических уровней системы с $S = 1/2$, $I = 1/2$ в магнитном поле. Схема относится к случаю сильного магнитного поля, отвечающего приближению $\mu_B B \gg a$, где a — постоянная сверхтонкого взаимодействия, которая принимается положительной. Для приведенных четырех уровней даны значения их магнитных квантовых чисел m_s и m_I . В случае сильных электронных переходов $\Delta m_I = 0$, $\Delta m_s = \pm 1$.

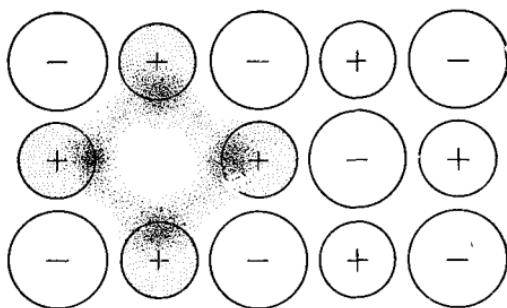


Рис. 17.12. Схема F -центра как отрицательного вакантного узла, в котором связан избыточный электрон. Распределение заряда избыточного электрона сосредоточено в основном на положительных ионах металла, примыкающих к данному вакантному узлу.

Примеры: парамагнитные точечные дефекты. Сверхтонкое расщепление линий электронного спинового резонанса дает весьма ценную информацию относительно структуры парамагнитных точечных дефектов, таких как F -центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов и доноры в кристаллах полупроводников.

F -центры в кристаллах галогенидов щелочных металлов. F -центр представляет собой вакантный узел отрицательного иона, в котором связан один избыточный электрон (см. рис. 17.12); доказательство этого утверждения приводится здесь, а также в гл. 19. Волновая функция захваченного вакансией электрона «размазана» главным образом между шестью ионами металла, являющимися ближайшими соседями вакантного узла решетки кристалла; она захватывает (с малой амплитудой) также двенадцать ионов галогена, образующих оболочку вторых ближайших соседей (т. е. соседей, следующих за ближайшими). Это и последующие рассуждения относятся к кристаллам со структурой типа NaCl . Если $\phi(\mathbf{r})$ — волновая функция валентного электрона в отдельном ионе щелочного металла, то в первом приближении (см. [10, 11])

$$\psi(\mathbf{r}) = C \sum_p \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_p), \quad (17.36)$$

где, в случае структуры NaCl , шесть радиусов векторов \mathbf{r}_p относятся к узлам, где находятся ионы металла, окружающие вакантный узел решетки. Здесь C — постоянная нормировки. Поскольку волновая функция частично перекрывает также близлежащие ионы галогена, то линейная комбинация (17.36) не дает полного описания.

Ширина линии электронно-спинового резонанса на F -центре определяется в основном сверхтонким взаимодействием захваченного вакансии электрона с ядерными магнитными моментами металлических ионов, окружающих вакантный узел решетки. Наблюдаемая ширина линии свидетельствует о том, что волновая функция электрона в вакантном узле имеет именно такой простой вид. По ширине линии (представляющей собой огибающую) можем судить о «ширине» набора возможных компонент сверхтонкой структуры.

В качестве примера рассмотрим F -центр в кристалле KCl . Естественный калий содержит 98% изотопа K^{39} , ядерный спин которого $I = 3/2$. Полный спин системы из шести ядер калия, окружающих вакансию (это и есть F -центр), имеет $I_{\max} = 6 \cdot \frac{3}{2} = 9$. Следовательно, число сверхтонких компонент равно $2I_{\max} + 1 = 19$. Это есть число возможных значений квантового числа m_I . Имеется $(2I + 1)^6 = 4^6 = 4096$ независимых расположений шести спинов по 19 компонентам (см. рис. 17.13).

Чаще всего, наблюдая поглощение на F -центрах, мы получаем в качестве резонансной кривой огибающую, подобную

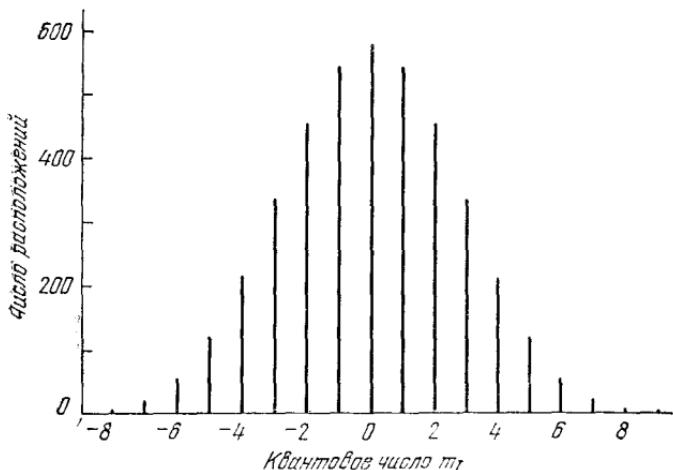


Рис. 17.13. Диаграмма, иллюстрирующая статистику расположений шести ядерных спинов изотопа K^{39} по 19 сверхтонким компонентам (общее число расположений равно 4096). Каждая компонента будет далее расщепляться на очень большое число компонент вследствие остаточного сверхтонкого взаимодействия с 12 соседними ядрами хлора, среди которых 75% составляют ядра изотопа Cl^{35} , а 25% — ядра Cl^{37} . Огибающая распределения приближенно имеет форму кривой Гаусса.

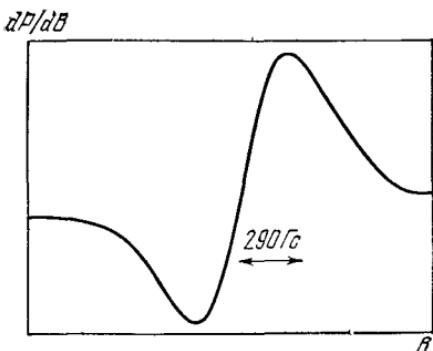


Рис. 17.14. Кривая электронного спинового резонанса на F-центре в кристалле RbBr. Кривая дает зависимость производной поглощаемой мощности P по полю B , т. е. dP/dB , от величины постоянного магнитного поля B . (Из работы Вольфа и Хауссера [13].)

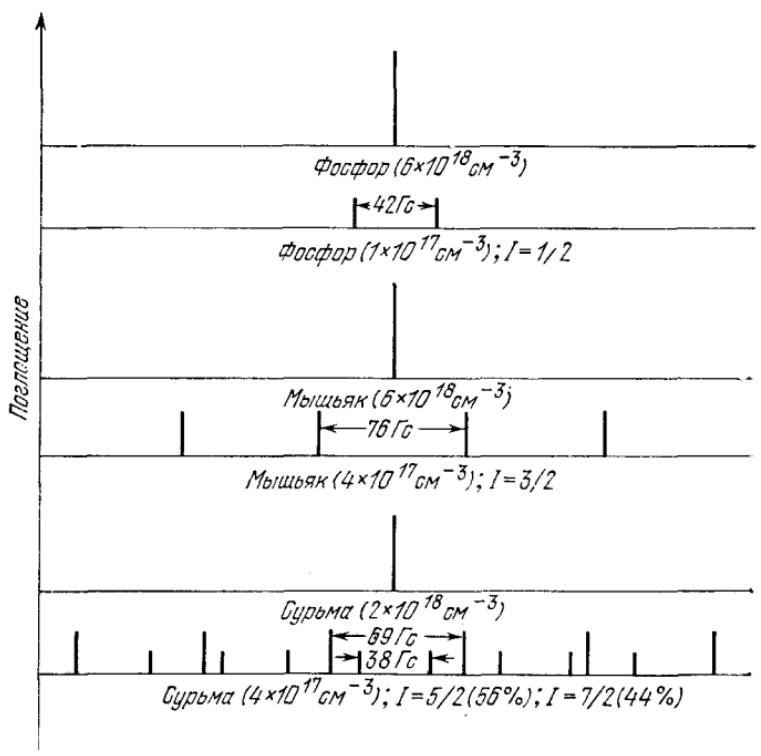


Рис. 17.15. Пики электронного спинового резонанса на атомах P, As и Sb, введенных в качестве донорных примесей в кристалл кремния. Число компонент сверхтонкого расщепления в каждом случае равно $2I + 1$, где I — спин ядра. При высокой концентрации доноров (например, $6 \cdot 10^{18}$ атомов/ см^3 в случае фосфора) электроны донорных атомов могут перескакивать из одного узла в другой столь быстро, что сверхтонкая структура «смазывается». (Из работы Флетчера и др. [14].)

приведенной на рис. 17.14 для кристалла RbBr. Однако иногда расщепления, вызванные ионами металла, начинают доминировать, и на кривой выявляются отдельные компоненты, изображенные на схеме рис. 17.13; это наблюдалось на кривых поглощения кристаллов LiF, NaF и RbCl. Обзор соответствующих экспериментальных данных имеется в книге Маркхэма [12]. Наиболее эффективные применения электронно-спинового резонанса к центрам окраски связаны с выяснением структуры V_K -центров (см. гл. 19).

Атомы доноров в кремнии. Фосфор, мышьяк и сурьма, будучи введены в кристалл кремния, играют роль доноров. Каждый из этих атомов-доноров имеет на внешней оболочке пять электронов; оказавшись в кристалле кремния, четыре электрона диамагнитно входят в систему ковалентных связей кристалла, а пятый электрон играет роль парамагнитного центра со спином $S = 1/2$. На рис. 17.15 схематически показаны установленные экспериментально сверхтонкие расщепления, которые являются результатом взаимодействия в пределе сильного поля, а именно:

$$U' = am_S m_I \quad (\Delta m_S = \pm 1, \Delta m_I = 0). \quad (17.37)$$

Каждый из элементов P и As имеет лишь один природный изотоп, и поэтому число сверхтонких компонент для P равно $2I + 1 = 2$, а для As равно 4. Однако Sb имеет два природных изотопа и каждый хорошо представлен, а именно Sb^{121} (56%), с $I = 5/2$ и Sb^{123} с $I = 7/2$. Полное число наблюдаемых линий, как и следовало ожидать, равно $6 + 8 = 14$. Для трех упомянутых доноров установлено, что при их концентрации, превышающей 10^{18} см^{-3} , многочисленные линии поглощения сменяются одной-единственной узкой линией. Полагают, что это — проявление эффекта сужения вследствие движения [см. (17.28)], вызываемое быстрыми перескоками донорных электронов между многими донорными атомами. Эти быстрые перескоки приводят к усреднению сверхтонкого расщепления. Быстрота перескоков возрастает при увеличении концентрации, поскольку возрастает перекрытие волновых функций донорных электронов; эта трактовка подтверждается измерениями проводимости.

Волновые функции донорных электронов (см. гл. 11) охватывают не только центральный атом-донор, но в значительной мере также и сотни атомов кремния; большинство этих атомов (92%) является изотопом Si^{28} , ядерный спин которого равен нулю, и поэтому не приводит к сверхтонкому расщеплению, однако 5% атомов являются изотопом Si^{29} с ядерным спином $I = 1/2$. Ядерные спины Si^{29} дают дополнительные сверхтонкие расщепления; они были впервые изучены Феером при помощи мощной техники двойного электронно-ядерного резонанса¹⁾. Эти исследо-

¹⁾ См. работу Феера [15]. Использованная в этой работе экспериментальная техника известна под названием ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance). Обзор результатов таких исследований дан в работе Кона [16].

вания дали информацию о волновых функциях электронов проводимости и о расположении краев зоны проводимости кремния внутри зоны Бриллюэна.

Сдвиг Найта. При фиксированной частоте резонанс на ядерных спинах в металлах имеет место при несколько ином магнитном поле, чем на тех же ядрах в диамагнитных твердых телах. Этот эффект известен под названием *сдвига Найта*; он является весьма эффективным средством для исследования электронов проводимости. Энергия взаимодействия ядра со спином I и гиromагнитным отношением γ_I может быть записана в виде

$$U = (-\gamma_I \hbar B_0 + a \langle S_z \rangle) I_z, \quad (17.38)$$

где первый член описывает взаимодействие с внешним магнитным полем B_0 , а второй — усредненное сверхтонкое взаимодействие ядра с электронами проводимости. Среднее значение спина электрона проводимости $\langle S_z \rangle$ связано с паулиевской спиновой восприимчивостью χ_s электронов проводимости:

$$M_z = gN\mu_B \langle S_z \rangle = \chi_s B_0. \quad (17.39)$$

Учитывая это, выражение для взаимодействия (17.38) можно переписать в ином виде, а именно:

$$U = \left(-\gamma_I \hbar + \frac{a\chi_s}{gN\mu_B} \right) B_0 I_z = -\gamma_I \hbar B_0 \left(1 + \frac{\Delta B}{B_0} \right) I_z. \quad (17.40)$$

Сдвиг Найта определяется выражением

$$K = -\frac{\Delta B}{B_0} = \frac{a\chi_s}{gN\mu_B \gamma_I \hbar}. \quad (17.41)$$

Экспериментальные значения сдвига Найта приведены в табл. 17.2. Например, в металлическом литии (изотоп Li^7) сдвиг равен $2,6 \cdot 10^{-4}$.

Значения постоянной сверхтонкого взаимодействия a для металла и для свободных атомов того же металла несколько отличаются друг от друга, поскольку волновая функция электрона

ТАБЛИЦА 17.2

Сдвиг Найта при ЯМР в металлах
(при комнатной температуре) [17]

Ядро	Сдвиг Найта, %	Ядро	Сдвиг Найта, %	Ядро	Сдвиг Найта, %
Li^7	0,0261	V^{51}	0,580	Pd^{105}	-3,0
Na^{23}	0,112	Cr^{53}	0,69	Pt^{195}	-3,533
Al^{27}	0,162	Cu^{63}	0,237	Au^{197}	1,4
K^{39}	0,265	Rb^{87}	0,653	Pb^{207}	1,47

на ядре для этих двух случаев различна. Из величины сдвига Найта для металлического лития вытекает, что значение $|\psi(0)|^2$ в металле составляет 0,44 от значения в свободном атоме. Вычисленное значение этого отношения равно 0,49.

Абсолютное значение спинового вклада χ_s в магнитную восприимчивость удается определить, как правило, лишь в редких случаях и обычно из весьма тщательно выполненных экспериментов по электронно-спиновому резонансу на электронах проводимости. Однако это совсем просто сделать, извлекая нужную физическую информацию из экспериментов по сдвигу Найта; достаточно лишь разумно оценить величину постоянной связи в металле и вычислить отсюда значение χ_s . Сдвиг Найта имел важное значение для исследования металлов, сплавов, обычных и интерметаллических сверхпроводников, а также необычных электронных систем, таких как, например, Na_xWO_3 . Эти вопросы освещены в обзоре Дрейна [17].

ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ РЕЗОНАНС

Ядра со спином $I \geqslant 1$ имеют электрический квадрупольный момент. Квадрупольный момент Q обусловлен эллиптичностью распределения заряда в ядре. Величина Q , если воспользоваться классическим описанием, определяется¹⁾ соотношением

$$eQ = \frac{1}{2} \int (3z^2 - r^2) \rho(\mathbf{r}) d^3x, \quad (17.42)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — плотность заряда. У ядра яйцевидной формы величина Q положительна, у ядра дискообразной формы отрицательна.

Ядро в кристалле будет подвергаться действию электростатического поля со стороны своего окружения (см. схему на рис. 17.16). Если симметрия этого поля ниже, чем кубическая, то наличие в ядре квадрупольного момента приведет к тому, что в системе энергетических уровней возникнет расщепление, определяемое взаимодействием квадрупольного момента с локальным электрическим полем. В Приложении М рассмотрен именно такой эффект, только для случая электронного квадрупольного момента. Хотя термин «квадрупольный момент» там не используется, но электрон в p -состоянии ($L = 1$) обладает квадрупольным моментом, который ответственен за расщепление линий, связанных с внутрикристаллическим полем в изучаемом образце.

Если спин равен I , то в результате расщепления появляется $2I + 1$ уровней. Квадрупольное расщепление часто можно наблюдать непосредственно, поскольку переменное магнитное

¹⁾ См. гл. 6 в книге Сликтера [18].

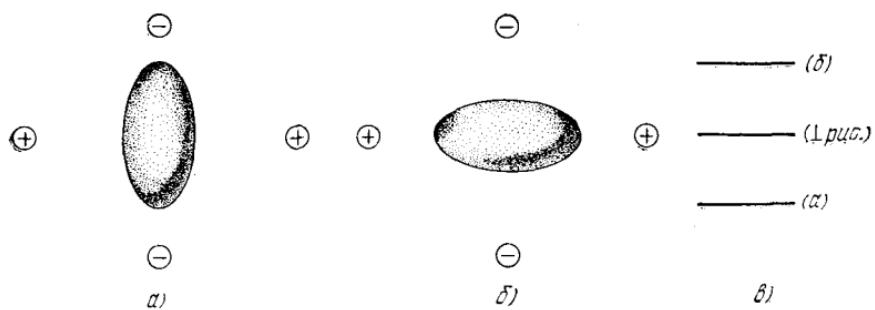


Рис. 17.16. Ядро с квадрупольным моментом Q в локальном поле четырех ионов ($Q > 0$). Электроны ионов не показаны. а) Ориентация, соответствующая наименьшей энергии. б) Ориентация, соответствующая наибольшей энергии. в) Расщепления энергетического уровня для ядра со спином $I = 1$.

поле соответствующей частоты может вызвать переходы между возникающими в результате расщепления уровнями. Когда говорят о *ядерном квадрупольном резонансе*, то имеют в виду явления поглощения, связанные с ядерным квадрупольным расщеплением в отсутствие статического магнитного поля. Квадрупольное расщепление особенно велико в молекулах, образованных ковалентной связью, таких как Cl_2 , Br_2 и I_2 ; расщепление достигает в этом случае величин порядка 10^7 или 10^8 Гц.

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Явление спинового резонанса в ферромагнетиках в области микроволновых частот¹⁾ в принципе аналогично ядерному спиновому резонансу. Полный магнитный момент образца прецессирует вокруг направления постоянного магнитного поля, и энергия внешнего переменного электромагнитного поля, приложенного в поперечном направлении, будет сильно поглощаться, когда его частота окажется равной частоте прецессии. Это явление столь же хорошо можно описывать при помощи представления о квантовании макроскопического вектора полного спина ферромагнетика в постоянном магнитном поле, считая, что расстояния между энергетическими уровнями такой системы отвечают обычным зеемановским частотам; правило отбора $\Delta m_s = \pm 1$ в этом случае разрешает переходы только между соседними уровнями.

Однако явление ферромагнитного резонанса имеет и ряд необычных особенностей, среди которых отметим следующие:

¹⁾ Впервые (1946 г.) это явление наблюдал Гриффитс [19]. (Необходимо отметить, что явление ферромагнитного резонанса предсказал В. К. Аркадьев в 1913 г. и позднее получил экспериментальное подтверждение. — Прим. перев.)

а) Поперечные компоненты восприимчивости χ' и χ'' очень велики, поскольку намагниченность ферромагнетика в данном статическом магнитном поле во много, много раз больше намагниченности электронных парамагнетиков и тем более парамагнитных систем ядер в том же магнитном поле.

б) Огромную роль в явлении играет форма образца. Дело в том, что, поскольку велика намагниченность, велики и размагничивающие поля¹⁾.

в) Сильная обменная связь между ферромагнитными электронами обнаруживает тенденцию подавлять дипольный вклад в ширину линии, и поэтому линии ферромагнитного резонанса при благоприятных условиях могут быть очень острыми ($\Delta B < 1 \text{ Гс}$). Эффект обменного сужения в парамагнитной области будет затронут ниже при рассмотрении электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

г) Эффекты насыщения обнаруживаются при относительно низких уровнях мощности внешнего электромагнитного поля. Система спинов ферромагнетика весьма устойчива и ею невозможно управлять так, как системой спинов ядер; намагниченность M_z нельзя довести до нуля или изменить ее направление на противоположное. Ферромагнитное резонансное возбуждение распадается на отдельные спин-волновые моды до того, как вектор намагниченности сможет сколько-нибудь заметно отклониться от своего исходного направления.

Эффекты, связанные с формой образца при ферромагнитном резонансе. Мы рассмотрим эффекты, обусловленные формой образца при резонансной частоте (см. работы Киттеля [20]). Пусть образец ферромагнитного диэлектрика с кубической структурой решетки имеет форму эллипсоида, главные оси эллипсоида направлены по осям x , y , z декартовой системы координат. *Размагничивающие факторы* N_x , N_y , N_z полностью аналогичны деполяризующим факторам, введенным в гл. 13. Компоненты внутреннего магнитного поля B_i в образце связаны с внешним магнитным полем B^0 соотношениями

$$B_x^i = B_x^0 - N_x M_x; \quad B_y^i = B_y^0 - N_y M_y; \quad B_z^i = B_z^0 - N_z M_z. \quad (17.43)$$

Поле Лоренца ($4\pi/3$) \mathbf{M} и обменное поле $\lambda\mathbf{M}$ не дают вклада во вращающий момент, поскольку для каждого из них векторное произведение с \mathbf{M} тождественно равно нулю. В системе единиц СИ компоненты \mathbf{M} в (17.43) заменяются на $\mu_0\mathbf{M}$ и надлежащим образом переопределются коэффициенты N_i .

Выпишем уравнения движения намагниченности $\dot{\mathbf{M}} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{B}^i$ в компонентах по осям, подставив сюда выражения (17.43).

¹⁾ См. в гл. 13 раздел о деполяризующих полях.

для \mathbf{B}^i и полагая внешнее постоянное магнитное поле направленным по оси z ($B_0 = B_0 \hat{z}$); получим:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma (M_y B_z - M_z B_y) = \gamma [M_y (B_0 - N_z M) - M (-N_y M_y)] = \\ &= \gamma [B_0 + (N_y - N_z) M] M_y, \quad (17.44) \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma [M (-N_x M_x) - M_x (B_0 - N_z M)] = \\ &= -\gamma [B_0 + (N_x - N_z) M] M_x.\end{aligned}$$

В первом приближении можно положить $dM_z/dt = 0$ и $M_z = M$. Если искать решения (17.44), предполагая их зависимость от времени в виде $\exp(-i\omega t)$, то условие существования нетривиальных решений имеет вид:

$$\left| \begin{array}{cc} i\omega & \gamma [B_0 + (N_y - N_z) M] \\ -\gamma [B_0 + (N_x - N_z) M] & i\omega \end{array} \right| = 0. \quad (17.45)$$

Отсюда следует выражение для частоты ω_0 ферромагнитного резонанса:

$$(\text{СГС}) \quad \omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z) M] [B_0 + (N_x - N_z) M], \quad (17.46)$$

$$(\text{СИ}) \quad \omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z) \mu_0 M] [B_0 + (N_x - N_z) \mu_0 M].$$

Частоту ω_0 называют частотой *однородной моды*, в отличие от частот магнонов и других неоднородных мод. Однородная мода — это такой тип колебаний, при котором все магнитные моменты образца прецессируют вместе в фазе и с одной и той же амплитудой.

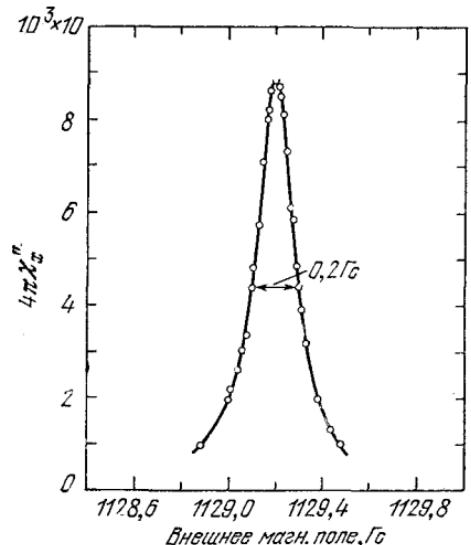


Рис. 17.17. Кривая ферромагнитного резонанса (зависимость χ'' от внешнего магнитного поля B_0), полученная на образце монокристалла иттриевого феррита-граната (образец в форме сферы, полированный) на частоте 3,33 ГГц при температуре 300 °К. Поле B_0 параллельно оси [111] кристалла. Ширина линии на половине высоты составляет всего лишь 0,2 Гс. (R. C. LeCraw, E. Sprengel; из неопубликованной работы.)

В случае сферы $N_x = N_y = N_z$ и, следовательно,

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (17.47)$$

На рис. 17.17 приведена очень острая резонансная линия, полученная на образце иттриевого феррита-граната, имеющем форму сферы. Для образца в виде тонкой пластинки при магнитном поле B_0 , перпендикулярном к ее плоскости, имеем $N_x = N_y = 0$, $N_z = 4\pi$; следовательно,

$$(\text{СГС}) \quad \omega_0 = \gamma (B_0 - 4\pi M); \quad (\text{СИ}) \quad \omega_0 = \gamma (B_0 - \mu_0 M). \quad (17.48)$$

Если поле B_0 лежит в плоскости пластинки, а оси x и z лежат в той же плоскости, то $N_x = N_z = 0$, $N_y = 4\pi$ и

$$(\text{СГС}) \quad \omega_0 = \gamma [B_0(B_0 + 4\pi M)]^{1/2}; \quad (\text{СИ}) \quad \omega_0 = \gamma [B_0(B_0 + \mu_0 M)]^{1/2}. \quad (17.49)$$

Резонансная линия, полученная на образце такой формы, показана на рис. 17.18.

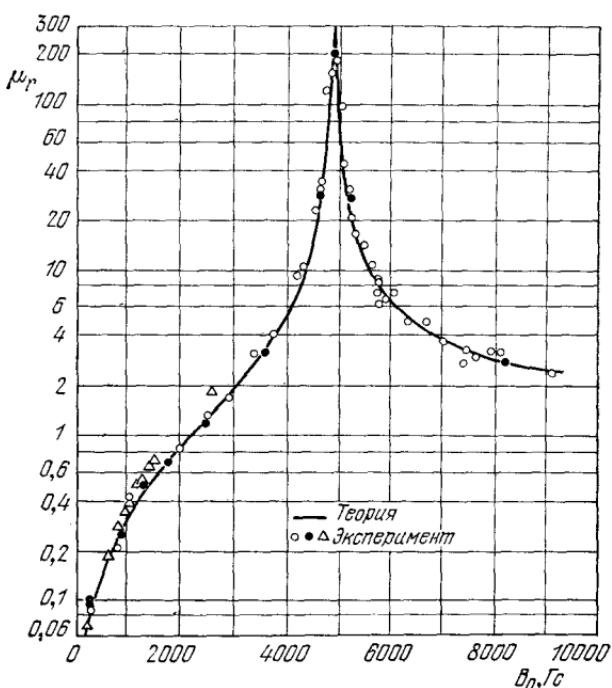
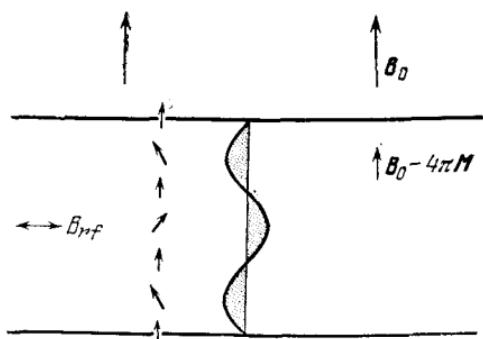


Рис. 17.18. Кривая ферромагнитного резонанса для супермаллоя (по Ягеру и Бозорту). По оси ординат отложена величина μ_r (эффективная магнитная проницаемость), представляющая собой комбинацию вещественной и минимой частей магнитной проницаемости, которая определяет потери на вихревые токи.

Рис. 17.19. Спин-волновой резонанс в тонкой пленке. Плоскость пленки перпендикулярна к направлению внешнего магнитного поля B_0 . На рисунке показано поперечное сечение пленки. Внутреннее магнитное поле равно $B_0 - 4\pi M$. Предполагается, что спины в слое, прилегающем к поверхности пленки, сохраняют фиксированное направление (перпендикулярное к поверхности) за счет сил поверхностной анизотропии. Однородное переменное поле будет возбуждать спин-волновые моды с нечетным числом полуволн на толщине пленки. На рисунке показана одна из таких волн для $n = 3$ полуволнам.



Эксперименты дают величину γ , связанную с фактором спектроскопического расщепления g соотношением

$$-\gamma \equiv g\mu_B/\hbar,$$

которое совпадает с соотношением, полученным ранее в гл. 15. Значения g для металлического железа, кобальта и никеля при комнатной температуре равны соответственно 2,10; 2,18 и 2,21.

Спин-волновой резонанс. Однородные переменные магнитные поля в тонких ферромагнитных пленках могут возбуждать спиновые волны большой длины волны¹⁾, если действующее на электронные спины в поверхностном слое пленки эффективное поле анизотропии иное, чем для спинов во внутренней области пленки. Действительно, спины в поверхностном слое могут быть направлены перпендикулярно к поверхности, как показано на рис. 17.19. Если переменное поле однородно, то оно может возбуждать волны так, что на толщине пленки будет укладываться нечетное число полуволн. При четном числе полуволн отсутствует результирующая энергия взаимодействия с полем.

Условие спин-волнового резонанса (СВР) при внешнем магнитном поле, перпендикулярном к поверхности пленки, можно получить из формулы (17.48), если в ее правую часть добавить вклад в частоту, вызванный обменом. Обменный вклад можно записать в виде Dk^2 , где D — постоянная, фигурирующая в теории спиновых волн для одномерного случая [см. (16.26)] и равная $2JSa^2$. Для экспериментов по спин-волновому резонансу справедливо приближение $ka \ll 1$. Итак, во внешнем магнитном поле B_0 имеем:

$$(СВР) \quad \omega_0 = \gamma(B_0 - 4\pi M) + Dk^2 = \\ = \gamma(B_0 - 4\pi M) + D \left(\frac{n}{\pi L} \right)^2, \quad (17.50)$$

¹⁾ См. работы Киттеля [21], Сиби и Таннеуолда [22], Пинкуса [23]; об исследованиях угловой зависимости см. работу Окочи [24].

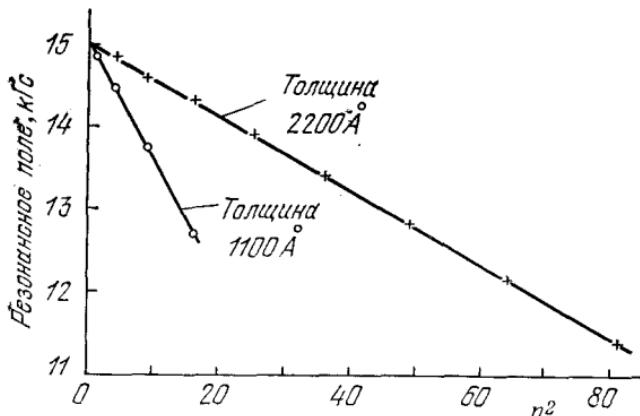


Рис. 17.20. Спин-волновой резонанс в пленке из пермаллоя (82% Ni, 18% Fe) на частоте 12,33 ГГц. График дает зависимость величины магнитного поля, отвечающего резонансу, от квадрата номера моды n . (Из работы Ликкена [25].)

где волновой вектор относится к моде, для которой на толщине пленки L укладывается n полуволн, т. е. этот волновой вектор $\vec{k} = n\pi/L$.

На рис. 17.20 приведены экспериментальные результаты для двух пленок из пермаллоя (82% Ni, 18% Fe). Эксперименты проводились на постоянной частоте, так что номер моды n , фигурирующий в (17.50), возрастает, когда поле, отвечающее резонансу, уменьшается. Можно ожидать, что графически

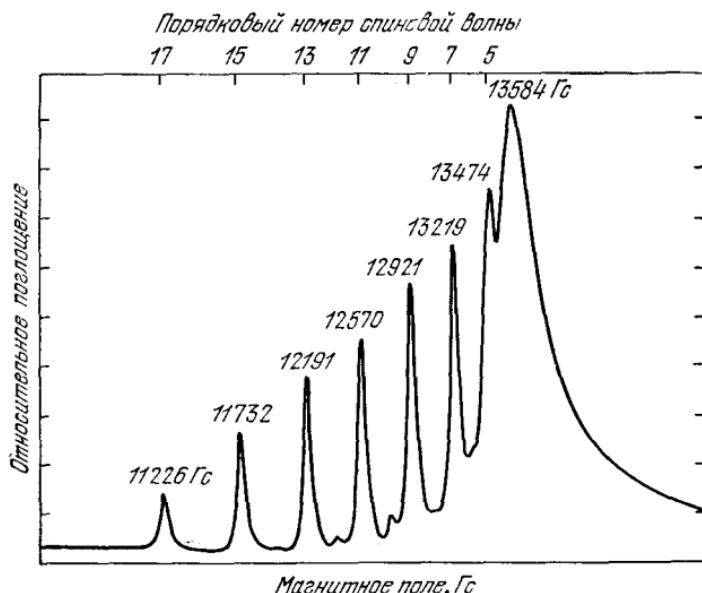


Рис. 17.21. Спектр спин-волновых резонансов в пленке из пермаллоя (80% Ni, 20% Fe) на частоте 9 ГГц. Порядковый номер спиновой волны равен числу полуволн, укладывающихся на толщине пленки. (Из работы Вебера [26].)

зависимость B_0 от n^2 будет иметь вид прямой, если выполняется условие перпендикулярности спинов у поверхности пленки. Можно подобрать для примера целую серию экспериментов, в которых линейность этой зависимости блестяще подтвердилась; здесь, по-видимому, особо существенна однородность пленки. Вид полученных экспериментально кривых поглощения иллюстрируется на рис. 17.21.

АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Рассмотрим одноосный антиферромагнетик, спины которого распределены в двух подрешетках: 1 и 2. Предположим, что намагниченность \mathbf{M}_1 подрешетки 1 направлена по оси $+z$ в силу наличия эффективного поля анизотропии $B_A \hat{z}$. Эффективное поле анизотропии (см. гл. 16) обусловлено наличием энергии анизотропии, плотность которой $U_K(\theta_1) = K \sin^2 \theta_1$, где θ_1 — угол между \mathbf{M}_1 и осью z . Как легко установить, согласно задаче 17.4 $B_A = 2K/M$, где $M = |\mathbf{M}_1| = |\mathbf{M}_2|$. Намагниченность \mathbf{M}_2 подрешетки 2 направлена вдоль отрицательного направления оси z ¹⁾ в силу эффективного поля анизотропии $-B_A \hat{z}$.

Обменное взаимодействие в таком антиферромагнетике с намагниченностями подрешеток \mathbf{M}_1 и \mathbf{M}_2 можно описывать в приближении усредненного поля. Обменные поля запишем в виде

$$\mathbf{B}_1(\text{ex}) = -\lambda \mathbf{M}_2, \quad \mathbf{B}_2(\text{ex}) = -\lambda \mathbf{M}_1, \quad (17.51)$$

где λ — положительная константа. Здесь \mathbf{B}_1 — поле, действующее на спины подрешетки 1, а \mathbf{B}_2 — поле, действующее на спины подрешетки 2. В отсутствие внешнего магнитного поля полное поле, действующее на намагниченность \mathbf{M}_1 , будет равно $\mathbf{B}_1 = -\lambda \mathbf{M}_2 + B_A \hat{z}$, а действующее на намагниченность \mathbf{M}_2 , соответственно, равно $\mathbf{B}_2 = -\lambda \mathbf{M}_1 - B_A \hat{z}$ (схема расположения намагниченостей и полей дана на рис. 17.22). Отсюда следует, что можно положить $M_1^z = M$, $M_2^z = -M$.

Выпишем линеаризованные уравнения движения:

$$\frac{dM_1^x}{dt} = \gamma [M_1^y (\lambda M + B_A) - M (-\lambda M_2^y)], \quad (17.52)$$

$$\frac{dM_1^y}{dt} = \gamma [M (-\lambda M_2^x) - M_1^x (\lambda M + B_A)],$$

$$\frac{dM_2^x}{dt} = \gamma [M_2^y (-\lambda M - B_A) - (-M) (-\lambda M_1^y)], \quad (17.53)$$

$$\frac{dM_2^y}{dt} = \gamma [(-M) (-\lambda M_1^x) - M_2^x (-\lambda M - B_A)].$$

¹⁾ Если $+z$ является осью легкого намагничивания, то и $-z$ тоже является таковой. Поэтому, если в одной подрешетке спины располагаются вдоль $+z$, то во второй они расположатся вдоль $-z$.

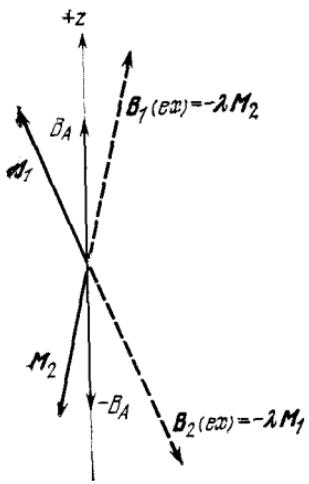


Рис. 17.22. Расположение эффективных полей при антиферромагнитном резонансе. Намагниченность M_1 подрешетки 1 испытывает действие поля $-\lambda M_2 + B_A \hat{z}$, а намагниченность M_2 — действие поля $-\lambda M_1 - B_A \hat{z}$. (Оба конца оси кристалла являются направлениями «легкого намагничивания».)

Введем величины $M_1^+ = M_1^x + iM_1^y$, $M_2^+ = M_2^x + iM_2^y$. Тогда, предполагая гармоническую зависимость решений от времени, $\sim \exp(-i\omega t)$, из (17.52) и (17.53) получим:

$$-i\omega M_1^+ = -i\gamma [(B_A + \lambda M) M_1^+ + (\lambda M) M_2^+], \quad (17.54a)$$

$$-i\omega M_2^+ = i\gamma [(B_A + \lambda M) M_2^+ + (\lambda M) M_1^+]. \quad (17.54b)$$

Эти уравнения имеют нетривиальные решения при равенстве нулю детерминанта:

$$\begin{vmatrix} \gamma(B_A + B_E) - \omega & \gamma B_E \\ \gamma B_E & \gamma(B_A + B_E) + \omega \end{vmatrix} = 0; \quad (17.55)$$

здесь введено обозначение: $B_E \equiv \lambda M$. Итак, для частоты антиферромагнитного резонанса [27—29] имеем:

$$\omega_0^2 = \gamma^2 B_A (B_A + 2B_E). \quad (17.56)$$

Поскольку обычно обменное поле значительно превышает поле анизотропии, то приближенно можно положить

$$\omega_0 \approx \gamma (2B_A B_E)^{1/2}. \quad (17.57)$$

Для иллюстрации приведем данные о кристалле MnF_2 — одном из хорошо изученных антиферромагнетиков. Его структура показана на рис. 17.23. Наблюденная зависимость резонансной

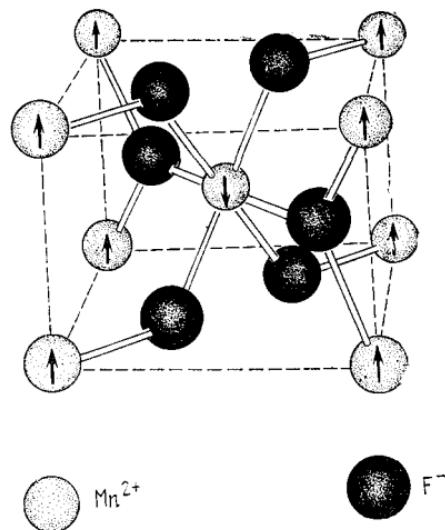


Рис. 17.23. Схема кристаллохимической и магнитной структуры MnF_2 . Стрелки указывают расположение и направления магнитных моментов атомов Mn .

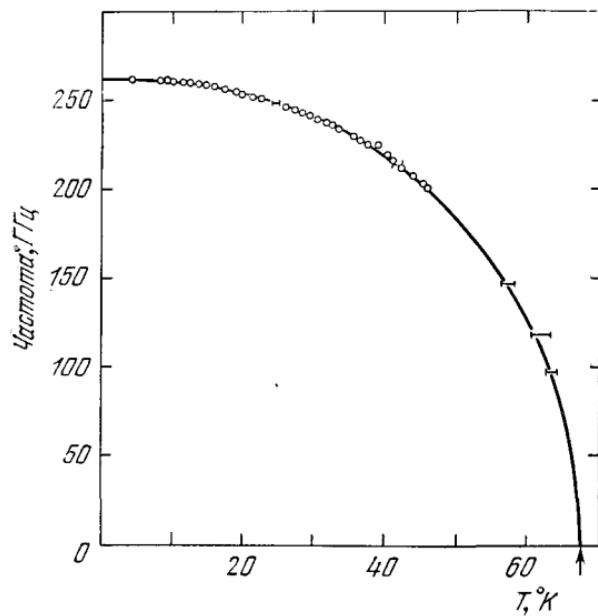


Рис. 17.24. Частота антиферромагнитного резонанса MnF_2 как функция температуры. (По Джонсону и Нетеркоту.)

частоты ω_0 от температуры (см. работы Джонсона и Нетеркота [30] и Фонера [31]) показана на рис. 17.24. Задолго до первых экспериментов Кеффер сделал тщательные оценки величин B_A и B_E для MnF_2 . Его результаты: $B_E = 540$ кГс, $B_A = 8,8$ кГс при $0^\circ K$ и, следовательно, $(2B_A B_E)^{1/2} = 100$ кГс. Эксперименты дали значение 93 кГс.

Ричардс [32] собрал по литературе сведения о частоте резонанса ряда антиферромагнетиков (в нужном случае проводя экстраполяцию к абсолютному нулю):

Кристалл	CoF_2	NiF_2	MnF_2	FeF_2	MnO	NiO
Частота резонанса, 10^{10} Гц	85,5	93,3	26,0	158,0	82,8	109

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Электронный спиновый резонанс — весьма обширная область исследований. Поэтому здесь мы затронем лишь несколько отдельных вопросов, представляющих особый интерес.

Обменное сужение¹⁾. Рассмотрим парамагнетик, в котором существует обменное взаимодействие J между соседними электронными спинами. Предполагается, что образец находится при температуре, значительно превышающей температуру T_c , при которой происходит спиновое упорядочение. Эксперименты, осуществленные в этих условиях, показали, что наблюдаемая ширина линии спинового резонанса обычно значительно уже, чем ожидаемая из теории для диполь-дипольного взаимодействия. Этот эффект называется *обменным сужением*; в некотором смысле он аналогичен эффекту сужения, вызванному движением ядер. Обменную частоту

$$\omega_{ex} \approx J/\hbar \quad (17.58)$$

мы интерпретируем как частоту перескоков $1/\tau$. Тогда, обобщая результат (17.28), полученный для сужения, вызванного движением, для ширины обменно-суженной линии получим:

$$\Delta\omega \approx \frac{(\Delta\omega)_0^2}{\omega_{ex}}, \quad (17.59)$$

где $(\Delta\omega)_0^2 = \gamma^2 \langle B_i^2 \rangle$ — квадрат статической дипольной ширины в отсутствие обмена.

¹⁾ См. работы Ван Флека [33] и Кеффера [34].

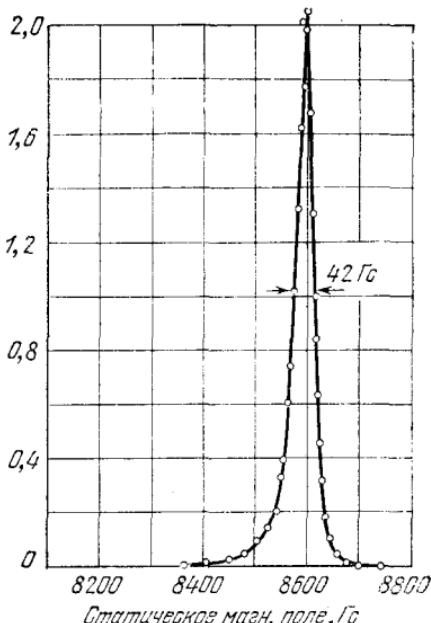


Рис. 17.25. Электронный парамагнитный резонанс в кристалле $\text{NiSiF}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ на частоте 24,45 ГГц. По оси ординат отложено отношение магнитных потерь в образце к полным немагнитным потерям в полости и в образце. (Из работы Холдена, Киттеля и Ягера [35].)

Полезным и весьма эффектным примером обменного сужения является резонансная кривая, наблюдаемая у дифенилпикрилгидразила — парамагнитного органического кристалла, известного как эталонный по g -фактору (у него $g = 2,0036 \pm 0,0002$)¹). У этого свободного радикала полуширина резонансной линии на половине высоты равна 1,35 Гс, что составляет всего лишь несколько процентов от чисто дипольной ширины.

Расщепление в нулевом поле. У некоторых парамагнитных ионов под действием внутриструктурального поля имеет место расщепление их основных магнитных энергетических уровней в интервале $10^{10} - 10^{11}$ Гц, и это расщепление доступно наблюдению методами микроволновой радиоспектроскопии²). Примером может служить резонансная кривая на рис. 17.25, которая наблюдалась на ионах Ni^{2+} ; эту кривую можно интерпретировать как следствие расщепления $\Delta = 1,5 \cdot 10^{10}$ Гц в нулевом поле при комнатной температуре.

Другим примером служит ион Mn^{2+} — весьма популярный объект исследования во многих кристаллах, куда его вводили в качестве примеси. У него наблюдалось расщепление уровней основного состояния в интервале от 10^7 до 10^9 Гц (разброс объясняется тем, что окружение в различных кристаллах — разное).

¹) Благодаря исключительно острой резонансной линии дифенилпикрилгидразил часто используется для калибровки магнитного поля; см. работу Холдена и др. [36].

²) Первые такие работы были выполнены Блини (B. Bleaney) и его сотрудниками в Оксфорде.

РЕЗЮМЕ¹⁾

1. Резонансная частота для свободного спина $\omega_0 = \gamma B_0$, где $\gamma = \mu/\hbar I$ — гиromагнитное отношение.
2. Уравнения Блоха имеют вид

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_x - \frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_y - \frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{B})_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}.\end{aligned}$$

3. Полуширина резонансной линии (на половине высоты поглощения мощности) выражается формулой: $(\Delta\omega)_0 = 1/T_2$.

4. Эффекты насыщения при высоких уровнях мощности переменного поля обнаруживаются, когда величина $\gamma^2 B_0^2 T_1 T_2$ превышает единицу.

5. Ширина линии, обусловленная дипольным взаимодействием в жесткой решетке, выражается формулой $(\Delta\omega)_0 \sim \mu/a^3$.

6. Если магнитные моменты изменяются и характерное время таких изменений $\tau \ll 1/(\Delta\omega)_0$, то ширина линии уменьшается; множитель, описывающий это уменьшение, равен $(\Delta\omega)_0 \tau$. В этом предельном случае $1/T_1 \approx 1/T_2 \approx (\Delta\omega)_0^2 \tau$. При наличии обменного взаимодействия в парамагнетике ширина линии становится $\approx (\Delta\omega)_0^2 / \omega_{ex}$.

7. Частота ферромагнитного резонанса для образца в виде эллипсоида с коэффициентами размагничивания (размагничающими факторами) N_x, N_y, N_z выражается формулой:

$$\omega_0^2 = \gamma^2 [B_0 + (N_y - N_z)M][B_0 + (N_x - N_z)M].$$

8. Частота антиферромагнитного резонанса для сферического образца в нулевом внешнем поле выражается формулой

$$\omega_0^2 = \gamma^2 B_A (B_A + 2B_E),$$

где B_A — эффективное поле анизотропии, B_E — обменное поле.

ЗАДАЧИ

17.1. Эквивалентный электрический контур. Пусть имеется катушка с индуктивностью L_0 и омическим сопротивлением R_0 . Поместим в катушку образец (целиком заполняющий ее внутреннюю часть), спиновая система которого характеризуется известными вещественной и мнимой частями восприним-

¹⁾ Все формулы даются в системе единиц СГС.

чивости $\chi'(\omega)$ и $\chi''(\omega)$. Показать, что индуктивность катушки с образцом при частоте ω описывается выражением

$$L = [1 + 4\pi\chi'(\omega)] L_0,$$

а эффективное сопротивление

$$R = 4\pi\chi''(\omega) L_0 + R_0.$$

В этой задаче χ' и χ'' считаются найденными из расчета, в котором переменное электромагнитное поле считается линейно поляризованным.

Указание: Следует определить импеданс контура.

17.2. Вращающаяся система координат. Определим вектор $\mathbf{F}(t)$ соотношением

$$\mathbf{F}(t) = F_x(t)\hat{\mathbf{x}} + F_y(t)\hat{\mathbf{y}} + F_z(t)\hat{\mathbf{z}}$$

Пусть система координат, заданная единичными векторами $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$, вращается с постоянной угловой скоростью Ω , так что $d\hat{\mathbf{x}}/dt = \Omega_y\hat{\mathbf{z}} - \Omega_z\hat{\mathbf{y}}$ и т. д.

а) Показать, что

$$\frac{d\mathbf{F}}{dt} = \left(\frac{d\mathbf{F}}{dt} \right)_R + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{F},$$

где $(d\mathbf{F}/dt)_R$ — производная по времени от \mathbf{F} во вращающейся системе R

б) Показать, что уравнение (17.7) можно записать в виде

$$\left(\frac{d\mathbf{M}}{dt} \right)_R = \gamma \mathbf{M} \times \left(\mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \right),$$

представляющем собой уравнение движения \mathbf{M} во вращающейся системе координат.

Переход к вращающейся системе координат исключительно полезен и широко используется в научной литературе.

в) Пусть $\boldsymbol{\Omega} = -\gamma B_0 \hat{\mathbf{z}}$. Тогда во вращающейся системе координат постоянное магнитное поле отсутствует. Оставаясь во вращающейся системе, включим в течение интервала времени длительностью t импульс постоянного тока, создающий поле $B_1 \hat{\mathbf{x}}$. Если первоначально намагниченность была направлена по оси $\hat{\mathbf{z}}$, найти выражение для этого импульса длительностью t , если в конце интервала t намагниченность будет направлена вдоль $\hat{\mathbf{z}}$. Релаксационными эффектами пренебречь.

г) Записать выражение для этого импульса также в лабораторной системе координат.

17.3. Сверхтонкие эффекты электронно-спинового резонанса в металлах. Предположим, что на спине электрона проводимости в металле действует эффективное магнитное поле, обусловленное сверхтонким взаимодействием электронного спина с ядерным спином. Пусть z -компоненту этого поля, «воспринимаемого» электроном проводимости, можно записать в виде

$$B_z = \frac{a}{N} \sum_{j=1}^N I_j^z,$$

где I_j^z с равной вероятностью принимает значения $\pm 1/2$.

а) Показать, что $\langle B_i^2 \rangle = (a/2N)^2 N$.

б) Показать, что $\langle B_i^4 \rangle = 3(a/2N)^4 N^2$ при $N \gg 1$

17.4. Ферромагнитный резонанс в анизотропном поле. Рассмотрим сферический образец в одноосном ферромагнитном кристалле. Пусть плотность энергии анизотропии $U_K = K \sin^2 \theta$, где θ — угол между вектором намагченности и осью z . Предположим, что константа K положительна. Показать, что частота ферромагнитного резонанса во внешнем постоянном магнитном поле $B_0 \hat{z}$ равна $\omega_0 = \gamma(B_0 + B_A)$, где $B_A \equiv 2K/M_s$.

17.5. Частота обменного резонанса. Рассмотрим ферромагнетик из двух подрешеток A и B , намагниченности которых M_A и M_B , причем вектор \mathbf{M}_B ориентирован противоположно вектору \mathbf{M}_A , когда спиновая система находится в покое. Пусть гиromагнитные отношения равны γ_A и γ_B , а молекулярные поля $\mathbf{B}_A = -\lambda \mathbf{M}_B$, $\mathbf{B}_B = -\lambda \mathbf{M}_A$. Показать, что для резонансной частоты имеет место выражение

$$\omega_0^2 = \lambda^2 (\gamma_A |M_B| - \gamma_B |M_A|)^2.$$

Эту частоту ω_0 называют частотой обменного резонанса¹⁾.

¹⁾ Тем, кого интересуют эксперименты, следует обратиться к обзору Фюнера [37].

Глава 18. ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Окраска кристаллов	629
Экситоны	631
Слабо связанные экситоны (633). Сильно связанные экситоны (636). Экситонные волны (638). Экситоны в молекулярных кристаллах (639).	
Твердотельная квантовая электроника	641
Принцип действия мазера (641). Трехуровневый мазер (642). Рубиновый лазер (644). Полупроводниковые лазеры на $p-n$ -переходе (646).	
Фотопроводимость	647
Ловушки (650). Пространственный заряд, или поляризационные эффекты (652). Кристаллические счетчики (653).	
Люминесценция	654
Хлористый калий, активированный таллием (655).	
Задачи	657
Литература	787

ОКРАСКА КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы, которые можно отнести к классу диэлектриков, при комнатной температуре обычно прозрачны. Пластина такого монокристалла толщиной порядка 1 см кажется прозрачной на глаз, однако лишь в редких случаях ее прозрачность близка к прозрачности стекла. Прозрачность кристаллов обусловливается отсутствием в них сильных электронных или колебательных переходов в видимой области спектра электромагнитных волн от 7400 до 3600 Å, что соответствует интервалу энергий от 1,7 до 3,5 эВ. Рассмотрим коротко происхождение окраски, которая присуща некоторым типичным представителям твердых тел. Заметим попутно, что если поглощение света твердым телом невелико, то окраска, которую имеет порошок, состоящий из мелких кристаллов, целиком обусловлена рассеянным в нем светом.

1) Чистые и совершенные кристаллы алмаза, как правило, прозрачны. Ширина запрещенной энергетической зоны алмаза равна 5,4 эВ. Таким образом, энергии излучения, лежащего в видимой области спектра, недостаточно для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Но кристаллы алмаза могут приобретать окраску под действием облучения, которое создает дефекты в кристаллической решетке (см. гл. 19).

2) Кристаллы сульфида кадмия имеют обычно желто-оранжевую окраску. Такая окраска обусловлена тем, что ширина запрещенной зоны в этих кристаллах равна 2,42 эВ и поэтому сияя область видимого спектра поглощается кристаллом.

3) Кристаллы кремния имеют металлический блеск. Это объясняется тем, что энергия, соответствующая ширине запрещенной зоны в этих кристаллах, равна 1,14 эВ, т. е. ниже значений энергии, соответствующих видимой области спектра. Таким образом, излучения всех длин волн видимого диапазона вызывают в кремнии переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, в результате чего падающее на кристалл излучение поглощается¹⁾. Однако тонкая (менее 0,01 см) пластиночка кристалла кремния хотя и слабо, но все же пропускает излучение, соответствующее красной области видимого спектра, потому что процесс поглощения в кремнии для частот, близких к частоте, соответствующей ширине запрещенной зоны, включает в себя наряду с поглощением фотона еще и поглощение фона и протекает не очень интенсивно. Значение пороговой энергии для прямого поглощения составляет 2,5 эВ, что отвечает середине видимой области спектра.

Кристаллы окиси олова являются полупроводниками, а тонкие слои этих кристаллов прозрачны. Кристаллы окиси олова часто используются для изготовления электродов в тех случаях, когда требуется, чтобы электрод был прозрачным.

4) Кристаллы рубина имеют темно-красную окраску, кристаллы сапфира — голубую. Эти кристаллы являются окрашенными кристаллами корунда Al_2O_3 , который в чистом виде не окрашен. Окраска кристаллов рубина и сапфира обусловлена наличием в Al_2O_3 примесей. Рубин содержит приблизительно 0,5% примеси Cr^{3+} . Ионы примеси занимают узлы решетки, которые в чистом корунде заняты ионами Al^{3+} . Окраска сапфира вызвана присутствием в Al_2O_3 примеси Ti^{3+} .

5) Кристаллы многих соединений, в состав которых входят элементы переходных групп периодической таблицы, окрашены несмотря на то, что значение энергии, соответствующее ширине запрещенной зоны этих кристаллов, не лежит в интервале энергий, соответствующих видимому спектру. Это обусловлено тем, что у многих ионов элементов переходных групп энергия возбуждения электронов соответствует частотам излучения в видимой области спектра. Возбужденные состояния ионов элементов переходных групп могут быть локализованы либо вблизи таких ионов, либо на них самих²⁾.

¹⁾ Металлический внешний вид кристаллов кремния сохраняется вплоть до температуры абсолютного нуля и не обусловлен, таким образом, свободными носителями заряда, которые могут присутствовать в кристалле.

²⁾ Случай локализации таких возбуждений обсуждается ниже при рассмотрении вопроса о сильно связанных экситонах.

6) Некоторые кристаллы могут быть окрашены посредством радиационного повреждения, т. е. за счет бомбардировки их частицами высоких энергий, гамма-лучами или ультрафиолетовым излучением. Электроны или дырки, захваченные образовавшимися при этом дефектами решетки, часто дают полосы поглощения в видимой области спектра. Этот вопрос обсуждается в гл. 19.

7) Окраска кристаллов может быть обусловлена металлическими примесями, выпадающими в виде тонких коллоидальных частиц по всему объему кристалла. Окрашивание происходит вследствие зависимости величины рассеяния света на частицах от длины волны света. Классическим примером здесь является получение так называемого рубинового стекла посредством диспергирования в стекле металлического золота.

ЭКСИТОНЫ

В гл. 11 было установлено, что когда кристалл поглощает фотоны с энергией, большей ширины запрещенной энергетической зоны, в нем образуются пары электрон — дырка. Возникшие таким путем электрон и дырка (рис. 18.1) могут затем свободно и независимо перемещаться в кристалле. Однако, поскольку электрон и дырка в силу кулоновского взаимодействия притягиваются, могут возникать устойчивые, связанные состояния этих частиц. Энергия фотонов, необходимая для возникновения таких образований, отсчитываемая от потолка заполненной валентной зоны, меньше ширины запрещенной зоны E_g .

Эти образования — связанные пары электрон — дырка (рис. 18.2) — называются экситонами. Экситон может перемещаться в кристалле, перенося энергию возбуждения, но не создавая переноса заряда. Таким образом, экситон¹⁾ есть электрически нейтральное подвижное возбужденное состояние кристалла; экситон может перемещаться в кристалле, отдавая свою энергию в процессах рекомбинации²⁾, но поскольку экситон электрически нейтрален, то он не дает никакого непосредственного вклада в электрическую проводимость.

Для описания экситона имеются две возможности, соответствующие двум различным предельным приближениям. Согласно первой, предложенной Френкелем, экситон рассматривается как сильно связанная система. Согласно второй, предложенной Моттом и Ванье, экситон рассматривается как слабо связанная система, причем расстояние между электроном и дыркой считается большим по сравнению с постоянной решетки.

¹⁾ Наиболее важные оригинальные статьи по экситонам: Френкель [1, 2], Пайерлс [3], Слэтер и Шокли [4], Ванье [5], Хеллер и Маркус [6], Мотт [7], Декстер и Хеллер [8], Давыдов [9].

²⁾ Говорят, что экситон рекомбинировал, когда электрон аннигилирует со «своей» дыркой.

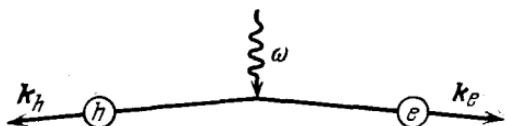


Рис. 18.1. Схема процесса поглощения фотона с энергией, большей ширины запрещенной энергетической зоны. Поглощенный фотон переводит электрон из валентной зоны в зону проводимости, создавая тем самым дырку в валентной зоне. Величинами волновых векторов фотонов в рассматриваемой области энергий можно пренебречь, тогда $k_h \approx -k_e$.

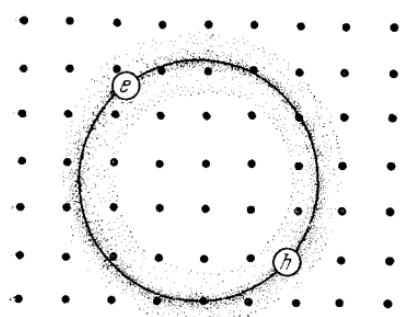


Рис. 18.2. Экситон — это связанная пара электрон — дырка, которая может свободно перемещаться в кристалле. В некотором отношении экситон аналогичен «атому» позитрония, образованному из позитрона и электрона. Показанный здесь экситон отвечает модели Мотта, в которой экситон рассматривается как слабо связанная система, причем расстояние между электроном и дыркой считается большим по сравнению с постоянной решетки.

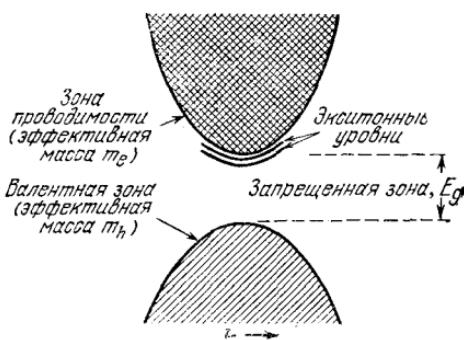


Рис. 18.3а. Расположение энергетических экситонных уровней относительно dna зоны проводимости для простой зонной структуры. Максимум энергии в валентной зоне и минимум энергии в зоне проводимости соответствуют значению $\mathbf{k} = 0$. Экситон в кристалле может обладать трансляционной кинетической энергией, но если эта энергия превысит энергию связи экситона, то экситон становится метастабильным и может распадаться с образованием свободного электрона и дырки. Все экситоны являются потенциально нестабильными в отношении излучательной рекомбинации, в ходе которой электрон возвращается в валентную зону и аннигилирует с дыркой. Этот процесс сопровождается испусканием фотона или фононов.

Слабо связанные экситоны. Пусть электрон находится в зоне проводимости кристалла, а дырка — в валентной зоне. Электрон и дырка притягиваются в силу кулоновского взаимодействия; кулоновский потенциал в этом случае имеет вид

$$(\text{СГС}) \quad U(r) = -e^2/\epsilon r, \quad (18.1)$$

где r — расстояние между частицами, ϵ — соответствующая диэлектрическая проницаемость¹⁾. Связанные состояния (см. рис. 18.3 и 18.4) экситонной системы будут иметь полные энергии, меньшие, чем энергия, соответствующая дну зоны проводимости. Эта задача весьма похожа на задачу об атоме водорода, если энергетические поверхности для электрона и дырки имеют сферическую форму и не вырождены. Энергетические уровни вблизи дна зоны проводимости можно, таким образом, описывать несколько модифицированной формулой Ридберга

$$(\text{СГС}) \quad E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2}. \quad (18.2)$$

Здесь n — главное квантовое число, а μ — приведенная масса, определяемая соотношением

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (18.3)$$

где m_e — эффективная масса электрона, а m_h — дырки. Для энергетических поверхностей общего вида задача об энергетических уровнях экситона значительно усложняется, однако нет почти никаких сомнений, что связанные экситонные состояния²⁾ почти всегда существуют в диэлектриках.

Основное энергетическое состояние экситона мы получим, полагая в формуле (18.2) $n = 1$; эта энергия есть потенциал ионизации, необходимый для разделения экситона, находящегося в основном состоянии, на составляющие его частицы. Трудно создать в кристалле такую концентрацию экситонов, которая была бы достаточна для непосредственного наблюдения переходов между экситонными состояниями. Однако можно наблюдать оптическое поглощение, обусловленное переходами между краем валентной зоны и уровнями экситона. Энергия фотонов,

¹⁾ Вклад в диэлектрическую проницаемость, связанный с поляризацией решетки, не должен учитываться, если частота распространяющейся экситонной волны выше, чем частоты оптических фононов; такая ситуация является наиболее общим случаем. Однако известны случаи, когда частота экситонной волны ниже, чем частоты оптических фононов; см. работы Баххаха и Брауна [10], Маханти и Варма [11].

²⁾ Не всегда возможно разделить внутренние координаты и координаты общего центра масс электронно-дырочной пары, однако для эллипсоидальных энергетических поверхностей это можно сделать.

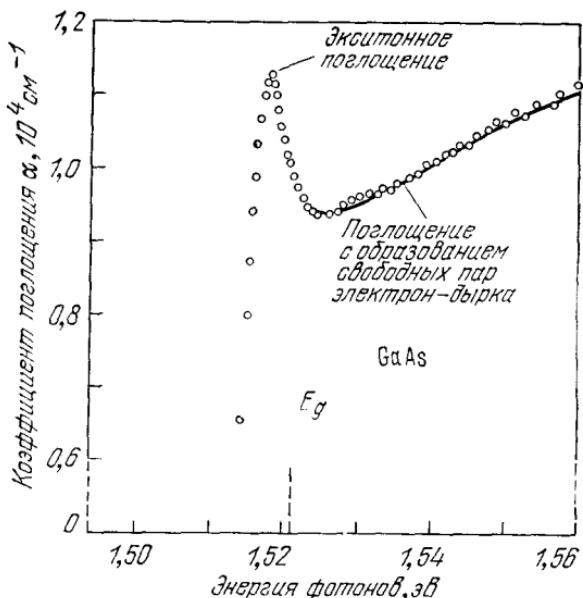


Рис. 18.3б. Край полосы оптического поглощения и экситонный пик поглощения в GaAs при 21 °К [12]. Наблюдаемый экситонный пик обусловлен наличием экситонного уровня у дна зоны проводимости и поглощением фотонов с энергиями, близкими к E_g — ширине запрещенной зоны. По вертикальной оси отложены значения коэффициента поглощения α , который входит в выражение для интенсивности поглощаемой волны $I(x) = I_0 \exp(-\alpha x)$. По форме кривой поглощения можно найти ширину запрещенной зоны и энергию связи экситона. В данном случае $E_g = 1,521$ эВ, энергия связи равна 0,0034 эВ.

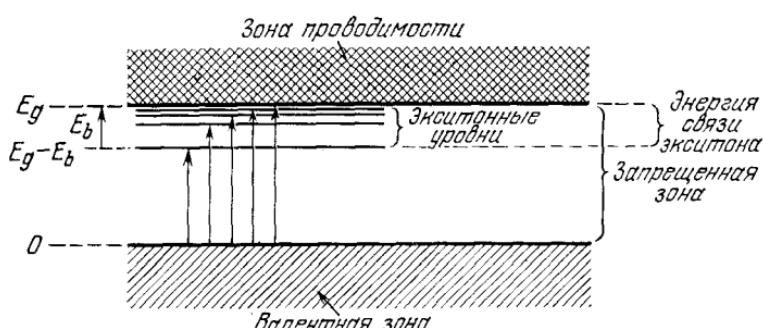


Рис. 18.4. Схема энергетических уровней экситона с неподвижным центром масс. Оптические переходы с потолка валентной зоны показаны стрелками, самая длинная из которых соответствует потенциальному ионизации экситона; следовательно, эта энергия равна ширине запрещенной энергетической зоны. Энергия связи экситона по отношению к свободному электрону и свободной дырке равна E_b . Наименьшая энергия, соответствующая линии поглощения кристалла при абсолютном нуле, равна $E_g - E_b$, а не E_b .

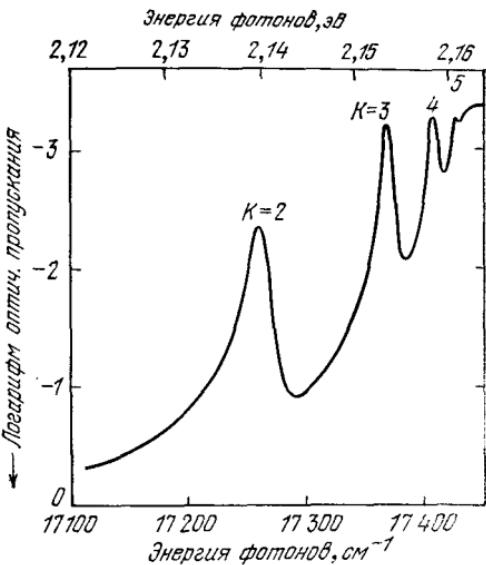


Рис. 18.5. Зависимость натурального логарифма оптического пропускания от энергии фотонов для Cu_2O при 77°K . (Из работы Баумейстера [20].) Виден ряд экситонных пиков. Обратите внимание на то, что значение логарифма пропускания увеличивается при движении сверху вниз по ординате и поэтому пики соответствуют поглощению фотонов. Ширина запрещенной зоны E_g равна приблизительно 2,17 эВ.

участвующих в таком поглощении, равна $\hbar\omega_n = E_n$, где E_n — уровни энергии экситона, соответствующие дну зоны проводимости.

Известен один кристалл, экситонный спектр которого довольно точно удовлетворяет формуле (18.2). Гросс и его сотрудники [13—15], а также другие авторы [16—19] наблюдали линии в спектре оптического поглощения кристалла Cu_2O при низких температурах, расположение которых отвечает экситонным уровням в замечательно хорошо согласии с формулой Ридберга (18.2), особенно для уровней с $n > 2$. Полученные результаты и схема экспериментальной установки показаны на рис. 18.5 и 18.6.

Частоты наблюдаемых линий хорошо описываются эмпирическим соотношением

$$\nu (\text{см}^{-1}) = 17508 - 800 \cdot \frac{1}{n^2},$$

которое было предложено Апфелем и Хэдли [17]. Если принять $\varepsilon = 10$, то из коэффициента при $1/n^2$ мы получим для

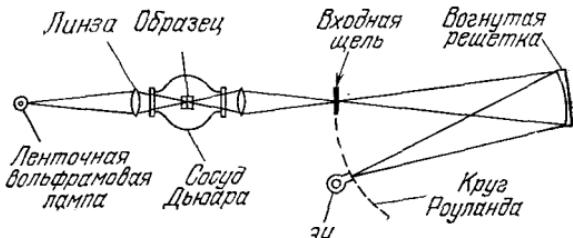


Рис. 18.6. Схема оптической системы, использованной Баумейстером [20] для наблюдения экситонного поглощения в Cu_2O .

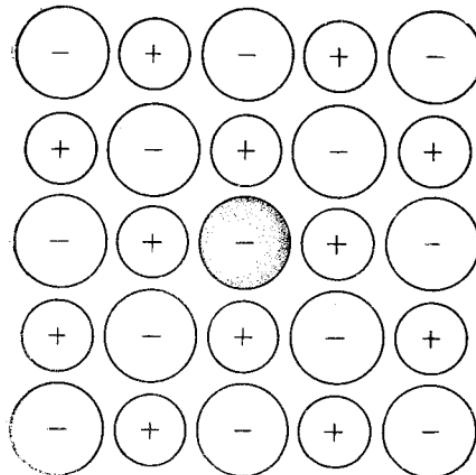


Рис. 18.7. Схематическое изображение сильно связанного экситона, или экситона Френкеля. Экситон локализован на одном из ионов галогена в плоскости (100) щелочно-галоидного кристалла. В идеальном случае экситон Френкеля будет перемещаться в кристалле как волна, но электрон всегда находится рядом со «своей» дыркой. Именно это отличает экситон Френкеля от экситона Мотта, показанного на рис. 18.2.

приведенной массы $\mu \approx 0,7 m$. К сожалению, мы не располагаем¹⁾ точными независимыми значениями m_e и m_h для Cu_2O .

Величина $17\ 508\ \text{см}^{-1}$ в приведенном соотношении соответствует ширине запрещенной зоны $E_g = 2,17\ \text{эВ}$.

Сильно связанные экситоны. В модели экситона Френкеля возбуждение локализовано либо вблизи отдельного атома, либо на нем. Это надо понимать в том смысле, что дырка, входящая в состав экситона, обычно принадлежит тому же атому, что и электрон, хотя связанная пара электрон — дырка может находиться в кристалле где угодно. Экситон Френкеля — это, по существу, возбужденное состояние отдельного атома, но возбуждение не локализуется на каком-то определенном атome, а может перемещаться от одного атома к другому вследствие связи между соседними атомами. Распространение экситонной волны в кристалле происходит почти так же, как перемещение переворачивания спина при распространении магнона в ферромагнитном кристалле.

В щелочно-галоидных кристаллах (рис. 18.7) экситоны с наименьшими энергиями локализованы на отрицательных ионах галогенов, так как значения энергии возбуждения электронов в отрицательных ионах меньше, чем в положительных. Чистые щелочно-галоидные кристаллы прозрачны в видимой области спектра, но в дальней ультрафиолетовой области они имеют спектры поглощения довольно сложной структуры (рис. 18.8) (см. работы Хилша и Поля [23, 24], Мотта и Герни [25]). Известно (в частности, из работ Апкера и Тафта [27—29]), что

¹⁾ Для подробного ознакомления с изучением экситонного спектра Cu_2O см. статьи Эллиота и Гросмана в [21]. В статье Маклина [21] содержится превосходное описание экситонов в германии. Исчерпывающий анализ экситонов в CdS дан в работе [22]; в этой работе содержится весьма убедительное доказательство движения экситонов через кристаллическую решетку.

когда свет поглощается в области пика поглощения, соответствующего наименьшей энергии в спектре поглощения, то свободные электроны и дырки не образуются. Очень вероятно, что это поглощение приводит к образованию экситонов, что, в свою очередь, обусловливает дублетный характер пиков поглощения в области низких энергий в спектре поглощения щелочно-галоидных кристаллов.

Аналогичная структура пиков поглощения, как отмечено Моттом, наблюдается в спектре поглощения твердого криптона. В криптоне дублетная структура пиков обусловлена дублетной структурой основных экситонных состояний атома криптона, который имеет то же число электронов, что и ион Br^- . Сходство

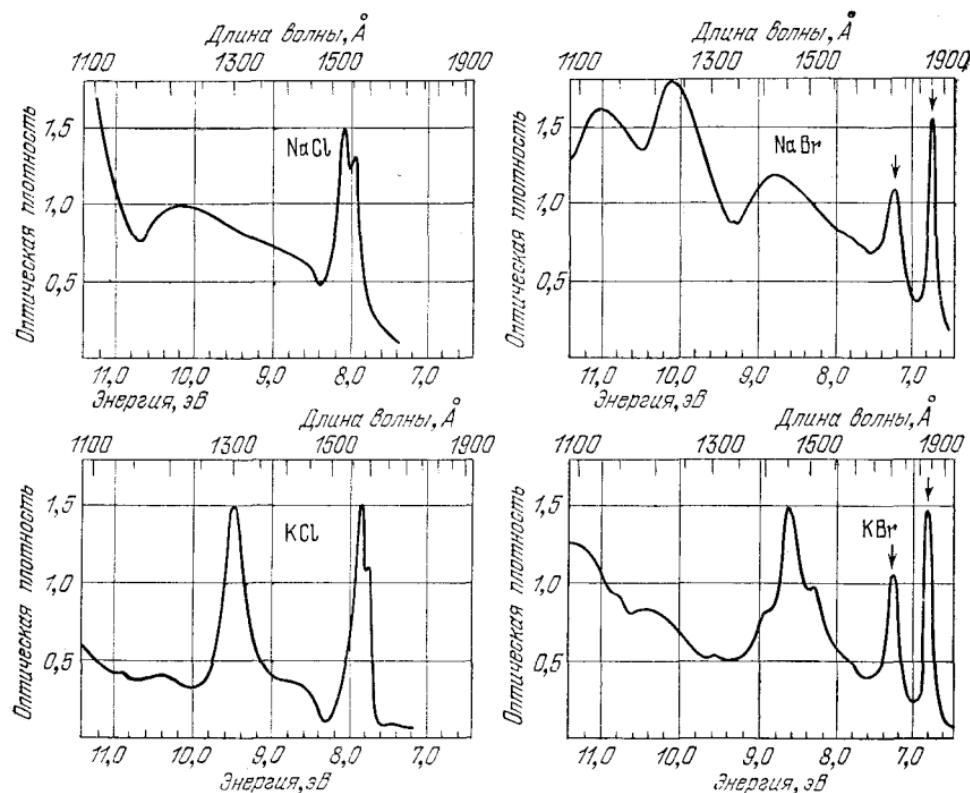


Рис. 18.8. Спектры оптического поглощения тонких пленок щелочно-галоидных кристаллов NaCl , NaBr , KCl и KBr при 80°K . (Из работы Эби и др. [26].) По вертикальным осям отложены значения поглощения в относительных единицах. Стрелки на графиках для NaBr и KBr указывают дублеты в спектре поглощения, характерные для бромидов в области низких энергий. Такой характер пиков обусловливается дублетной структурой самого низшего экситонного состояния ионов галогена: основным состоянием иона Br^- является состояние 1S_0 при электронной конфигурации $4p^6$; самые низшие экситонные состояния связаны с электронной конфигурацией $4p^55s$. Остов $4p^5$ может иметь полный угловой момент $J = 3/2$ или $1/2$. Расщепление — порядка 0.5 эВ . Наблюдаемая дублетная структура пиков поглощения обусловливается этим расщеплением.

дублетных структур дает основание считать, что основные энергетические состояния бромидов щелочных металлов идентичны состояниям экситонов, локализованных на ионах Br^{-1}). Дублетная структура обусловливается спин-орбитальным взаимодействием.

Экситонные волны²⁾. Можно показать (и довольно легко), что при движении экситона в кристалле возбуждение распространяется в кристалле подобно волне. Рассмотрим модель кристалла, содержащего N атомов в виде одномерной цепочки — линейной или замкнутой в виде кольца. Если u_j есть волновая функция j -го атома, находящегося в основном состоянии, то волновую функцию основного состояния всего кристалла (пренебрегая взаимодействием между атомами) можно записать в виде

$$\Psi_g = u_1 u_2 \dots u_{N-1} u_N. \quad (18.4)$$

Далее, если возбужденному состоянию j -го атома отвечает волновая функция v_j , то состояние системы описывается волновой функцией

$$\Psi_j = u_1 u_2 \dots u_{j-1} v_j u_{j+1} \dots u_N. \quad (18.5)$$

Этой функции отвечает та же энергия, что и функции φ , описывающей систему, в которой в качестве возбужденного атома выбран другой атом l . Если атом, находящийся в возбужденном состоянии, взаимодействует с атомом, находящимся в почти невозбужденном состоянии, то возбужденное состояние может передаваться от атома к атому, перенося энергию. Таким образом, функции φ , которые описывают систему из одного возбужденного и $N-1$ невозбужденных атомов, не отражают какое-то стационарное состояние рассматриваемой системы.

Собственные функции могут быть легко найдены. Эффект взаимодействия можно описать с помощью следующего утверждения: когда гамильтониан действует на функцию φ_j системы, в которой j -й атом находится в возбужденном состоянии, мы получаем

$$\mathcal{H}\varphi_j = \epsilon\varphi_j + T(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1}), \quad (18.6)$$

где ϵ — энергия возбуждения свободного атома, а величина T , характеризующая взаимодействие, является мерой скорости передачи возбуждения от j -го атома к его ближайшим соседям $j-1$ и $j+1$. Решениями уравнения (18.6) являются функции, имеющие форму функций Блоха:

$$\Psi_k = \sum_l e^{ikl} \varphi_l. \quad (18.7)$$

¹⁾ Относительно происхождения других пиков в спектрах поглощения щелочно-галоидных кристаллов см. [30—32].

²⁾ Рассмотрение этого вопроса требует знания квантовой механики.

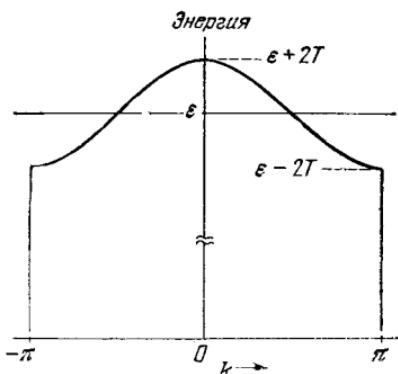


Рис. 18.9. Зависимость энергии от волнового вектора для экситона Френкеля, рассчитанная в предположении, что величина T , описывающая взаимодействие ближайших соседей, положительна.

Для того чтобы в этом убедиться, запишем уравнение (18.6) в ином виде, а именно:

$$\mathcal{H}\Psi_k = \sum_i e^{ikj} \mathcal{H}\Phi_i = \sum_i e^{ikj} [\epsilon\Phi_i + T(\Phi_{i-1} + \Phi_{i+1})]. \quad (18.8)$$

После перегруппировки членов в правой части уравнения (18.8) получим:

$$\mathcal{H}\Psi_k = \sum_j e^{ikj} [\epsilon + T(e^{ik} + e^{-ik})] \Phi_j = (\epsilon + 2T \cos k) \Psi_k, \quad (18.9)$$

так что в качестве собственных значений энергии имеем:

$$E_k = \epsilon + 2T \cos k. \quad (18.10)$$

На рис. 18.9 показан график зависимости энергии от волнового вектора. Использование периодических граничных условий определяет разрешенные значения волнового вектора k :

$$k = \frac{2\pi}{N}s; \quad s = -\frac{1}{2}N, -\frac{1}{2}N+1, \dots, \frac{1}{2}N-1. \quad (18.11)$$

Экситоны в молекулярных кристаллах. Молекулярные кристаллы могут служить примерами тех веществ, в которых могут образовываться френкелевские экситоны, т. е. экситоны, отвечающие модели сильной связи. В молекулярных кристаллах ковалентная связь внутри молекулы значительно сильнее вандер-ваальсовой связи между молекулами. Линии спектра поглощения молекулярного кристалла, обусловленные возбуждением электронов внутри отдельных молекул, будут проявляться в спектре кристаллического твердого тела как экситонные линии, часто несколько смещенные по частоте. При низких температурах спектр весьма четкий, хотя там основные линии могут иметь тонкую структуру и таким образом отличаться от линий обычного спектра молекулы¹⁾. В кристаллах этого типа

¹⁾ См., например, обсуждение спектра твердого бензола в работе Фокса и Шнеппа [33]. Общая теория дана Давыдовым [9] и Уинстоном [34]. Если в элементарной ячейке содержатся две разные молекулы, то дисперсионный закон $E = f(k)$ будет иметь две ветви. Разделение двух ветвей при $k = 0$ называется *расщеплением по Давыдову*.

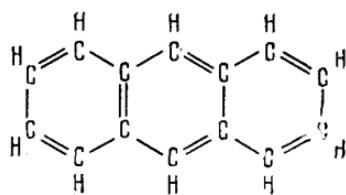


Рис. 18.10. Химическая структура антрацена.

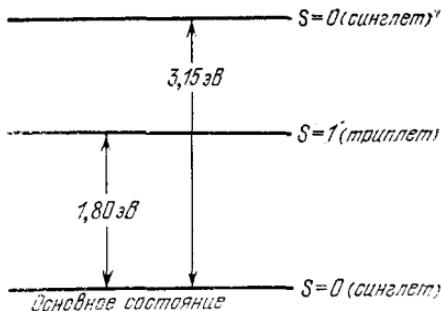


Рис. 18.11. Нижние экситонные уровни антрацена. Электронный спин обозначен через S .

энергии экситонов значительно более тесно связаны со спектральными свойствами изолированных молекул, чем с моделью Мотта — Ванье, которая выше рассматривалась.

Довольно интересная работа была сделана по исследованию экситонов в кристаллах антрацена (рис. 18.10). Нижние экситонные уровни антрацена показаны на рис. 18.11. Оптический переход между основным (синглетным) состоянием и состоянием с наименьшей энергией возбуждения электрона (триплетным состоянием) не является разрешенным электрическим дипольным переходом, однако вероятность перехода не равна нулю и значительная концентрация экситонов, находящихся в триплетном спиновом состоянии, образуется под действием облучения кристалла интенсивным лазерным пучком с энергией фотонов 1,79 эВ. Два триплетных экситона могут объединяться (см. работы [35, 36]), образуя один синглетный экситон, имеющий энергию 3,15 эВ, причем избыток энергии уносится фононом. Переход с экситонного уровня с энергией 3,15 эВ на основной уровень является разрешенным, и излучаемый при этом переходе фотон может быть экспериментально зарегистрирован (рис. 18.12).

Существуют некоторые молекулярные кристаллы, например, содержащие ионные радикалы солей тетрацианоквинометана, в которых энергии триплетных возбужденных состояний электронов достаточно близки к энергии синглетного основного состояния. По этой причине триплетные экситонные состояния

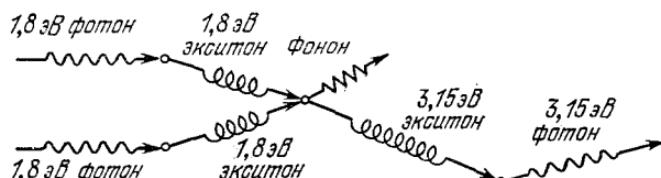


Рис. 18.12. Схема процесса, с помощью которого обнаруживается наличие экситонов в антрацене [35, 36].

довольно плотно заселены при комнатной температуре [37, 38]. Триплетные экситоны исследовались также методом ЭПР. Отсутствие сверхтонкого уширения линии экситонного резонанса (см. задачу 17.3) дает основание предполагать, что экситоны достаточно свободно движутся через кристалл¹⁾.

ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

Принцип действия мазера. Кристаллические твердые тела могут быть использованы для создания квантовых усилителей СВЧ диапазона, квантовых усилителей световых волн и источников когерентного излучения. *Мазер* — усилитель в СВЧ диапазоне, а *лазер* — в оптической области. В обоих случаях создается вынужденное излучение.

Принцип работы мазера можно понять, рассматривая систему двух магнитных уровней, показанную на рис. 18.13. Пусть населенность верхнего уровня равна n_u , населенность нижнего n_l и пусть на рассматриваемую систему действует излучение, имеющее частоту ω ; амплитуда магнитной компоненты этого излучения равна B_{rf} . Вероятность перехода между верхним и нижним уровнями для отдельного атома в единицу времени равна

$$P = \left(\frac{\mu B_{rf}}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{\Delta\omega}, \quad (18.12)$$

где μ — магнитный момент атома, $\Delta\omega$ — суммарная ширина обоих уровней. Формула (18.12) — стандартный результат квантовой механики и является математическим выражением так называемого золотого правила Ферми. Полная энергия, испускаемая атомами в виде излучения (в единицу времени) при переходе с верхнего уровня на нижний, описывается выражением

$$\mathcal{P} = \left(\frac{\mu B_{rf}}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{\Delta\omega} \cdot \hbar\omega (n_u - n_l). \quad (18.13)$$

Иначе говоря, \mathcal{P} — мощность излучения системы. Здесь $\hbar\omega$ — энергия на один фотон, $n_u - n_l$ — разность населенностей (т. е. избыток атомов на верхнем уровне по сравнению с нижним), n_u — число атомов, в принципе способных испустить фотон, n_l — число атомов, способных поглотить фотон (n_u , n_l относят обычно к единице объема кристалла). При тепловом равновесии $n_u < n_l$ и какое-либо результирующее излучение отсутствует, но когда созданы такие неравновесные условия, что $n_u > n_l$, имеет место испускание излучения. В реальных условиях, когда в исходном состоянии $n_u > n_l$ и началось испускание излучения, можно отразить последнее обратно в систему. Это приведет к увеличению B_{rf} и, следовательно, к возрастанию числа актов

¹⁾ В последние годы в физике экситонов (особенно в ее части, относящейся к полупроводникам) существенные результаты получены в СССР Л. В. Келдышем, Я. Е. Покровским, В. С. Багаевым и др. См., например, популярный обзор в журнале «Природа», № 3 за 1978 г. — Прим. ред.

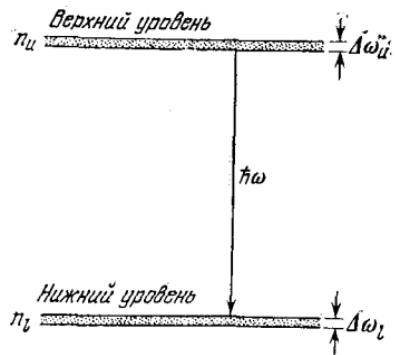


Рис. 18.13. Двухуровневая система, поясняющая принцип работы мазера. Населенность верхнего уровня n_u , населенность нижнего n_l . Частота испускаемого излучения равна ω ; суммарная ширина обоих уровней $\Delta\omega = \Delta\omega_u + \Delta\omega_l$.

испускания. Этот процесс будет продолжаться до того момента, когда населенность верхнего уровня, уменьшаясь, станет равной населенности нижнего уровня.

Можно управлять мощностью излучения, помещая кристалл в устройство, называемое резонатором, которое задерживает и накапливает электромагнитное излучение. При этом часть излучения будет поглощаться стенками резонатора. Энергия, теряемая за счет этого в единицу времени, будет равна

$$(\text{СГС}) \quad \mathcal{P}_L = \frac{B_{rf}^2 V}{8\pi} \cdot \frac{\omega}{Q}; \quad (\text{СИ}) \quad \mathcal{P}_L = \frac{B_{rf}^2 V}{2\mu_0} \cdot \frac{\omega}{Q}, \quad (18.14)$$

где V — объем, а Q — добродельность резонатора. Величина B_{rf} усреднена по объему. Для работы мазера необходимо, чтобы излучаемая в единицу времени электромагнитная энергия (18.13) была больше потерь энергии (18.14), т. е. чтобы выполнялось условие $\mathcal{P} > \mathcal{P}_L$. Обе эти величины содержат B_{rf}^2 . Условие, необходимое для работы мазера, можно выразить через разность населенностей, т. е. избыток атомов на верхнем уровне:

$$(\text{СГС}) \quad n_u - n_l > \frac{V \Delta B}{8\pi \mu Q}, \quad (\text{СИ}) \quad n_u - n_l > \frac{V \Delta B}{2\mu_0 \mu Q}. \quad (18.15)$$

Здесь ΔB — полоса пропускания мазера, которая связана с суммарной шириной верхнего и нижнего уровней $\Delta\omega$ соотношением

$$\mu \Delta B = \hbar \Delta\omega. \quad (18.16)$$

Основная проблема, возникающая при создании мазеров и лазеров, состоит в отыскании способов создания избыточной населенности верхнего уровня по сравнению с нижним. Физики изобрели много способов создания такой инверсии населенностей, один из которых мы сейчас рассмотрим.

Трехуровневый мазер. Использование в мазере системы, состоящей из трех уровней (рис. 18.14), является остроумным решением проблемы создания инверсии населенностей. Эти три уровня энергии «поставляются» системе парамагнитными иона-

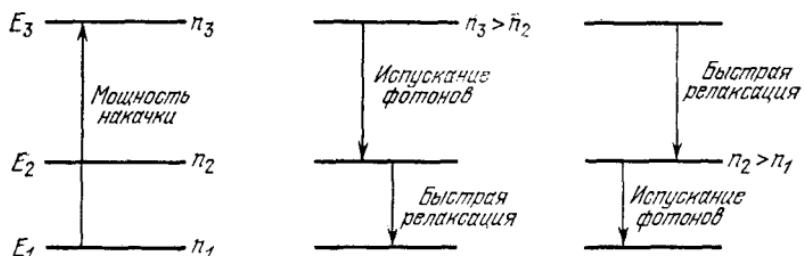


Рис. 18.14. Трехуровневая система для мазера. В системе с тремя уровнями энергии можно получить инверсию населенности, насыщая мощным высокочастотным излучением (накачкой) переход между уровнями E_1 и E_3 (т. е. создавая ситуацию с $n_3 = n_1$). Мазер может «работать» либо на переходе $E_3 \rightarrow E_2$, либо на переходе $E_2 \rightarrow E_1$, поскольку для одной из этих пар уровней создается инверсия населенности.

ми, присутствующими в кристалле в виде примеси [39]. Пусть на эту трехуровневую систему действует мощное высокочастотное излучение с частотой $\omega_p = (E_3 - E_1)/\hbar$. Это излучение позволяет поддерживать почти равными населенности уровней 1 и 3. Для «быстроты» изменения населенности n_2 уровня 2 в результате обычной тепловой релаксации справедливо соотношение

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 P(2 \rightarrow 1) - n_2 P(2 \rightarrow 3) + n_3 P(3 \rightarrow 2) + n_1 P(1 \rightarrow 2), \quad (18.17)$$

где P — вероятности перехода между соответствующими уровнями в единицу времени. В стационарном состоянии $dn_2/dt = 0$, и в результате насыщения перехода $1 \rightarrow 3$ за счет поглощения энергии высокочастотного электромагнитного излучения имеем $n_3 = n_1$, откуда

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{P(3 \rightarrow 2) + P(1 \rightarrow 2)}{P(2 \rightarrow 1) + P(2 \rightarrow 3)}. \quad (18.18)$$

На величины P влияют многие особенности парамагнитных ионов и их окружения, но можно с уверенностью сказать, что при использовании трехуровневой системы мы всегда получаем нужный эффект: в этой системе либо $n_2 > n_1$, и тогда усиление осуществляется на переходе $2 \rightarrow 1$, либо $n_2 < n_1 = n_3$, и тогда усиление осуществляется на переходе $3 \rightarrow 2$.

Очень подходящим материалом для трехуровневого мазера является кристалл рубина. Рубин — это кристалл корунда Al_2O_3 с небольшой примесью ионов хрома Cr^{3+} . Ионы Cr^{3+} имеют спиновое квантовое число $S = 3/2$; нижний (основной) уровень иона Cr^{3+} расщепляется в магнитном поле на четыре подуровня, три из которых используются при работе мазера. Кристаллы рубина широко используются для создания усилителей СВЧ с низким уровнем шумов, которые нашли применение в радиоастрономии и для целей космической связи.

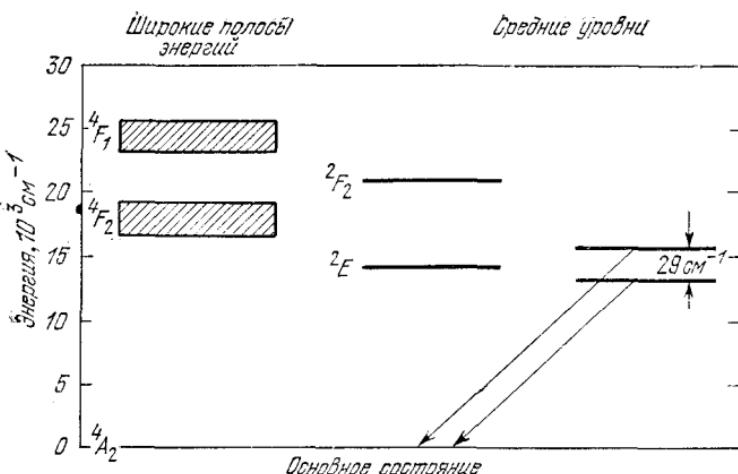


Рис. 18.15. Структура энергетических уровней примесных ионов Cr^{3+} , используемая для работы лазера. Первоначальное возбуждение состоит в переходе ионов из основного состояния на какой-либо уровень в широких полосах энергии 4F_1 и 4F_2 . Затем ионы переходят на среднее уровни 2E ; это безизлучательные переходы, при которых образуются фононы. Лазерный эффект (испускание фотонов) реализуется при переходе ионов со средних уровней на основной.

Рубиновый лазер. Тот же кристалл рубина, который был использован в мазере СВЧ диапазона, оказался также первым кристаллом, на котором был сделан лазер¹⁾, но при этом использовались другие энергетические уровни иона Cr^{3+} . На рис. 18.15 показана структура энергетических уровней примесных ионов Cr^{3+} , используемая для работы лазера. Примерно на «высоте» $15\,000\text{ см}^{-1}$ от основного уровня находятся два уровня, обозначенные 2E и отделенные друг от друга интервалом 29 см^{-1} . Над этими уровнями лежат две широкие полосы энергий 4F_1 и 4F_2 . Поскольку эти полосы достаточно широки, они могут быть эффективно заселены за счет оптического поглощения излучения от источников света с широким спектром частот (рис. 18.16). К таким источникам света относится, например, ксеноновая лампа-вспышка.

При работе рубинового лазера атомы хрома возбуждаются с помощью источника света с широким спектром частот и переходят из основного состояния в полосы 4F_1 и 4F_2 . Среднее время жизни атома в обычном возбужденном состоянии порядка 10^{-7} сек. За это время атом перейдет из полос 4F_1 и 4F_2 на один из уровней 2E . При переходе на уровень 2E атом Cr не излучает. Его энергия тратится на возбуждение колебаний кристаллической решетки рубина, т. е. на образование фононов. Такого рода

¹⁾ См. работы Меймана [40, 41]. Принципы, положенные в основу действия лазеров инфракрасного и оптического диапазона, рассмотрены в работе Шавлова и Таунса [42].

Рис. 18.16. Схема первого рубинового лазера с импульсным возбуждением. Длина рубинового стержня 5 см, внешний диаметр 2,5 см. Именно эта схема была использована Мейманом в его оригинальных работах [40, 41].

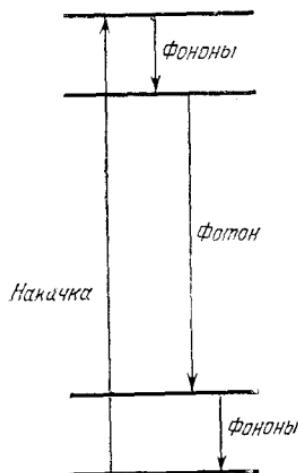
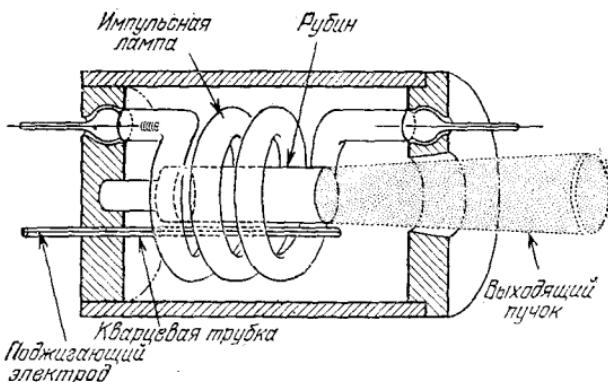


Рис. 18.17. Четырехуровневая система, используемая в лазере на неодимовом стекле.

Рис. 18.18а. Образование фотона в результате рекомбинации электрона и дырки.

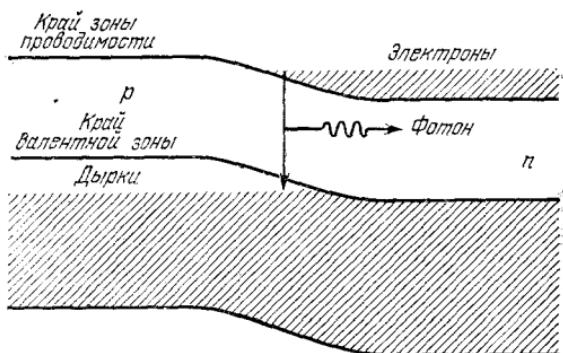


Рис. 18.18б. Смещенный полупроводниковый $p - n$ -переход между p - и n -областями, в которых дырки и электроны вырождены. При приложении к $p - n$ -переходу напряжения прямого смещения возникает рекомбинационное излучение. Приложение напряжения прямого смещения приводит к инъекции неосновных носителей через переход; в результате возникающей при этом рекомбинации испускаются фотоны.

переходы называются безизлучательными переходами. На уровнях 2E , прежде чем перейти на основной уровень, атом живет $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ сек. Такое большое время жизни (по атомным масштабам) позволяет накапливать атомы на уровнях 2E .

Для работы лазера необходимо, чтобы населенность уровней 2E превосходила населенность основного уровня. Если в возбужденном состоянии в 1 см³ находятся 10^{20} ионов хрома Cr³⁺, то полная запасенная в рубине энергия равна 10⁸ эрг/см³. Если вся запасенная энергия превращается в излучение, которое покидает кристалл в виде короткой вспышки, то излучаемая мощность достигает очень большого значения. К сожалению, далеко не вся запасенная энергия превращается в излучение. К. п. д. лазера, т. е. отношение выходной энергии излучения к входной электрической энергии, равен приблизительно 1%.

Другим распространенным типом твердотельного лазера является четырехуровневый лазер (рис. 18.17), работающий на неодимовом стекле (вольфрамат кальция с добавкой ионов неодима Nd³⁺). В четырехуровневой системе для осуществления лазерного эффекта нет необходимости освобождать основное состояние.

Полупроводниковые лазеры на $p - n$ -переходе. Вынужденное излучение можно получить на кристалле полупроводника за счет рекомбинации электронов и дырок в области $p - n$ -перехода (рис. 18.18). Накачка, т. е. создание инверсии населенностей, осуществляется путем приложения к $p - n$ -переходу электрического напряжения. Электромагнитным резонатором является внутренняя часть кристалла полупроводника, поскольку отражательная способность границы кристалл — воздух весьма высока. Две грани кристалла, перпендикулярные к плоскости $p - n$ -перехода, обычно полируют или тщательно очищают. Необходимо, чтобы грани были плоскопараллельными; испускаемое излучение распространяется вдоль плоскости $p - n$ -перехода.

В кристаллах, имеющих запрещенные зоны с прямыми оптическими переходами (максимум энергии в валентной зоне и минимум энергии в зоне проводимости соответствуют значению $k = 0$), вероятность рекомбинации довольно высока. Такие кристаллы обычно и используются для изготовления лазеров на $p - n$ -переходе. В кристаллах, имеющих запрещенные зоны с не-прямыми оптическими переходами, при рекомбинации наряду с фотонами образуются и фононы. В этом случае носители рекомбинируют менее интенсивно вследствие конкуренции между переходами двух разных типов.

Первым материалом, который был использован для создания лазера на $p - n$ -переходе, был арсенид галлия GaAs¹⁾. Он

¹⁾ Результаты первых экспериментов можно найти в работах Холла и др. [43], Натана и др. [44], Квиста и др. [45].

излучает в близкой инфракрасной области спектра на длине волны, приблизительно равной 8383 Å (1,48 эВ). Наблюдаемая длина волны зависит от температуры и давления, что используется для «перестройки» частоты излучения лазера. Арсенид галлия имеет запрещенную зону с прямыми оптическими переходами: при $k = 0$ имеет место максимум энергии в валентной зоне и минимум энергии в зоне проводимости. Лазер на арсениде галлия обладает высоким коэффициентом полезного действия (отношение испущенной световой энергии к затраченной электрической $\approx 50\%$). Для создания лазеров на $p - n$ -переходе используются также фосфид галлия GaP ($\lambda = 0,65$ мкм) и антимонид индия InSb ($\lambda = 5,3$ мкм).

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Явление фотопроводимости заключается в возрастании электропроводности диэлектрического кристалла при падении излучения на кристалл. Первые наиболее обстоятельные исследования в этой области были выполнены Гудденом, Полем и Роузом. Явление фотопроводимости имеет большое практическое значение для телевидения, регистрации инфракрасного излучения, фотометрии и непосредственно в фотографических процессах. Прямым эффектом освещения кристалла является возрастание числа подвижных носителей заряда в кристалле. Если энергия падающих фотонов больше ширины запрещенной зоны E_g , то каждый фотон, поглощенный кристаллом, будет создавать пару электрон — дырка. Иначе говоря, фотон поглощается за счет перехода электрона в зону проводимости из валентной зоны, где он вначале находился. При этих обстоятельствах как дырка в валентной зоне, так и электрон в зоне проводимости могут давать вклад в проводимость.

В конечном итоге электрон и дырка подвергнутся рекомбинации, однако до акта рекомбинации их «судьба» может быть совершенно различной, так как время, затраченное ими на пребывание в захваченном состоянии у дефектов кристалла и примесных атомов, может быть различным¹⁾. Поскольку роль ловушек по отношению к этим двум типам носителей тока может быть различной, нельзя ожидать, что дырки и электроны дадут сравнимый вклад в фотопроводимость образца.

Понятие ловушек очень важно для понимания явления фотопроводимости в кристалле. В настоящее время механизм атомных процессов, происходящих в ловушках, выяснен далеко не полностью, однако ясно, что мы не сможем многое понять

¹⁾ Известны кристаллы (такие, например, как AgBr и AgCl), в которых дырка захватывается сразу же после образования электронно-дырочной пары. Предполагается, что дырка может быть захвачена каким-нибудь ионом галогена; при этом образуется устойчивый V_K -центр (см. гл. 19).

в фотопроводимости, если не будем принимать во внимание наличие ловушек. Их роль рассматривается в следующем разделе.

Если энергия падающих фотонов меньше той пороговой, при которой начинается образование пар электрон — дырка, то эти фотоны могут тем не менее ионизовать примесные атомы (донары и акцепторы) и, таким образом, создавать в зависимости от природы примеси либо подвижные электроны, либо дырки.

Рассмотрим сначала простейшую модель фотопроводящего кристалла. Такая модель если и описывает какие-либо реальные кристаллы, то очень немногие, однако недостатки наших предсказаний, основанных на этой модели, позволят выяснить пути ее усовершенствования. Согласно этой модели (рис. 18.19) предполагается, что под действием какого-либо внешнего источника света образующиеся в кристалле пары электрон — дырка равномерно распределены по его объему. Предполагается также, что рекомбинация происходит путем прямой аннигиляции электронов с дырками. Мы также исходим из того, что электроны, покидающие кристалл через один из электродов, сразу заменяются электронами, поступающими в кристалл с другого, противоположного электрода. И, наконец, будем для удобства предполагать, что подвижность дырок пренебрежимо мала по сравнению с подвижностью электронов. Заметим попутно, что для многих фотопроводящих веществ подвижность дырок можно часто считать пренебрежимо малой (по сравнению с подвижностью электронов).

Описанная модель позволяет сразу написать выражение для «быстроты» изменения концентрации электронов:

$$\frac{dn}{dt} = L - Apr = L - An^2. \quad (18.19)$$

Здесь мы использовали тот факт, что $n = p$. Через L обозначено число фотонов, поглощаемых в единице объема кристалла в единицу времени. Член Apr характеризует скорость рекомби-

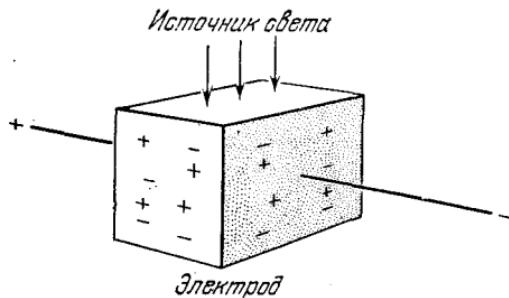


Рис. 18.19. Модель идеального фотопроводника. Пары электрон — дырка образуются под действием света от внешнего источника равномерно по всему объему кристалла. Рекомбинация происходит в результате прямой аннигиляции электронов и дырок. Электроны, покидающие кристалл через один электрод, сменяются новыми, поступающими с противоположного электрода.

нации, пропорциональную произведению концентраций электронов и дырок, поскольку в нашей модели рекомбинация считается бимолекулярным процессом.

В стационарном состоянии системы $dn/dt = 0$, и тогда для концентрации электронов в этом состоянии имеем:

$$n_0 = (L/A)^{1/2}. \quad (18.20)$$

Следовательно, величина фотопроводимости, соответствующая этому процессу, описывается выражением

$$\sigma = n_0 e \mu = (L/A)^{1/2} e \mu, \quad (18.21)$$

где μ — подвижность электронов. Формула (18.21) предсказывает, что при данном напряжении на электродах фототок будет изменяться пропорционально $L^{0.5}$. Наблюдаемые зависимости обычно описываются примерно тем же законом, но с показателем степени между 0,5 и 1; в некоторых кристаллах обнаружена более резкая зависимость (с показателями, большими единицы).

Если источник света, используемый для освещения кристалла, внезапно выключить, то уменьшение числа носителей будет описываться уравнением

$$\frac{dn}{dt} = -An^2, \quad (18.22)$$

решение которого имеет вид

$$n = \frac{n_0}{1 + At n_0}, \quad (18.23)$$

где n_0 — концентрация электронов в момент выключения света $t = 0$. За период времени

$$t_0 = \frac{1}{An_0} = (LA)^{-1/2} = \frac{n_0}{L} \quad (18.24)$$

концентрация носителей уменьшится наполовину, т. е. до $n_0/2$.

Итак, элементарная теория предсказывает, что *постоянная времени* t_0 должна быть прямо пропорциональна фотопроводимости при данном уровне освещенности. Чувствительные фотопроводники должны иметь большую постоянную времени. Фотографы знают, что очень чувствительный фотометр из сульфида кадмия имеет постоянную времени несколько секунд. Более тонкие детали предсказанной зависимости между этими характеристиками (t_0 и σ , L) наблюдаются на практике довольно редко.

Полезно ввести величину *чувствительности* или коэффициент усиления G , который мы определим как отношение числа носителей тока, проходящих через образец, к числу поглощенных им фотонов. Если образец имеет толщину d при единичной площади поперечного сечения, то напряжение V создает ток частиц

$$J_N = \frac{n_0 \mu V}{d} = \frac{V \mu}{d^2 (AL)^{1/2}} (Ld) \quad (18.25)$$

(здесь мы воспользовались формулой (18.20)). Следовательно, коэффициент усиления $G \equiv J_N/Ld$, или

$$G = \frac{V\mu}{d^2 (AL)^{1/2}}. \quad (18.26)$$

Для времени, затрачиваемого носителем на прохождение пути между электродами (обозначим его через T_d), имеем:

$$T_d = \frac{d}{V\mu/d} = \frac{d^2}{V\mu}. \quad (18.27)$$

Время жизни электрона до рекомбинации (обозначим его через T_e) дается согласно (18.24) выражением

$$T_e = (LA)^{-1/2}. \quad (18.28)$$

Итак, мы видим, что коэффициент усиления G , определенный формулой (18.26), можно выразить в виде

$$G = T_e/T_d. \quad (18.29)$$

Иначе говоря, коэффициент усиления равен отношению времени жизни носителей тока ко времени, затрачиваемому ими на путь между электродами.

Нетрудно сообразить, что формула (18.29) является вполне общей и не ограничена рамками использованной при ее выводе специальной модели. Если в качестве T_e принять наблюдаемую постоянную времени, то вычисленные с помощью (18.29) значения G окажутся гораздо больше тех, с которыми приходится иметь дело в экспериментальной практике. У некоторых веществ G очень велико (превосходит вычисленное в 10^8 раз). Отсюда становится очевидным, что наша модель процесса фотопроводимости должна быть дополнена каким-то новым элементом; этим новым необходимым элементом является учет эффектов, обусловленных наличием ловушек.

Ловушки. Ловушкой является атом примеси или какой-либо другой дефект в кристалле, способный захватывать электрон или дырку, причем захваченный носитель тока может через какой-то интервал времени покинуть ловушку.

Удобно рассматривать такие модели, в которых предполагается, что все дырки захвачены в ловушки, а что касается электронов, номинально находящихся в зоне проводимости, то мы считаем, что в ловушки захвачена лишь какая-то часть их. Мы рассмотрим лишь самые простые модели такого типа.

Заметим, что по характеру действия следует различать два типа ловушек. Один тип ловушек в основном играет роль центров рекомбинаций, содействуя рекомбинации электронов и дырок и тем самым способствуя поддержанию теплового равновесия. Другой тип ловушек влияет в основном на свободу пере-

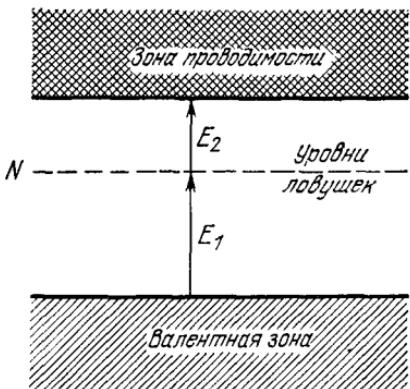


Рис. 18.20. Модель фотопроводника с электронными ловушками. Концентрация локальных электронных уровней (электронных ловушек) равна N .

движения носителей заряда определенного знака. Этот последний тип ловушек имеет непосредственное отношение к рассматриваемым нами сейчас вопросам.

Рассмотрим сначала кристалл, в котором на единицу объема имеется N электронных ловушек, т. е. локальных электронных уровней (рис. 18.20). Предположим, что по отношению к данной энергии ионизации температура кристалла достаточно низка и поэтому обусловленная тепловой ионизацией концентрация носителей тока столь мала, что ею можно пренебречь. Для простоты предположим, что коэффициент рекомбинации A один и тот же как для процессов прямой электронно-дырочной рекомбинации, так и для процессов рекомбинации на центрах захвата, т. е. с предварительным захватом электрона ловушкой. Тогда скорость изменения концентрации электронов в зоне проводимости можно описать выражением

$$\frac{dn}{dt} = L - An(n + N). \quad (18.30)$$

В выражении (18.30) мы не учли эффект тепловой ионизации электронов из ловушек обратно в зону проводимости. В стационарном состоянии

$$n_0(n_0 + N) = L/A. \quad (18.31)$$

Следует рассмотреть два предельных случая. Трудно выращивать кристаллы, в которых концентрация ловушек N значительно меньше, чем 10^{14} см^{-3} . При слабых токах концентрация носителей n_0 может быть много меньше этой величины, достигая лишь 10^8 или 10^{10} см^{-3} . Это и есть первый предельный случай, когда $n_0 \ll N$, и мы вместо (18.31) имеем:

$$n_0 = L/AN. \quad (18.32)$$

Следовательно, фототок прямо пропорционален освещенности ($\sim L$). Второй предельный случай соответствует высоким уровням освещенности, когда $n_0 \gg N$; тогда получим:

$$n_0 = (L/A)^{1/2}.$$

Эта формула точно совпадает с формулой (18.20), полученной ранее при рассмотрении модели без ловушек. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что наблюдаемая зависимость фотопроводимости от освещенности примерно соответствует приведенным выше соотношениям.

Поведение системы после выключения источника света описывается уравнением (18.30) при $L = 0$:

$$\ln \frac{n + N}{n} - \ln \frac{n_0 + N}{n_0} = NA_t. \quad (18.33)$$

При $N \gg n_0$ решение (18.33) принимает вид

$$n = n_0 \exp(-NA_t);$$

следовательно, время, необходимое для ослабления сигнала в e раз по сравнению с его начальным значением, равно

$$t_0 = 1/NA. \quad (18.34)$$

Эта величина уже определенно отличается от результата (18.24), полученного ранее для случая отсутствия ловушек. Отсюда видно, что наличие ловушек, учтенное в рассматриваемой модели, уменьшает проводимость и снижает постоянную времени.

Наша модель может быть улучшена, если принять во внимание процессы освобождения ловушек. В этом случае получается, как и наблюдалось, что постоянная времени значительно больше, чем время жизни носителей. Более подробные сведения читатель найдет в книге Роуза [46].

Пространственный заряд, или поляризационные эффекты. Когда освещенность кристалла является неоднородной по объему или когда электроды не могут обеспечивать свободное поступление и удаление носителей заряда, то может образоваться пространственный заряд, который может значительно снизить фототок. Пусть, например, напряжение, приложенное к кристаллу, равно 300 В, причем кристалл представляет собой пластинку толщиной 1 см. Предположим, что электроды не имеют должного контакта с кристаллом. Электрическое поле такой величины эквивалентно полю, создаваемому зарядами на противоположных гранях кристалла, распределенными с плотностью $2 \cdot 10^8$ носителей заряда на 1 см².

Как только плотность заряда, скопившегося на поверхностях кристалла, достигнет определенной величины, ток прекратится, так как электрическое поле поверхностных зарядов скомпенсирует поле, приложенное к электродам. Заметим, что величины токов и времена соответствующих процессов в рассматриваемом явлении относительно невелики. Такого рода поляризационные эффекты являются основной трудностью для

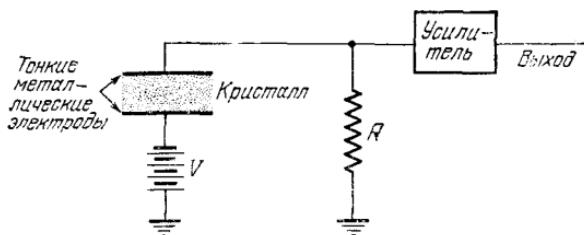


Рис. 18.21. Принципиальная схема кристаллического счетчика.

экспериментаторов, занимающихся измерением фотопроводимости. Для уменьшения влияния пространственного заряда часто используются импульсные методы. Кристаллический счетчик является полезным прибором для изучения подвижности носителей тока в кристаллах и процессов, связанных с действием ловушек.

Кристаллические счетчики. Кристаллический счетчик — это прибор для регистрации отдельных ионизирующих частиц путем измерения импульса проводимости, вызываемого прохождением частицы через кристаллическую пластинку. Первый кристаллический счетчик применялся для регистрации бета-лучей, проходящих через кристалл хлористого серебра. Принципиальная схема кристаллического счетчика показана на рис. 18.21.

Механизм счета весьма прост: носители заряда, образованные под действием ионизирующей частицы, дрейфуют по кристаллу под действием внешнего электрического поля до тех пор, пока не достигнут электродов или пока не будут захвачены ловушками. Результирующее перемещение заряда будет индуцировать на электродах заряд соответствующей величины. Сигнал на электродах затем усиливается.

Теперь рассмотрим конкретный пример регистрации альфа-частиц и проанализируем форму и величину импульса напряжения, вызываемого альфа-частицей. Длина пробега в кристалле α -частицы из какого-либо естественно-радиоактивного ядра обычно очень мала — порядка 10^{-3} см. Предположим, что α -частица, проникшая в кристалл через отрицательный электрод и почти сразу остановившаяся, создала n свободных электронов. Вклад в сигнал, обусловленный дырочным током, будем считать пренебрежимо малым, так как дырки сразу подавляются катодом, вблизи которого они образовались; таким образом, дырки перемещаются на меньшее расстояние по сравнению с электронами. Электрон, переместившийся в кристалле на расстояние x , индуцирует на электродах заряд $Q = ex/d$, где d — толщина кристалла. Электроны, дрейфующие по направлению к аноду, будут по пути захватываться ловушками. Если среднее время до момента захвата равно T , то

$$n = n_0 \exp(-t/T) = n_0 \exp(-x/\mu ET), \quad (18.35)$$

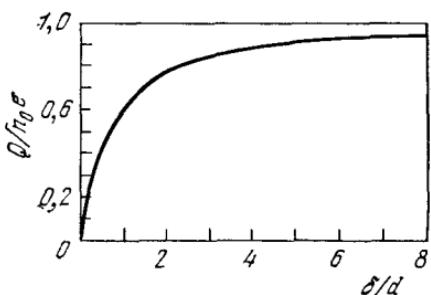


Рис. 18.22. Заряд, наведенный на электродах в результате действия α -частиц, падающих на кристаллический счетчик, как функция отношения длины пробега электронов проводимости δ к толщине кристалла d .

так как $x = \mu E t$, где μ — подвижность, а E — напряженность электрического поля. Число захватов в интервале dx на пути x равно

$$dn = dx \frac{n_0}{\mu ET} \exp\left(-\frac{x}{\mu ET}\right).$$

Полный заряд, образующийся на обкладках, равен

$$Q = \frac{e}{d} \int x dn = \frac{n_0 e}{d \mu ET} \int_0^d x \exp\left(-\frac{x}{\mu ET}\right) dx + n_0 e \exp\left(-\frac{d}{\mu ET}\right). \quad (18.36)$$

Второй член в правой части этого выражения обусловлен электронами, которые прошли весь путь в кристалле и достигли анода. Интегрирование дает суммарную величину заряда:

$$Q = \frac{n_0 e \mu ET}{d} (1 - e^{-d/\mu ET}). \quad (18.37)$$

Величина $\delta = \mu ET$ называется пробегом носителей. Зависимость суммарного заряда Q от отношения δ/d изображена графически на рис. 18.22.

Нетрудно заметить, что если измерить время нарастания, то мы сможем определить T , а измерение высоты импульса дает $\delta = \mu ET$; комбинируя полученные результаты, мы можем определить подвижность.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Под люминесценцией подразумевается, вообще говоря, поглощение веществом энергии и ее последующее испускание в виде излучения в видимой области спектра или близкой к ней. Начальное возбуждение может быть вызвано облучением светом, бомбардировкой электронами или положительными ионами, механическими деформациями, химическими воздействиями или нагреванием.

Если излучение происходит уже во время возбуждения или в пределах менее 10^{-8} сек после возбуждения, то такое явление называют обычно *флуоресценцией*. Интервал, равный 10^{-8} сек,

выбран потому, что по порядку величины он соответствует времени жизни возбужденных атомных состояний, которые связаны с разрешенными электрическими дипольными переходами, обусловливающими излучение в видимой области спектра.

Если испускание света прекращается спустя некоторое время после возбуждения, то процесс называется *фосфоресценцией* или *послесвечением*. Порядок величины периода послесвечения может быть весьма различным: от 10^{-6} сек до нескольких часов.

Твердые кристаллические вещества, обладающие люминесцентными свойствами, называют обычно *фосфорами*.

Большинство твердых тел, обладающих люминесцентными свойствами, проявляет их очень слабо, так как доля переходящей в излучение энергии, ранее поглощенной телом в той или иной форме, очень мала. Способность данного вещества к эффективной люминесценции связана чаще всего с наличием *активаторов* — ионов, которые присутствуют в кристалле в виде специальных примесей, обычно в очень небольшом количестве. Кристаллы, обладающие люминесцентными свойствами, можно разделить на два класса: первый — фотопроводники, типичным примером которых служит сернистый цинк (ZnS), активированный медью, и второй — кристаллы, в которых процессы люминесценции не связаны с возможным наличием фотопроводимости.

Хлористый калий, активированный таллием. Фосфоры на основе галогенидов щелочных металлов были тщательно исследованы¹⁾; они могут служить хорошим примером фосфоров, не обладающих фотопроводимостью. Фосфор $KCl : Tl$ представляет собой ионную решетку, в которой приблизительно 0,01% или менее узлов, занятых в чистом KCl ионами K^+ , занимают ионы Tl^+ . Оптическое поглощение чистых кристаллов KCl (рис. 18.8) начинается при 1650 \AA и простирается далее в область более коротких длин волн. Введение ионов таллия приводит к образованию двух полос поглощения с центрами при 1960 и 2490 \AA (соответствующие кривые для интенсивности имеют обычную колоколообразную форму); кроме того, появляется еще широкая полоса испускания с центром примерно при 3050 \AA . Все эти полосы связаны с возбужденными состояниями ионов таллия.

Основное состояние иона Tl^+ есть состояние 1S_0 при электронной конфигурации $6s^2$ (спины двух s -электронов антипараллельны). Наиболее возбужденными состояниями, связанными с конфигурацией $6s6p$, являются (см. рис. 18.23) 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 и 1P_1 , причем энергетический интервал между соседними состояниями — порядка 1 эВ. Спектроскопическое правило отбора для переходов между состояниями с $J = 0$ и $J' = 0$ указывает,

1) Эти работы описаны в обзоре Вильямса [47]; более ранние исследования отражены в обзоре Зейтца [48].

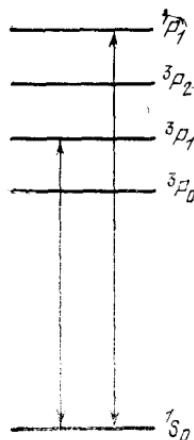


Рис. 18.23. Основной уровень и самые нижние возбужденные уровни свободного иона Tl^+ .

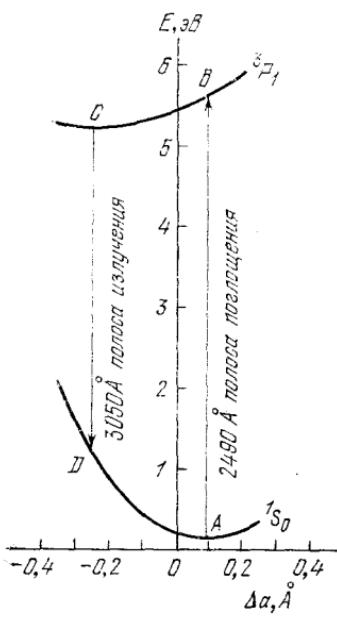


Рис. 18.24. Два энергетических уровня иона Tl^+ в решетке KCl в зависимости от конфигурационной координаты (см. сноску к тексту). Ион таллия в основном состоянии обладает энергией, отвечающей на графике точке, близкой к A , с некоторым разбросом в районе этой точки, обусловленным тепловым движением решетки. При облучении кристалла светом с длиной волны, близкой к 2490 \AA , ион таллия может перейти в возбужденное состояние (переход $A \rightarrow B$). Согласно принципу Франка — Кондона этот переход происходит при ионной конфигурации, характерной для основного состояния, поэтому поглощение света происходит, по-видимому, именно при переходе $A \rightarrow B$, а не $A \rightarrow C$. После перехода $A \rightarrow B$ ионная конфигурация несколько изменяется из-за смещения соседних с таллием ионов хлора, и в конце концов система переходит в состояние C , отвечающее минимуму энергии. Разность энергий между B и C рассеивается, переходя в энергию колебаний решетки. В состоянии C система излучает свет (полоса пропускания с центром при 3050 \AA), переходя при этом в состояние D . Затем, постепенно отдавая энергию решетке, система переходит в равновесное положение A . (По Ф. Вильямсу.)

что переход $^1S_0 \leftrightarrow ^3P_0$ запрещен, а переход $^1S_0 \leftrightarrow ^3P_2$ исключается общим правилом отбора $\Delta J = 0, \pm 1$. Правило отбора $\Delta S = 0$ является не очень эффективным, поэтому имеют место переходы $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ и $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$, которые происходят со сравнимой частотой. Первый приводит к образованию полосы поглощения с максимумом при 2490 Å, второй — полосы поглощения с максимумом при 1960 Å. Полоса испускания при 3050 Å связана с обратным переходом $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ (см. рис. 18.24).

Поглощение, связанное с возбуждением основного состояния, происходит, согласно принципу Франка — Кондона¹⁾, так, что соседние ионы в решетке не изменяют при этом своего взаимного расположения, т. е. их, грубо говоря, можно считать фиксированными в узлах решетки. Ширина полосы поглощения определяется нулевыми колебаниями и тепловым движением решетки; эти движения могут вызвать переходы в некотором интервале значений конфигурационной координаты²⁾. Время жизни возбужденного состояния (например, состояния 3P_1) примерно в 10^5 раз превышает период колебаний решетки. Поэтому возникающее при поглощении возбужденное состояние 3P_1 будет изменять свою энергию, приходя в тепловое равновесие с решеткой. В соответствии с принципом Франка — Кондона люминесцентное излучение происходит в результате перехода из состояния 3P_1 в состояние 1S_0 при значении конфигурационной координаты, отвечающем минимуму энергии возбужденного состояния. Перераспределение энергии при переходах $B \rightarrow C$ и $D \rightarrow A$ (см. рис. 18.24) приводит к испусканию фононов.

Люминесценция фосфоров, активированных двухвалентным марганцем, носит в известной мере тот же характер, что и фосфоров, активированных таллием. Двухвалентный марганец является эффективным активатором для многих кристаллов; фосфоры, активированные марганцем, применяются в качестве свечящихся составов в флуоресцентных лампах и при изготовлении покрытий для экранов электронных осциллографов.

ЗАДАЧИ

18.1. Орбитальный g -фактор экситона. Вывести выражение для орбитального g -фактора экситона Мотта, состоящего из электрона с эффективной массой m_e и дырки с эффективной массой m_h . (Найти центр масс; рассчитать орбитальный угловой момент относительно центра масс для данной угловой

¹⁾ Принцип Франка — Кондона утверждает, что атомы в молекулах не изменяют свои межъядерные расстояния при электронном переходе.

²⁾ Конфигурационная координата иона есть линейная комбинация векторов, описывающих положения ядер ближайших ионов, расположенных вокруг этого иона. В рассматриваемой задаче изменение координаты иона Tl^+ , равное Δa , определяется через симметричные смещения шести ионов Cl^- , окружающих ион Tl^+ и связанных с ним, из положений, соответствующих идеальному кристаллу KCl .

скорости; рассчитать полный орбитальный магнитный момент, не забывая, что дырка и электрон имеют заряды противоположных знаков; и, наконец, найти g . Все расчеты проводить, используя классическую теорию.)

18.2. Эффект Штарка в экситоне Мотта. а) Оценить для экситона величину напряженности электрического поля, при которой штарковское расщепление первого порядка для уровня с $n = 2$ будет составлять 1 см⁻¹ (принять $m_e = m_h = m$; $\epsilon = 10$).

б) Сравнить полученную величину поля с соответствующим значением для случая атома водорода. (При решении задачи воспользоваться результатами теории эффекта Штарка в том виде, в каком она приводится в наиболее простых книгах по квантовой теории.)

18.3. Тип носителей фототока. Пусть у вас имеется кристаллическая пластинка, о которой известно, что она обладает фотопроводимостью, связанной с носителями тока только одного типа — либо электронами, либо дырками, но неизвестно, какими именно. Опишите эксперимент, который надо поставить, чтобы определить тип носителей, не основанный на использовании эффекта Холла. (Целесообразно пользоваться светом с такой длиной волны, чтобы уже на небольшом расстоянии от поверхности кристалла имело место сильное поглощение.)

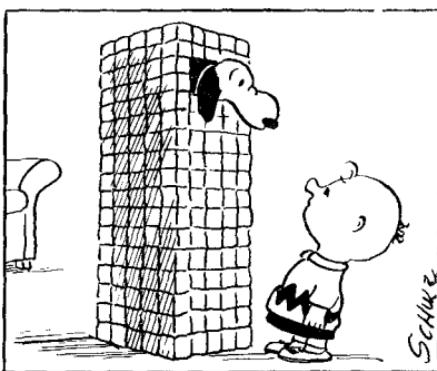
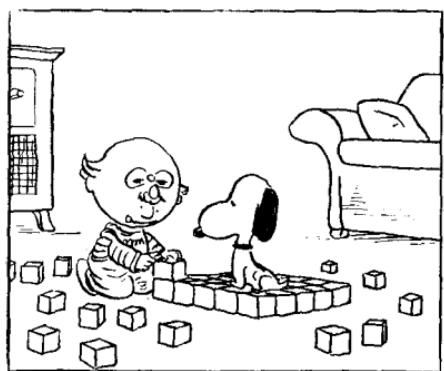
18.4. Концентрация ионов-активаторов. Способность кристаллов KCl к люминесценции связана с наличием в кристалле ионов таллия Tl⁺, являющихся ионами-активаторами. Предположим, что эффективными активаторами являются лишь те ионы таллия, которые, заняв произвольным образом катионные узлы кристаллической решетки, не имеют среди ближайших соседей ни одного иона таллия. Пусть отношение концентраций ионов таллия и калия равно

$$[\text{Tl}^+]/[\text{K}^+] \equiv c.$$

Вывести выражение для концентрации c^* эффективных активаторов как функцию c и начертить график этой зависимости.

Глава 19. ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Вакансии кристаллической решетки	660
Диффузия	665
Металлы (669).	
Центры окраски	639
F-центры (669). Другие типы центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах (671).	
Сплавы	673
Магнитные сплавы и эффект Кондо (680).	
Процессы упорядочения	683
Элементарная теория упорядочения (686).	
Задачи	689
Литература	789



Любое отклонение от периодической структуры кристалла называется дефектом. К обычным точечным дефектам относятся химически инородные примеси, вакансии (т. е. узлы кристаллической решетки, в которых нет атомов) и атомы внедрения (лишние атомы, не находящиеся в узлах решетки). Точечные дефекты являются весьма локализованными и характеризуются тем, что искажения решетки сосредоточены в окрестности одного узла, в отличие от линейных или плоскостных дефектов. Линейные дефекты рассматриваются в гл. 20. Плоскостные дефекты могут образоваться на первоначальных стадиях возникновения

новой кристаллической структуры внутри существующего кристалла.

Реальные кристаллы в какой-то мере всегда несовершенны. Для ряда из них природа дефектов достаточно хорошо изучена. Большой объем исследований в этом направлении проделан на щелочно-галоидных кристаллах, на кристаллах галогенидов серебра, германия, кремния, меди и на сплавах. Сплавы, как правило, имеют высокую концентрацию точечных дефектов.

Многие важные свойства твердых тел обусловливаются дефектами в такой же степени, как и природой первичного кристалла, который может служить только как носитель, растворитель или матрица для дефектов. Проводимость некоторых полупроводников может целиком зависеть от ничтожных количеств химически инородных примесей. Окраска многих кристаллов также вызвана имеющимися в них дефектами. Люминесценция кристаллов почти всегда связана с присутствием примесей. Процессы диффузии в твердых телах могут быть значительно ускорены при наличии дефектов. Механические и пластические свойства твердых тел обычно обусловливаются дефектами.

ВАКАНСИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Простейшим дефектом кристаллической решетки является *вакансия*, которая представляет собой узел решетки, в котором отсутствует атом. Этот дефект называется *дефектом по Шоттки*. Вакансия часто схематически изображается на рисунках и при записи химических реакций квадратом (рис. 19.1). Мы создадим дефект по Шоттки в идеальном кристалле, если перенесем атом из узла кристаллической решетки внутри кристалла в узел на поверхности.

В состоянии теплового равновесия в идеальном кристалле всегда присутствует определенное количество вакансий, так как энтропия возрастает при нарушении упорядоченности в структуре. При определенной температуре условием равновесия для

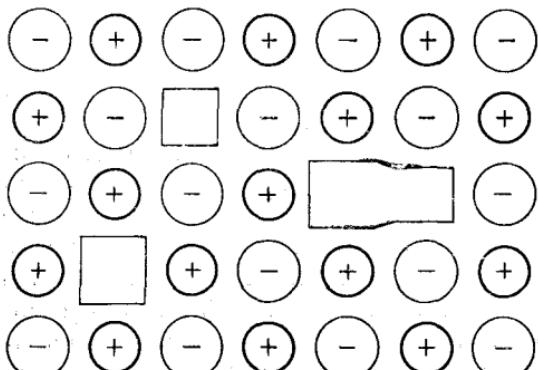


Рис. 19.1. Часть атомной плоскости чистого щелочно-галоидного кристалла. Во втором ряду сверху расположена положительная ионная вакансия, в третьем ряду — связанный пары вакансий противоположного знака, в четвертом ряду — отрицательная ионная вакансия.

кристалла является состояние с минимальной свободной энергией¹⁾ $F = E - TS$. В металлах с плотноупакованными структурами относительное количество свободных узлов решетки (т. е. относительная концентрация вакансий) при температурах, близких к температуре плавления, имеет порядок $10^{-3} - 10^{-4}$. Но в некоторых сплавах, в особенности в очень твердых карбидах переходных металлов, таких, например, как TiC, относительное количество вакантных узлов одного компонента может составлять 50%.

В состоянии теплового равновесия при температуре T вероятность того, что данный узел решетки является вакантным, равна

$$P = \exp(-E_V/k_B T) \quad (19.1)$$

в соответствии с известной формулой Больцмана. Здесь E_V — энергия, требуемая для перемещения атома из узла кристаллической решетки внутри кристалла в узел на поверхности. Энергия связи атомов, являющихся ближайшими соседями, в твердом теле составляет обычно ~ 1 эВ. Если твердое тело имеет N атомов, то равновесное число вакансий дается отношением числа вакантных узлов к числу узлов, в которых находятся атомы:

$$\frac{n}{N-n} = \exp(-E_V/k_B T). \quad (19.2)$$

Если $n \ll N$, то

$$\frac{n}{N} \approx \exp(-E_V/k_B T). \quad (19.3)$$

Если $E_V \sim 1$ эВ и $T \sim 1000$ °К, то $n/N \sim e^{-12} \sim 10^{-5}$.

Равновесная концентрация вакансий уменьшается по мере уменьшения температуры. Фактическая концентрация вакансий будет выше равновесной, если кристалл выращивается при повышенной температуре, а затем резко охлаждается (т. е. подвергается закалке), «замораживая» при этом вакансию (см. ниже обсуждение вопросов диффузии). На рис. 19.2 видно, как по мере повышения температуры и генерирования вакансий увеличивается разность между относительным изменением длины и относительным изменением параметра решетки алюминиевого стержня.

В ионных кристаллах обычно энергетически выгодно образовать приблизительно равное количество вакансий положительных (катионная вакансия) и отрицательных (анионная вакансия) ионов. Образование таких пар вакансий сохраняет электростатическую нейтральность в кристалле в локальном

¹⁾ Для простоты предполагаем, что объем кристалла не изменяется. Несложно также рассмотреть систему при постоянном давлении; для этого случая соответствующий термодинамический потенциал $G = E - TS + pV$.

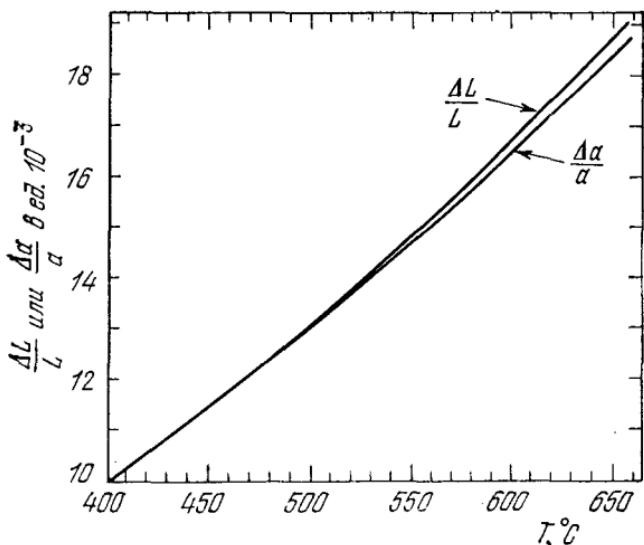


Рис. 19.2. Разность между относительным удлинением образца и относительным изменением параметра решетки при нагревании является мерой концентрации вакансий. (Наличие вакансий не влияет существенно на результаты рентген-дифракционных экспериментов по определению параметра решетки, но длина образца увеличивается, когда атомы перемещаются из узлов решетки внутри образца на поверхность.) На графике представлены данные для алюминия, полученные Симмонсоном и Балуффи [1]. Вертикальная шкала пронормирована к нулю при 20 °C.

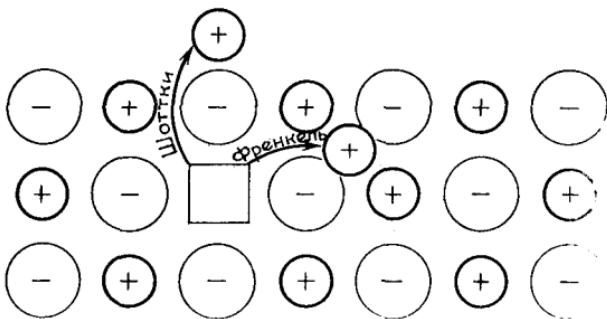


Рис. 19.3. Схема, иллюстрирующая образование дефекта по Шоттки и дефекта по Френкелю в ионном кристалле. Стрелками показано направление смещения ионов. При образовании дефекта по Шоттки ион передвигается к поверхности кристалла; при образовании дефекта по Френкелю ион перемещается в междоузлие.

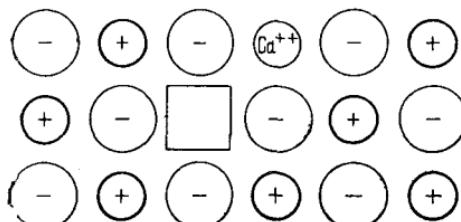
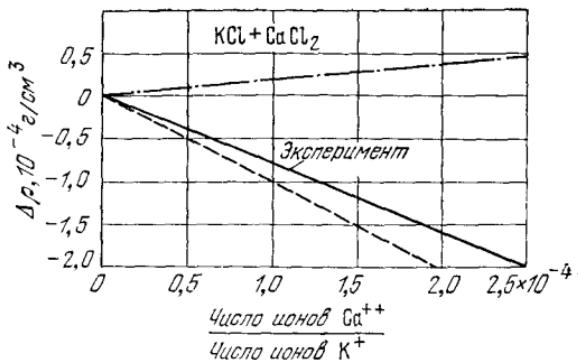


Рис. 19.4. Образование катионной вакансией в кристалле KCl при введении CaCl₂. Электрическая нейтральность обеспечивается тем, что на каждую образующуюся вакансию приходится один из введенных ионов Ca²⁺. Два иона хлора молекулы CaCl₂ занимают два узла нормальной анионной подрешетки в кристалле KCl.

Рис. 19.5. Изменение плотности кристалла KCl в зависимости от числа добавленных ионов Ca^{2+} , введенных в виде CaCl_2 в точно известных количествах. Сплошная линия представляет экспериментальные данные. Нижняя (пунктирная) линия описывает ожидаемое изменение плотности в том случае, если бы каждый ион кальция вместе с вакансией занимал тот же объем, что и два иона калия. Верхняя (штрих-пунктирная) линия описывает изменение плотности в том гипотетическом случае, когда плотность смеси аддитивно складывалась бы из плотностей каждой из солей (KCl и CaCl_2).



масштабе. Проведя определенный статистический расчет, мы получим для числа пар следующее выражение:

$$n \approx N \exp(-E_p/2k_B T), \quad (19.4)$$

где E_p — энергия образования пары.

Другим типом вакансационного дефекта является *дефект по Френкелю* (рис. 19.3), который представляет собой атом, перемещенный в *междоузлие*, в положение, которое обычно атом не занимает. Расчет равновесной концентрации дефектов по Френкелю производится путем, аналогичным описанному выше¹⁾, и предоставляется читателю в виде задачи 19.1 (в конце главы). Если n (число дефектов по Френкелю) значительно меньше, чем общее число узлов решетки N и число междоузельных позиций N' , то в результате вычислений получим:

$$n \approx (NN')^{1/2} \exp(-E_I/2k_B T), \quad (19.5)$$

где E_I — энергия, необходимая для перемещения атома из узла решетки в междоузлие.

На основе исследований ионной проводимости и измерений плотности можно заключить, что для чистых щелочно-галоидных кристаллов наиболее типичными являются дефекты по Шоттки, а для чистых кристаллов галогенидов серебра — дефекты по Френкелю. Образование дефектов по Шоттки понижает плотность кристалла из-за увеличения его объема при постоянной массе. Образование дефектов по Френкелю не изменяет объема кристалла²⁾, и поэтому плотность остается неизменной.

¹⁾ Другой метод расчета предложен в работе Киттеля [2].

²⁾ Междоузельный атом занимает некоторое пространство, но в районе вакансией решетка сжимается. При определенных условиях теория упругости предсказывает, что результирующее изменение объема равно нулю.

Вакансии кристаллической решетки в управляемых концентрациях присутствуют в щелочно-галоидных кристаллах, содержащих двухвалентные примеси. При выращивании кристаллов KCl с заданным количеством CaCl₂ плотность изменяется так, как если бы в кристалле образовалось по одной катионной вакансии иона K⁺ на каждый ион Ca²⁺. Ион Ca²⁺ располагается в узле нормальной катионной подрешетки, а два иона Cl⁻ занимают два узла нормальной анионной подрешетки в кристалле KCl (рис. 19.4). В результате образуется одна катионная вакансия. Экспериментально показано (рис. 19.5), что добавление примеси CaCl₂ в кристалл KCl понижает его плотность. Если бы вакансии в кристалле не образовывались, то плотность кристалла должна была бы увеличиваться, так как ион Ca²⁺ тяжелее и меньше по размерам, чем ион K⁺.

Электропроводность щелочно-галоидных кристаллов и кристаллов галогенидов серебра обычно обусловлена движением ионов, а не электронов. Этот факт был установлен путем сравнения переноса заряда с переносом массы на основании измерения количества вещества, осаждающегося на электродах, находящихся в контакте с кристаллом. Проводимость, осуществляющаяся за счет движения ионов, называется *ионной проводимостью*.

Исследование ионной проводимости является важным инструментом изучения дефектов кристаллической решетки. Эксперименты на щелочно-галоидных кристаллах и кристаллах галогенидов серебра, содержащих известные добавки ионов двухвалентных металлов Cd, Ca, Sr, Ba, Mg, дают основание сделать вывод, что при не слишком высоких температурах ионная проводимость прямо пропорциональна концентрации двухвалентных примесей. Увеличение ионной проводимости в этом случае происходит не по причине высокой подвижности двухвалентных ионов примеси, так как на катоде осаждаются преимущественно одновалентные катионы исходного кристалла, а не

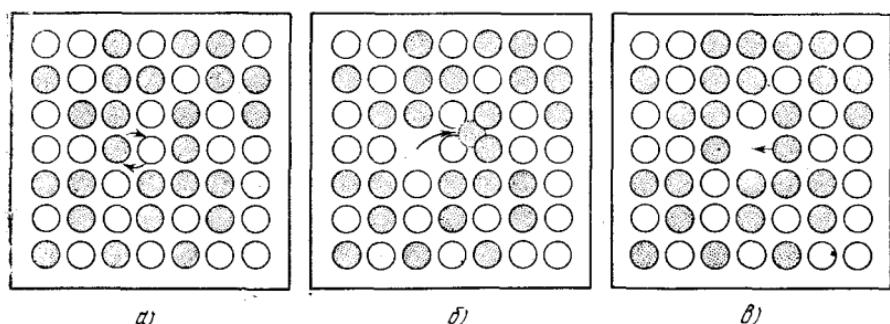


Рис. 19.6. Три основных механизма диффузии. а) Обмен местами соседних атомов в результате поворота вокруг некоторой средней точки. Одновременно могут поворачиваться более чем два атома. б) Перемещение атомов в междоузлия. в) Атомы обмениваются местами с вакансиями. (По Зейтцу.)

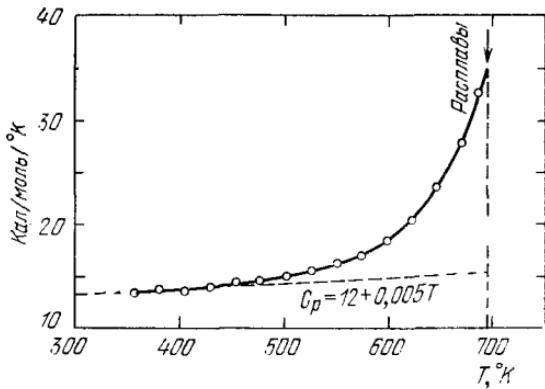


Рис. 19.7. Температурная зависимость теплоемкости кристалла AgBr при постоянном давлении, иллюстрирующая возрастание теплоемкости, обусловленное образованием дефектов [3].

двуходятные добавки. Следовательно, *увеличение ионной проводимости обусловлено вакансиями, которые образуются при введении в кристалл ионов двухвалентных металлов и ускоряют процессы диффузии* (рис. 19.6, в). Отметим, что диффузия вакансий в одном направлении эквивалентна диффузии атомов в противоположном направлении.

Когда дефекты решетки генерируются термическим путем, то энергия их образования дает дополнительный вклад в теплоемкость кристалла (см. рис. 19.7).

Брекенридж [4] указал, что связанная пара вакансий противоположного знака обладает электрическим дипольным моментом. Он изучал влияние образования пар вакансий на величину диэлектрической проницаемости и на диэлектрические потери в щелочно-галоидных кристаллах на разных частотах. Это влияние он приписывал движению пары вакансий. Время, необходимое для того, чтобы вакансия и атом скачком обменялись местами, определялось по времени диэлектрической релаксации (гл. 13), которое и измерялось. (Дипольный момент может изменяться на низких, но не на высоких частотах.) В кристаллах NaCl частота релаксации при 85°C составляла 1000 Гц.

ДИФФУЗИЯ

Если в твердом теле имеется градиент концентрации примесных атомов или вакансий, то их поток будет двигаться через твердое тело. При равновесии примеси или вакансии будут распределены равномерно. Результирующий поток J_N атомов данного сорта в твердом теле связан с градиентом концентрации N этих атомов феноменологическим соотношением, известным под названием *закона Фика*:

$$J_N = -D \operatorname{grad} N. \quad (19.6)$$

Здесь J_N — число атомов, пересекающих единичную площадку в единицу времени; постоянная пропорциональности D называется *коэффициентом диффузии* и имеет размерность $\text{см}^2/\text{сек.}$

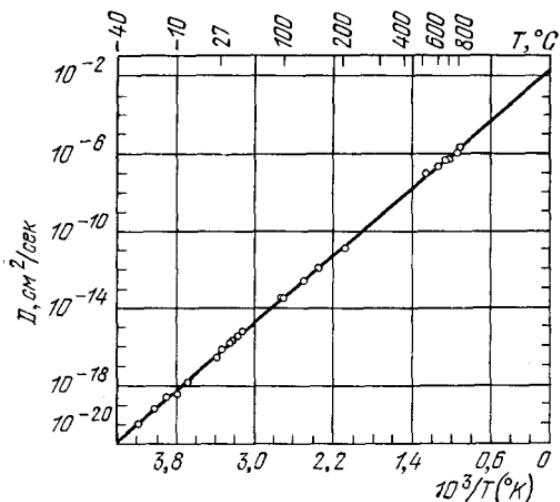


Рис. 19.8. Температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в α -железе (по Уэрту). Логарифм D пропорционален $1/T$. Аналогичные данные по диффузии азота в α -железе приводятся в работе Лорда и Бешерса [6].

Минус перед D означает, что диффузия происходит из областей с высокой концентрацией примесных атомов или вакансий.

Хотя такое определение закона диффузии часто считается исчерпывающим, следует сделать одно замечание. Термодинамическое рассмотрение диффузии показывает, что причина диффузии — это, строго говоря, наличие градиента химического потенциала, а не только градиента концентрации [5].

Коэффициент диффузии часто оказывается зависящим от температуры по закону

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T); \quad (19.7)$$

здесь E — энергия активации процесса. На рис. 19.8 показаны экспериментальные результаты по диффузии углерода в α -железе при $E = 0,87$ эВ и $D_0 = 0,020$ см²/сек.

Для того чтобы произошла диффузия, атом должен преодолеть потенциальный энергетический барьер, созданный его соседями. Рассмотрим диффузию примесных атомов по междоузельным положениям; полученные результаты будут применимы и для случая диффузии вакансий. Если высота потенциального барьера равна E , то атом будет иметь достаточную тепловую энергию для того, чтобы преодолеть барьер, лишь в какую-то часть периода, пропорциональную $\exp(-E/k_B T)$. Квантовое туннелирование через потенциальный барьер обычно существенно для самых легких ядер, так как для данной энергии длина волны де-Броиля увеличивается с уменьшением массы частицы. Если v — собственная частота колебаний атома в герцах, то для вероятности p того, что в течение секунды атом будет обладать тепловой энергией, достаточно большой для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер, приближенно можно написать:

$$p \approx v \exp(-E/k_B T). \quad (19.8)$$

За одну секунду атом v раз «ударяется» о потенциальный барьер, и вероятность того, что он преодолеет его при одном из соударений, равна $\exp(-E/k_B T)$. Величина p называется также *частотой перескоков*. Частоты v имеют значения порядка 10^{14} Гц.

Рассмотрим две параллельные плоскости примесных атомов, расположенные в междуузельных положениях. Расстояние между плоскостями равно постоянной решетки a . В одной плоскости расположено S примесных атомов, а в другой $(S + a \frac{dS}{dx})$. Результирующее число атомов, пересекающих промежуток между плоскостями в одну секунду, равно $\approx -pa \frac{dS}{dx}$. Если N — полная концентрация примесных атомов, то $S = aN$ на 1 см² плоскости. Диффузионный поток теперь можно записать следующим образом:

$$J_N \approx -pa^2 \frac{dN}{dx}. \quad (19.9)$$

Приравнивая (19.9) и (19.6) и используя выражение (19.8), получаем для D выражение в форме

$$D = va^2 \exp(-E/k_B T),$$

(19.10)

аналогичной (19.7), где $D_0 = va^2$.

Если атомы примеси заряжены, то, зная коэффициент диффузии и используя соотношение Эйнштейна $k_B T \mu = qD$, можно найти ионную подвижность μ и проводимость σ по следующим формулам:

$$\mu = (qva^2/k_B T) \exp(-E/k_B T), \quad (19.11)$$

$$\sigma = Nq\mu = (Nq^2va^2/k_B T) \exp(-E/k_B T). \quad (19.12)$$

Здесь N — концентрация ионов примеси, имеющих заряд q .

В температурной области, в которой число вакансий определяется числом двухвалентных металлических ионов, относительное количество вакансий не зависит от температуры. В этой области наклон прямой, описывающей зависимость $\ln \sigma$ от $1/k_B T$, дает нам E_+ — энергию активации, необходимую для того, чтобы вакансию положительных ионов преодолели потенциальный барьер (табл. 19.1). При комнатной температуре частота «перескоков» порядка 1 сек⁻¹ (прыжок в секунду), а при 100 °К — порядка 10^{-25} сек⁻¹. Таким образом, мы видим, что при низких температурах диффузия протекает крайне медленно.

Для относительного количества вакансий в температурной области, в которой концентрация дефектов определяется тепловой генерацией, можно записать следующее выражение:

$$f \approx \exp(-E_f/2k_B T), \quad (19.13)$$

ТАБЛИЦА 19.1

Энергии активации E_+ , необходимые для перемещения положительных ионных вакансий, и энергии образования пар вакансий E_f

Кристалл	E_+ , эВ	E_f , эВ	Авторы работ
NaCl	0,86	2,02	Eizel, Maingé
LiF	0,65	2,68	Haven
LiCl	0,41	2,12	Haven
LiBr	0,31	1,80	Haven
LiI	0,38	1,34	Haven
KCl	0,89	2,1—2,4	Wagner; Kelting, Witt
AgCl *)	0,39 (0,10)	1,4 **)	Teltow
AgBr	0,25 (0,11)	1,1 **)	Compton

*) Значения в скобках для солей серебра относятся к междоузельным ионам серебра.

**) Для дефектов по Френкелю.

где E_f — энергия образования пары вакансий, согласно теории дефектов по Шоттки и Френкелю. Здесь наклон прямой, описывающей зависимость $\ln \sigma$ от $1/k_B T$, должен быть согласно (19.11) и (19.13) равен $E_+ + E_f/2$. Из экспериментальных результатов, полученных в различных температурных областях, определяем энергию образования пары вакансий E_f и энергию активации E_+ .

Прямые измерения коэффициента диффузии можно провести методом радиоактивных индикаторов; для этого надо исследовать ход изменения некоторого исходного распределения радиоактивных ионов во времени и по объему образца. Полученные таким образом коэффициенты диффузии можно сравнить со значениями, найденными из измерений ионных проводимостей. Было установлено, что в пределах точности измерений две эти группы значений не согласуются между собой. Это, возможно, указывает на наличие какого-то механизма диффузии, не связанного с переносом заряда. К таким процессам относится, например, диффузия пар вакансий разного знака, а также диффузия таких связанных комплексов, как, например, двухвалентный ион с вакансией.

При диффузии, обусловленной перемещением вакансии, должно существовать небольшое различие между коэффициентом диффузии, измеренным с помощью радиоактивных атомов, и коэффициентом, вычисленным из измерений ионной проводимости. Джонсон [7] специально исследовал это различие¹⁾.

¹⁾ Коэффициент диффузии для радиоактивных атомов меньше, чем для вакансий. Предположим, что радиоактивный атом перепрыгнул вперед и обменялся местами с вакансией. Теперь радиоактивный атом уже не случайным образом расположен относительно вакансии, которая находится прямо позади атома. Имеется, следовательно, вероятность того, что радиоактивный атом перепрыгнет назад и займет вакантный узел.

Металлы. Самодиффузия в одноатомных металлах осуществляется обычно путем перемещения вакансий. *Самодиффузия* — это диффузия атомов исходного металла, а не атомов примесей. Согласно вычислениям Хантингтона энергия активации, необходимая для осуществления процесса самодиффузии в меди, лежит в интервале от 2,4 до 2,7 эВ для диффузии по вакансиям¹⁾ и от 5,1 до 6,4 эВ для диффузии по междоузлиям. Наблюдаемые значения составляют 1,7—2,1 эВ.

Энергии активации, необходимые для осуществления процесса самодиффузии в Li и Na, можно определить из измерения температурной зависимости ширины линии ядерного резонанса. Как уже отмечалось в гл. 17, резонансная линия сужается, когда частота «перескоков» атома между узлами становится больше, чем частота, соответствующая статической ширине линии. Таким путем в работе Холкомба и Норберга [9] была получена для Li величина 0,57 эВ, а для Na — величина 0,45 эВ. Измерения самодиффузии дали для Na также 0,45 эВ.

ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ

Чистые щелочно-галоидные кристаллы прозрачны в видимой области спектра. Окраска кристалла может быть вызвана несколькими способами:

- а) введением химических примесей;
- б) введением избыточного по сравнению со стехиометрическим составом количества ионов металла (можно нагреть кристалл в парах щелочного металла и затем быстро его охладить, — кристалл NaCl, нагреваемый в парах Na, становится желтым; кристалл KCl, нагреваемый в парах K, становится красным);
- в) облучением рентгеновскими и γ -лучами, бомбардировкой нейtronами и электронами;
- г) электролизом.

Центром окраски называется дефект кристаллической решетки, который поглощает видимый свет. Обычная вакансия не приводит к окрашиванию щелочно-галоидного кристалла, хотя и влияет на поглощение в ультрафиолетовой области спектра.

F-центры. Простейшим центром окраски является F-центр. Название этого центра происходит от немецкого слова Farbe — цвет. Обычно F-центры создают нагреванием кристалла в избыточных парах щелочного металла или путем облучения рентгеновскими лучами. Основные полосы поглощения (F-полосы), связанные с F-центрами, показаны для некоторых щелочно-галоидных кристаллов на рис. 19.9, а соответствующие энергии

¹⁾ Образование вакансий в меди было установлено в работе Ломера [8].

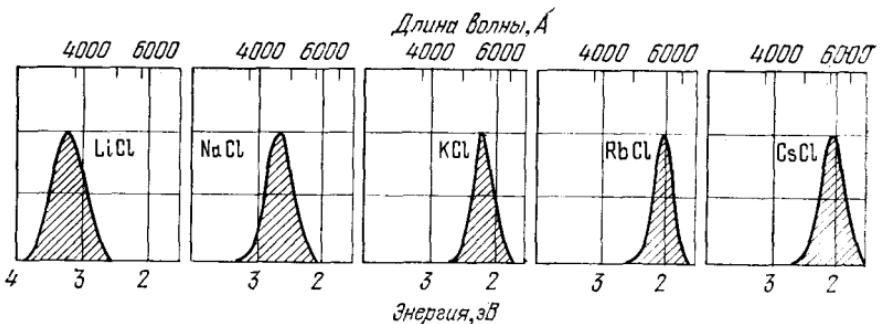


Рис. 19.9. Полосы поглощения некоторых щелочно-галоидных кристаллов, обусловленные F -центрами (оптическое поглощение как функция длины волн).

поглощения приведены в табл. 19.2. Свойства F -центров были предметом детальных экспериментальных исследований, причем первоначально их исследовал Поль.

ТАБЛИЦА 19.2

Экспериментальные данные об энергии поглощения F -центров (в эВ)

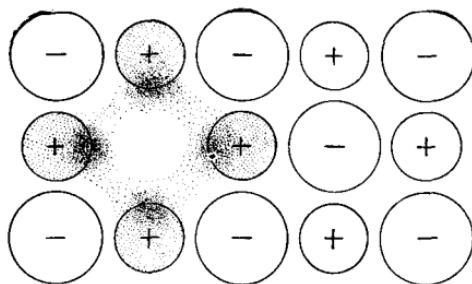
LiCl	3,1	CsCl	2,0	RbBr	1,8
NaCl	2,7	LiBr	2,7	LiF	5,0
KCl	2,2	NaBr	2,3	NaF	3,6
RbCl	2,0	KBr	2,0	KF	2,7

Как уже рассматривалось в гл. 17, с помощью электронного спинового резонанса было установлено, что F -центр представляет собой образование, состоящее из электрона и удерживающей его анионной вакансии (рис. 19.10). Эта модель F -центра была предложена де-Буром. При добавлении в щелочно-галоидный кристалл избытка атомов щелочного металла в кристалле возникает соответствующее число анионных вакансий. Валентный электрон атома щелочного металла не связан с атомом; он перемещается по кристаллу и захватывается анионной вакансией. (Анионная вакансия в идеальной периодической решетке ведет себя подобно изолированному положительному заряду¹⁾: она притягивает и связывает электрон.) Описанная модель F -центра подкрепляется следующими экспериментальными фактами:

а) Полосы поглощения, обусловленные наличием F -центров, характерны для кристаллов и не зависят от того, пары какого щелочного металла используются для образования F -центров; например, F -полоса кристалла хлористого калия одна и та же, нагревался ли кристалл в парах калия или натрия. (Назначе-

¹⁾ Мы можем смоделировать электростатический эффект вакансии отрицательного иона добавлением положительного заряда q к нормальному заряду $-q$ в узле, занятом отрицательным ионом.

Рис. 19.10. Схема модели *F*-центра. *F*-центр представляет собой образование, состоящее из анионной вакансии, захватившей избыточный электрон, который поставляется вакансии одним из ионов металла, главным образом из ближайшего окружения вакансии.



ние паров щелочного металла состоит в образовании *F*-центров в исходном кристалле.)

б) Химический анализ показывает, что кристаллы, окрашенные путем нагревания в парах щелочного металла, содержат избыточное по сравнению со стехиометрическим составом количество атомов щелочного металла, обычно порядка $10^{16} — 10^{19}$ атомов на 1 см³, причем установлено, что полное спектральное поглощение в *F*-полосе количественно соответствует ожидаемому теоретическому значению, получаемому именно для того избыточного количества щелочного металла, которое дает химический анализ.

в) Окрашенные кристаллы обычно имеют меньшую плотность, чем неокрашенные. Это согласуется с описанной ранее простой картиной, так как введение вакансий должно снижать плотность кристалла.

Другие типы центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах. В щелочно-галоидных кристаллах *F*-центр является простейшим из целого ряда других типов центров, для которых, как и для *F*-центра, характерно объединение вакантных узлов с захваченными ими электронами. Оптическое поглощение *F*-центра обусловлено электрическим дипольным переходом этого центра в предельное возбужденное состояние [10].

Другому центру, *F_A*-центру, в отличие от *F*-центра, соответствуют две полосы поглощения. *F_A*-центр отличается от *F*-центра тем, что один из шести ближайших соседей *F*-центра заменяется ионом другого [11] щелочного металла (рис. 19.11).

Несколько *F*-центров образуют комплексные, захватывающие электрон центры (рис. 19.12 и 19.13). Два соседних *F*-центра образуют *M*-центр; три *F*-центра образуют *R*-центр. Эти и другие центры отличаются друг от друга обычно своими оптическими свойствами.

Дырки также могут захватываться вакансиями и образовывать центры окраски. Дырочные центры несколько отличаются от электронных центров: ион галогена, после того как дырка будет захвачена, имеет электронную конфигурацию p^5 , а ион щелочного металла после захвата электрона — конфигурацию p^6s . Химически эти две конфигурации различны. Антиморфным

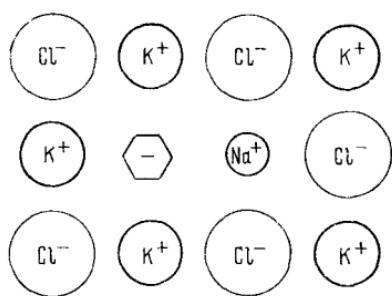


Рис. 19.11. Схема модели F_A -центра в кристалле KCl . Один из шести ионов K^+ , окружающих F -центр, заменен ионом другого щелочного металла, в данном случае Na^+ . Шестиугольник означает здесь анионную вакансию, захватившую электрон.

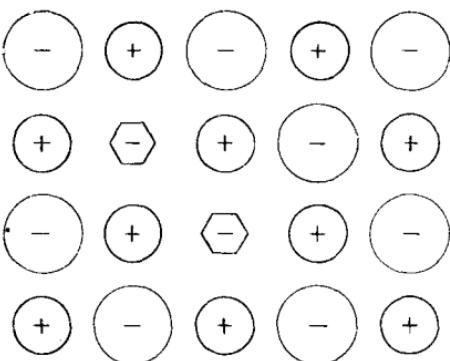


Рис. 19.12. Схема модели M -центра. Два соседних F -центра образуют M -центр.

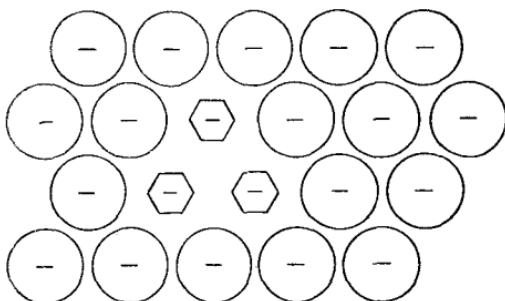
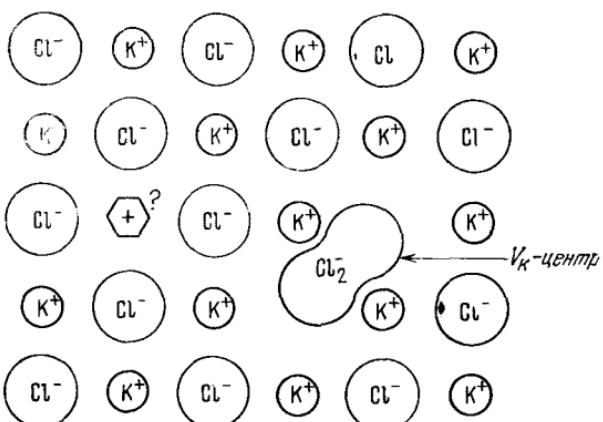


Рис. 19.13. Схема модели R -центра. R -центр состоит из трех F -центров, т. е. представляет собой группу из трех отрицательных ионных вакансий, расположенных в плоскости (111) структуры типа NaCl , и трех электронов, связанных с этой группой. (Плоскость (111), содержащая R -центр, заключена между плоскостями, состоящими из положительных ионов.)



из положительной ионной вакансией, захватившей дырку. Такой центр является антиморфным F -центру. Дырки скорее будут захвачены V_K -центром, чем анти- F -центром.

Рис. 19.14. Схема модели V_K -центра. V_K -центр образуется парой отрицательных ионов, захватившей дырку, и напоминает, в устойчивом состоянии, отрицательный ион молекулы галогена. В кристалле KCl V_K -центр подобен иону Cl_2^- . V_K -центр не содержит вакансий или избыточных атомов. Центр, изображенный шестиугольником, либо вообще не существует, либо крайне нестабилен. Он состоит

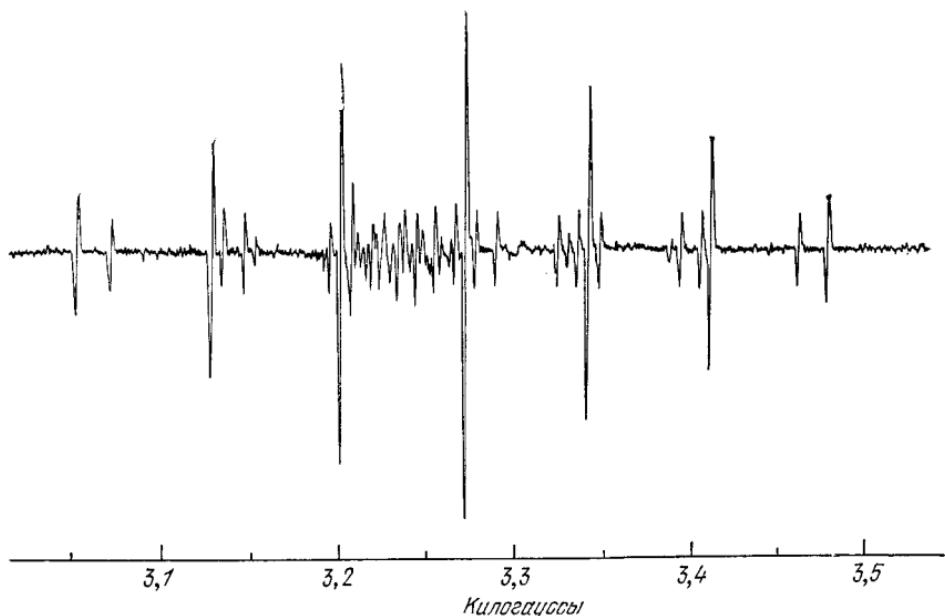


Рис. 19.15. Экспериментальные результаты по электронному спиновому резонансу, обусловленному наличием V_K -центров в KCl [13]. Семь основных линий, определяющих сверхтонкую структуру спектра, вызваны взаимодействием электронов с магнитными моментами двух ядер Cl^{35} в молекуле Cl_2^- . Спин каждого ядра равен $3/2$; всего имеется семь возможных ориентаций спинов двух ядер. Спектр детально анализируется в разделе 7.4 книги Сликтера [17].

F -центр является центр, состоящий из дырки, захваченной катионной вакансией, но такие центры не наблюдались экспериментально.

Наиболее известным дырочным центром является V_K -центр (рис. 19.14). Считается, что в идеальном щелочно-галоидном кристалле дырка может быть захвачена любым ионом галогена и таким образом образуется V_K -центр. Из экспериментов по электронному спиновому резонансу¹⁾ было установлено, что структура V_K -центра напоминает отрицательный ион молекулы галогена: в кристалле хлористого калия V_K -центр подобен иону Cl_2^- . Результаты эксперимента показаны на рис. 19.15.

СПЛАВЫ

Зонная теория твердых тел, развитая в гл. 9 и 10, основываясь на предположении, что структура кристалла является периодической относительно переноса примитивной решетки. Как

¹⁾ См. работы Кенцига [12], Кастиера и Кенцига [13], Коэна [14]. Механизмом, ответственным за захват, является эффект Яна — Теллера (см. Приложение M). Расчеты, касающиеся природы V_K -центра, были выполнены в работе Дэза и др. [15], Дейли и Михера [16].

изменяется зонная структура, если периодичность кристалла нарушается и кристалл содержит примеси, атомы которых произвольным образом занимают узлы кристаллической решетки, или если кристалл является сплавом двух элементов? Решетка уже не обладает идеальной трансляционной симметрией. Может ли быть, что такие понятия зонной теории, как поверхность Ферми и запрещенные энергетические зоны, больше не пригодны? Будут ли изоляторы становиться проводниками?

Теоретически показано¹⁾ и экспериментально подтверждено, что последствия нарушения трансляционной симметрии намного слабее, чем это можно ожидать на первый взгляд. Если атомы примеси принадлежат тому же столбцу периодической таблицы, что и атомы исходного кристалла, то происходит их замещение. В этом случае воздействия особенно малы потому, что среднее число валентных электронов остается постоянным.

Одним из критериев влияния сплавления является остаточное сопротивление. Растворение в серебре меди в количестве 1 ат.% увеличивает остаточное электрическое сопротивление на 0,07 мкОм·см, что соответствует поперечному сечению рассеяния, составляющему приблизительно 0,03 площади сечения примесного атома. Аналогично, подвижность электронов в сплавах Si—Ge намного выше, чем можно было ожидать из того простого геометрического соображения, что атом германия, имеющий 32 электрона, сильно отличается от атома кремния, имеющего 14 электронов, и поэтому атом Si в кристалле Ge или атом Ge в кристалле Si должны действовать как эффективные рассеивающие центры для носителей заряда. Эти примеры показывают, что эффективная рассеивающая способность примеси может быть очень мала.

Не имеется никаких экспериментальных свидетельств того, что собственная ширина запрещенной зоны уменьшается из-за каких-либо случайных эффектов, связанных с процессом сплавления. Например, кристаллы кремния и германия образуют твердые растворы в пределах всей области изменения состава, причем энергии, соответствующие границам зон в сплавах, изменяются с составом непрерывно (рис. 19.16). Надо полагать, однако, что функция плотности состояний на границах зон при образовании сплава несколько «размазывается».

¹⁾ Эти вопросы могут рассматриваться, используя метод ортогонализированных плоских волн и эффективных потенциалов, который описан в гл. 10. Низкая концентрация примесных атомов не может сильно повлиять на фурье-компоненты U_G потенциала $U(r)$, который определяет ширину запрещенных зон и поведение энергетических поверхностей вблизи запрещенной зоны: примесь будет давать фурье-компоненты $U(r)$ при волновых векторах, которые не являются обратными векторами решетки, но такие компоненты никогда не будут велики, если примесные атомы располагаются хаотично. Поэтому непорядоченные сплавы дают на рентгенограмме четкие дифракционные линии. См. также литературу к гл. 11.

Атомный % Si

Давление, кг/см²

40700

20350 61000

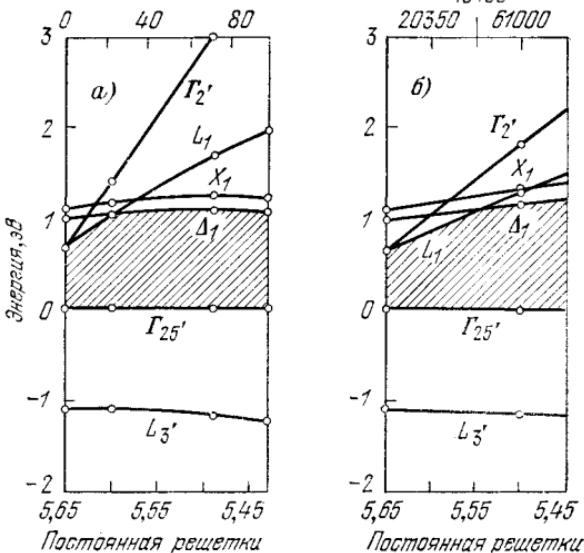


Рис. 19.16. а) Рассчитанное изменение границ главных энергетических зон в сплавах Ge—Si в зависимости от концентрации кремния. Точка Γ_{25}' в k -пространстве является границей валентной зоны как в германии, так и в кремнии; L_1 — граница зоны проводимости в Ge (ср. с рис. 11.15). Расчеты приведены в работе Бассани и Браста [18]; там же дана обширная библиография экспериментальных работ. б) Рассчитанное изменение границ главных энергетических зон в зависимости от давления для чистого германия. Качественно изменения границ главных энергетических зон в случаях а и б схожи. Это видно из сравнения значений энергий в этих двух случаях при одном и том же значении постоянной решетки.

Рассмотрим сейчас твердые растворы типа замещения, когда в данный металл B добавляется другой металл A с иной валентностью. Предположим, что атомы металла A распределяются по узлам решетки B случайным образом. Особые эффекты, возникающие в том случае, когда атомы A располагаются в решетке не случайно, а в некотором правильном порядке, будут рассмотрены в конце настоящей главы в разделе, посвященном процессам упорядочения.

Юм-Розери установил ряд общих закономерностей, которым подчиняются известные твердые растворы. Одна из этих закономерностей касается соотношения атомных диаметров компонентов твердого раствора. Образование твердых растворов затруднено, если атомные диаметры¹⁾ металлов A и B отличаются более чем на 15 %. Размеры атомов Cu (2,55 Å) и Zn (2,66 Å) благоприятствуют образованию системы твердых растворов Cu—Zn; установлено, что цинк растворяется в меди, образуя твердый раствор с гранецентрированной кубической структурой вплоть до концентрации 38 ат. % Zn. Размерный фактор в системе Cu—Cd не благоприятствует образованию твердых растворов, поскольку атомный диаметр Cu равен 2,55 Å, а у Cd он равен 2,97 Å; в результате растворимость кадмия в меди ограничена:

¹⁾ Атомный диаметр выбирается как наименьшее расстояние между атомами в кристаллической структуре элемента (табл. 1.5).

только 1,7 ат.% Cd. Отношение атомных диаметров Zn и Cu равно 1,04, а Cd и Cu соответственно 1,165.

Однако даже при благоприятном размерном факторе твердые растворы могут не образоваться, если элементы A и B проявляют сильную тенденцию к образованию устойчивых интерметаллических соединений в определенных химических пропорциях. Тогда, если металл A имеет большую электроотрицательность, а металл B имеет большую электроположительность, то образующиеся интерметаллические соединения AB и A_2B будут, вероятно, выпадать из раствора. Система As—Cu имеет благоприятный размерный фактор (отношение атомных диаметров равно 1,02), однако растворимость As в Cu достигает лишь 6%. Для раствора Sb в Mg размерный фактор также благоприятен (отношение атомных диаметров равно 1,09), но растворимость Sb в Mg очень мала.

Рассмотрим далее некоторые вопросы, касающиеся электронной структуры сплавов. При этом мы будем пользоваться понятием среднего числа¹⁾ электронов проводимости на 1 атом, обозначая это число через n . Например, в случае сплавов 50% Cu — 50% Zn величина $n = 1,50$; в сплаве 50% Cu — 50% Al имеем $n = 2,00$. Целый ряд важных явлений в сплавах элементов различной валентности обусловлен именно изменением средней концентрации электронов [19]. Юм-Розери первым обратил внимание на важность величины средней концентрации электронов, как характеристики, определяющей структурные изменения в некоторых сплавах.

На рис. 19.17 показана фазовая диаграмма системы Cu—Zn²⁾. Гранецентрированная кубическая структура чистой меди (α -фаза, $n = 1$) сохраняется при добавлении цинка ($n = 2$) до тех пор, пока величина средней концентрации электронов не достигнет значения 1,38. Минимальная концентрация электронов, при которой возникает объемноцентрированная кубическая структура (β -фаза), равна 1,48; γ -фаза существует в интервале концентраций между 1,58 и 1,66, и, наконец, ϵ -фаза (гексагональная с плотной упаковкой) появляется при $n = 1,75$.

Для систем сплавов, промежуточные фазы которых имеют структуры, соответствующие надежно определенным значениям средней концентрации электронов на атом (например, β -фаза сплава Cu—Zn), пользуются термином *электронные соединения*. Это соответствие между эмпирически найденными значениями n и типом фазы сплава, известное под названием *правил Юм-Ро-*

¹⁾ Это число часто называется *концентрацией электронов*.

²⁾ Рассматриваемые фазы обозначаются обычно металлургами греческими буквами: в системе Cu—Zn α — гранецентрированная кубическая структура, β — объемноцентрированная кубическая структура, γ — сложная кубическая ячейка, состоящая из 52 атомов, ϵ и η — гексагональные структуры с плотной упаковкой, значительно отличающиеся отношением c/a . Значение буквы зависит от системы сплавов.

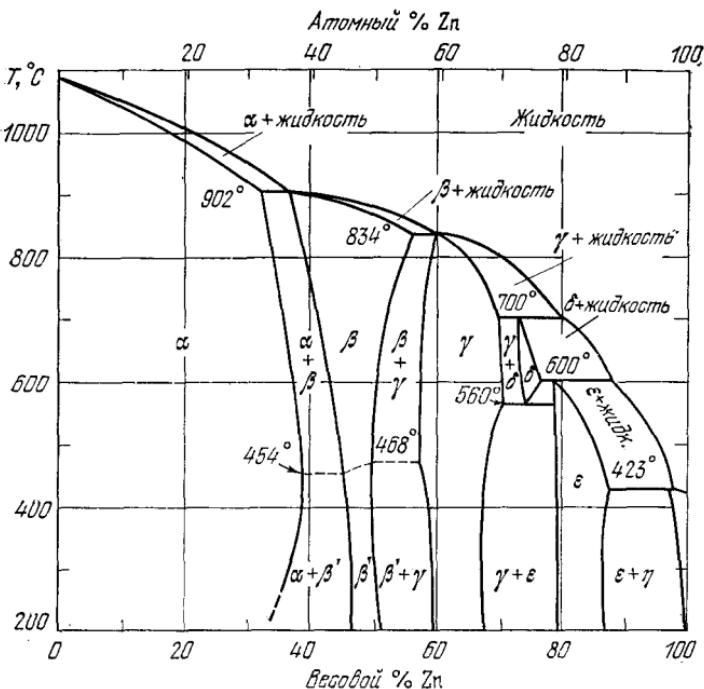


Рис. 19.17. Равновесная фазовая диаграмма сплава Cu — Zn. α -фаза имеет гранецентрированную кубическую структуру; β - и β' -фазы — объемноцентрированную кубическую структуру; γ -фаза — сложную кубическую структуру с плотной упаковкой, но отношение c/a для ϵ -фазы равно приблизительно 1,56, а для η -фазы (чистый цинк) 1,86. Упорядоченная объемноцентрированная кубическая структура β' -фазы состоит как бы из двух простых кубических подрешеток, вставленных одна в другую. Как мы полагаем, одна из подрешеток состоит в основном из атомов Cu, а другая — из атомов Zn. β -фаза представляет разупорядоченную объемноцентрированную кубическую решетку: любой узел этой решетки с равной вероятностью может занимать либо атом Zn, либо атом Cu, почти вне зависимости от того, какие атомы являются соседними.

зера, состоит конкретно в том, что значению 1,50 отвечает β -фаза, значению 1,62 — γ -фаза и значению 1,75 — ϵ -фаза. Характерные экспериментальные данные для таких электронных соединений приведены в табл. 19.3 (при вычислениях использованы обычные приписываемые указанным металлам значения химической валентности: 1 для Cu и Ag; 2 для Zn и Cd; 3 для Al и Ga; 4 для Si, Ge и Sn).

Правила Юм-Розери можно просто объяснить на основе зонной теории, пользуясь приближением почти свободных электронов. Наблюдаемая граница гранецентрированной кубической структуры (α -фазы) соответствует средней концентрации электронов, весьма близкой к 1,36, при которой вписанная сфера Ферми касается изнутри граничных поверхностей зоны Бриллюэна в случае гранецентрированной кубической решетки.

ТАБЛИЦА 19.3

Средняя концентрация электронов (на атом) в электронных соединениях

Сплав	Граница для α -фазы	Граница для β -фазы	Граница для γ -фазы	Граница для ϵ -фазы
Cu — Zn	1,38	1,48	1,58—1,66	1,78—1,87
Cu — Al	1,41	1,48	1,63—1,77	
Cu — Ga	1,41			
Cu — Si	1,42	1,49		
Cu — Ge	1,36			
Cu — Sn	1,27	1,49	1,60—1,63	1,73—1,75
Ag — Zn	1,38		1,58—1,63	1,67—1,90
Ag — Cd	1,42	1,50	1,59—1,63	1,65—1,82
Ag — Al	1,41			1,55—1,80

Наблюдаемые значения средней концентрации электронов в β -фазе (объемноцентрированная кубическая структура) близки к значению $n = 1,48$, при котором сфера Ферми касается изнутри граничных поверхностей зоны Бриллюэна, соответствующей объемноцентрированной кубической решетке. В случае γ -фазы сфера Ферми касается границ зоны при средней концентрации электронов $n = 1,54$. Касание в случае ϵ -фазы (гексагональная структура с плотной упаковкой) имеет место при $n = 1,69$, если отношение c/a имеет величину, соответствующую идеальной решетке.

Чем же можно объяснить существование тесной связи между средней концентрацией электронов, при которой появляется новая фаза, и средней концентрацией электронов, при которой поверхность Ферми касается граничных поверхностей зоны Бриллюэна? Наиболее общее объяснение этой связи состоит в том, что добавление электронов на уже заполненные уровни вблизи границ зоны энергетически невыгодно. Дополнительные электроны могут размещаться только на тех уровнях, которые расположены выше энергетической щели, характеризующей границу зоны, или же на уровнях с высокой энергией вблизи углов более низкой зоны. При этих условиях часто оказывается, что энергетически наиболее выгодным является изменение самой структуры кристалла, причем конечная структура будет одной из тех, для которых в соответствующей зоне Бриллюэна помещается большая поверхность Ферми. Тогда последовательность чередования фаз α , β , γ , ϵ имеет вполне правдоподобное объяснение (H. Jones).

Переход гранецентрированной кубической структуры в объемноцентрированную кубическую иллюстрируется рисунком 19.18, где приведена энергетическая зависимость числа состояний на единичный энергетический интервал для гранецентрированной и объемноцентрированной кубических структур. Из графика видно, что при возрастании числа электронов наивысшая

Рис. 19.18. Число состояний на единичный энергетический интервал как функция энергии для первой зоны Бриллюэна гранецентрированной и объемноцентрированной кубических решеток.

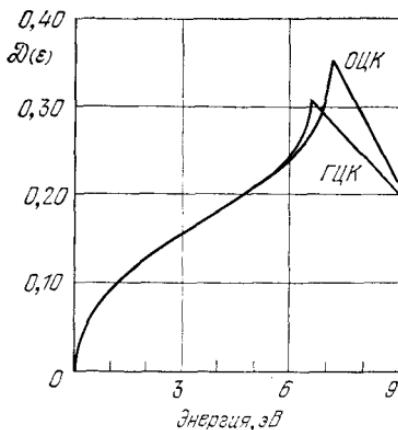


Рис. 19.19. Намагниченность насыщения (среднее число магнетонов Бора на атом) системы сплавов Ni—Cu как функция содержания Cu.

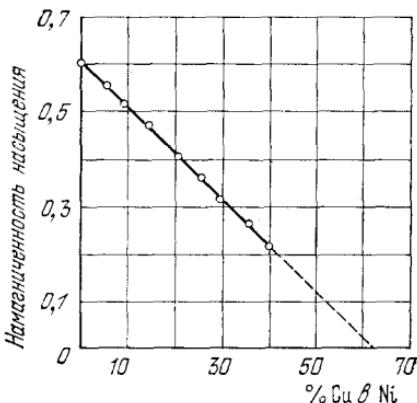
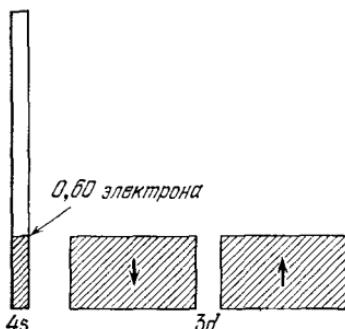


Рис. 19.20. Схема заполнения энергетических зон в сплаве 60% Cu — 40% Ni. Избыток электронов, создаваемый медью в количестве 0,6 (на атом), заполняет $3d$ -зону целиком и немножко увеличивает число электронов в s -зоне по сравнению со случаем чистого Ni (рис. 16.7, б).



точка достигается в случае объемноцентрированной кубической структуры, которой, таким образом, легче разместить добавочные электроны в зоне Бриллюэна, чем гранецентрированной кубической структуре. График начертен для меди.

Рассмотрим связь s - и d -зон в чистом никеле при 0°K , пользуясь рис. 16.7, б. В том, как мы распределили электроны по подзонам в схеме рис. 16.7, б, имеется некоторый произвол, так как мы можем перенести электроны из обеих d -подзон в s -зону при условии, что мы берем из одной подзоны на 0,54 электрона больше, чем из другой. Доказательством того, что наша конкретная схема может отвечать реальным условиям, может служить экспериментальная зависимость, приведенная на рис. 19.19, которая показывает, как изменяется число магнетонов Бора при добавлении Cu в Ni. Каждый атом Cu приносит в систему один дополнительный электрон, так как атомный номер Cu на единицу больше атомного номера Ni. Плотность состояний в d -зоне можно считать примерно в 10 раз большей, чем в s -зоне, поэтому по крайней мере 90% избыточных электронов попадает в d -зону и менее 10% в s -зону. Наблюдаемое число магнетонов Бора согласно рис. 19.19 должно обращаться в нуль примерно при 60 ат.% Cu.

При указанной концентрации мы добавили примерно 0,54 электрона на атом в d -зону и 0,06 электрона в s -зону. Но 0,54 электрона, добавленные в d -зону, согласно схеме рис. 16.7, б как раз заполнят обе d -подзоны и дадут нулевую намагниченность, в блестящем согласии с экспериментом. Распределение электронов в сплаве 60% Cu — 40% Ni показано на рис. 19.20. Уменьшение числа магнетонов Бора по сравнению с их числом в чистом никеле должно быть линейной функцией содержания меди в согласии с экспериментальными данными, приведенными на рис. 19.19.

Для простоты на приведенных выше схемах плотность состояний изображена как однородная функция энергии. В действительности же плотность состояний может быть далеко не однородной. Это иллюстрируется расчетами, выполненными для меди (рис. 19.21). d -зона характеризуется большой плотностью состояний. Плотность состояний у поверхности Ферми дает качественное указание на увеличение электронной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости Паули переходных металлов по сравнению с одновалентными.

Магнитные сплавы и эффект Кондо. В разбавленных твердых растворах ионов магнитных элементов в немагнитном металлическом кристалле (например, раствор ионов Mp в Cu) существование обменного взаимодействия между этими ионами и электронами проводимости кристалла имеет важные следствия. Свободный электронный газ в окрестности магнитного иона намагничивается, и зависимость намагниченности от расстояния:

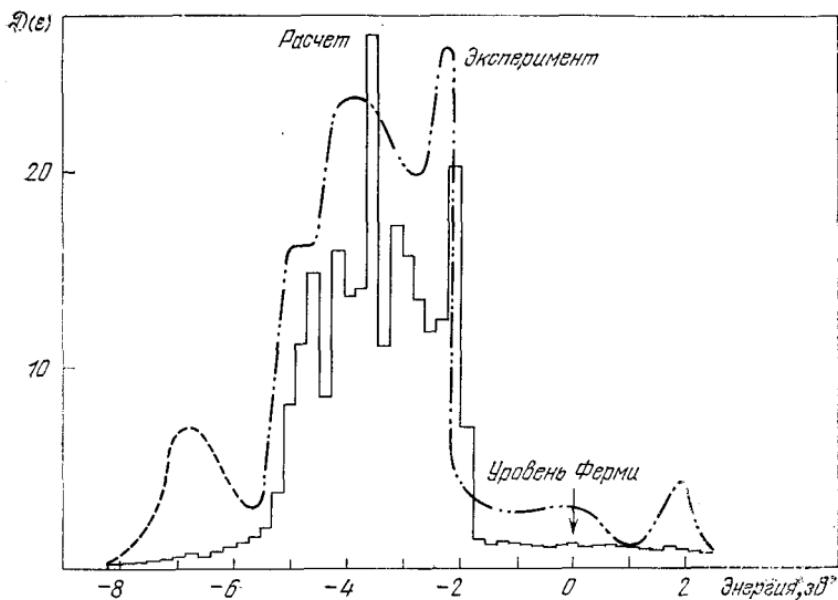


Рис. 19.21. Функция плотности состояний $\mathcal{D}(e)$ в зонах $3d$ и $4s$ в меди. Расчетные данные взяты из неопубликованной работы Фонга и Коэна, экспериментальные — из работы Спайсера, опубликованной в [20].

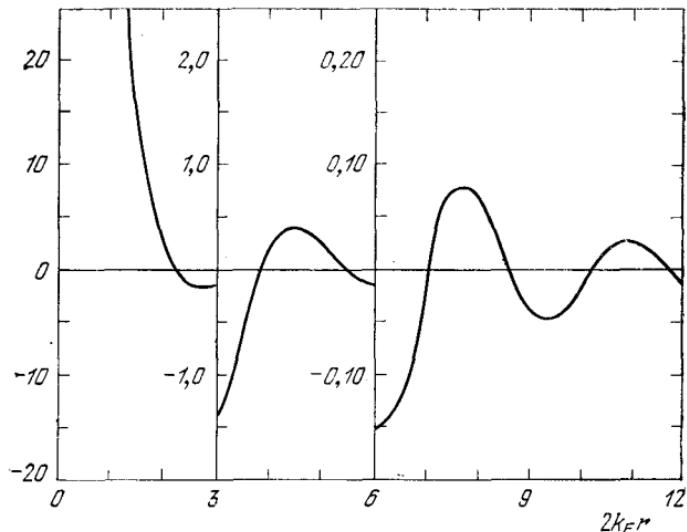


Рис. 19.22. Характер изменения намагниченности свободного электронного газа в окрестности точечного магнитного момента, расположенного в точке $r = 0$, в соответствии с теорией RKKY. По горизонтальной оси отложены значения $2k_Fr$, где k_F — радиус сферы Ферми. (De Gennes.)

имеет вид, показанный на рис. 19.22. Эта намагниченность вызывается непрямым обменным взаимодействием¹⁾ между двумя магнитными ионами, поскольку второй ион реагирует на намагниченность, созданную первым ионом. Взаимодействие, известное как взаимодействие RKKY (по начальным буквам фамилий Riederman — Kittel — Kubo — Yosida), играет роль в упорядоченности спиновых магнитных моментов в редкоземельных металлах, где электронные $4f$ -подоболочки (с нескомпенсированными спинами) двух соседних атомов взаимодействуют друг с другом за счет намагничивания свободного электронного газа.

Важнейшим следствием взаимодействия магнитного иона с электронами проводимости является так называемый эффект Кондо, который заключается в существовании при низких температурах минимума на кривой температурной зависимости удельного сопротивления магнитных сплавов с малой концентрацией магнитных ионов. Этот минимум наблюдался в сплавах Cu, Ag, Au, Mg, Zn с примесями Cr, Mn, Fe, Mo, Re и Os (в кристалле могут присутствовать и другие примеси). Происхождение минимума связывается с обязательным наличием локальных магнитных моментов атомов примеси. Кондо показал, что аномально высокая рассеивающая способность магнитных ионов при низких температурах является особым следствием динамической природы рассеяния и того обстоятельства, что поверхность Ферми имеет при низких температурах четко очерченные границы. Температурная область, в которой эффект Кондо существует, показана на рис. 19.23. Сколько-нибудь несложного физического объяснения этого эффекта пока не существует, однако первая работа [25] по этому вопросу вполне доступна для понимания.

Основным результатом рассмотренного явления является то, что обусловленный спиновым взаимодействием вклад в удельное сопротивление равен

$$\rho_{\text{spin}} = c \rho_M \left(1 + \frac{3zJ}{\epsilon_F} \ln T \right), \quad (19.14)$$

где J — обменная энергия, z — число ближайших соседей, c — концентрация магнитной примеси и ρ_M — мера интенсивности обменного рассеяния. Мы видим, что если $J < 0$, то ρ_{spin} возрастает с уменьшением температуры. Если удельное сопротивление, обусловленное тепловыми колебаниями решетки, изменяется с температурой пропорционально T^5 в рассматриваемой низкотемпературной области, то выражение для полного удельного сопротивления имеет следующий вид:

$$\rho = aT^5 + c\rho_0 - c\rho_1 \ln T. \quad (19.15)$$

¹⁾ Обзор по вопросу непрямых обменных взаимодействий в металлах дан Киттелем в [21]; обзор по эффекту Кондо дан в работах Кондо [22] и Хигера [23].

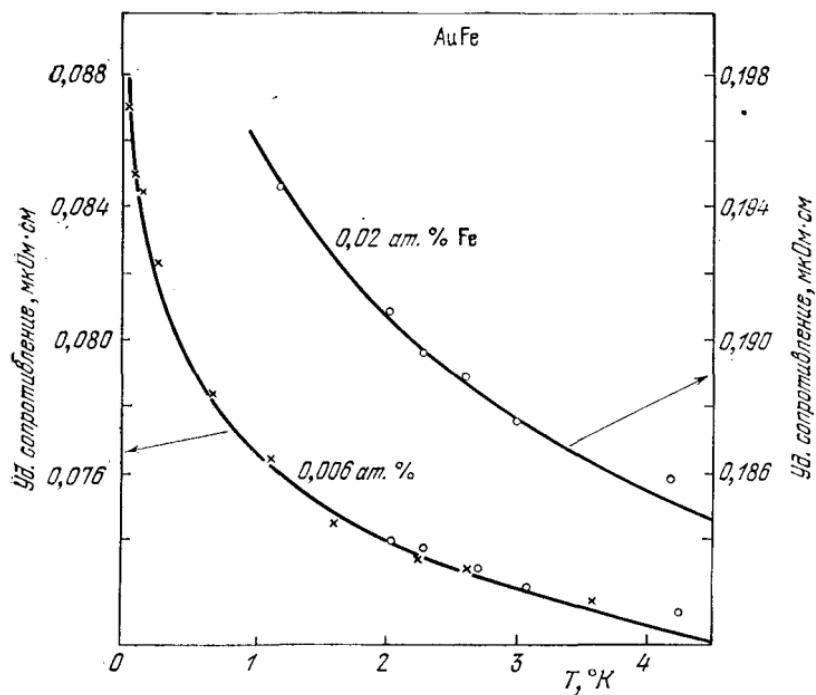


Рис. 19.23. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов для случая увеличения электрического удельного сопротивления при низких температурах в сплавах Au — Fe с очень малой концентрацией Fe. Минимум на кривой удельного сопротивления лежит справа от показанного на рисунке участка кривой, в области, где удельное сопротивление увеличивается при более высоких температурах из-за рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки. Экспериментальные результаты взяты из работы Макдональда и др. [24], теоретические данные — из работы Кондо [25].

Минимум для ρ находим из условия

$$\frac{d\rho}{dT} = 5aT^4 - \frac{c\rho_1}{T} = 0, \quad (19.16)$$

откуда

$$T_{\min} = (c\rho_1/5a)^{1/5}. \quad (19.17)$$

Таким образом, температура, при которой на температурной кривой удельного сопротивления наблюдается минимум, пропорциональна $c^{1/5}$, где c — концентрация магнитной примеси, что согласуется с экспериментальными результатами.

ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ

Горизонтальная пунктирная линия в области β -фазы на фазовой диаграмме системы Cu-Zn (рис. 19.17) указывает температуру перехода между упорядоченным и неупорядоченным

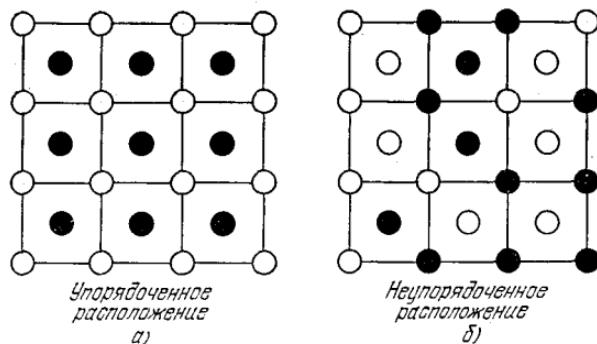


Рис. 19.24. Упорядоченное (а) и неупорядоченное (б) расположение ионов A и B в сплаве AB .

составлениями сплава. Рассмотрим бинарный сплав AB , состоящий из атомов металлов A и B в одинаковом количестве. Сплав называется *упорядоченным*, если атомы A и B распределены по узлам решетки в определенном порядке по отношению друг к другу, как показано на рис. 19.24, а. Сплав называется *неупорядоченным*, если атомы A и B распределены по узлам случайному образом, как показано на рис. 19.24, б. Многие свойства сплавов чувствительны к степени порядка.

Обычно упорядоченным расположением атомов сплава AB с объемноцентрированной кубической структурой называют такое, при котором каждый атом, скажем B , имеет своими ближайшими соседями только атомы A , и наоборот. Такое расположение имеет место, когда доминирующим видом взаимодействия между атомами является притяжение между атомами A и B . (Если доминирующим видом взаимодействия является отталкивание между атомами A и B , то образуется двухфазная система, составляющие которой имеют разный химический состав.)

Полное упорядочение сплава достигается лишь при абсолютном нуле. По мере повышения температуры степень упорядочения сплава уменьшается вплоть до температуры превращения, выше которой устанавливается полностью разупорядоченное состояние. Температурой превращения называют температуру, при которой исчезает *дальний порядок*, т. е. порядок на расстояниях, во много раз превышающих межатомное, но при этом *близкий порядок*, т. е. корреляция в положениях ближайших соседей, может сохраняться и выше температуры перехода. Качественное графическое представление зависимости равновесной степени порядка от температуры для сплавов AB и AB_3 дано на рис. 19.25. Об экспериментальном исследовании степени порядка см. ниже.

Если сплав быстро охладить (закалить) от высоких температур до температуры перехода, то может возникнуть метаста-

бильное состояние, в котором структура сохранила «замороженой» неравновесную разупорядоченность. Упорядоченная структура в образце может быть сделана разупорядоченной при данной температуре в результате облучения тяжелыми частицами (например, протонами, нейтронами).

Степень порядка можно экспериментально исследовать с помощью рентгеновских лучей. Разупорядоченная структура, показанная на рис. 19.24, б, будет давать дифракционные линии в тех же местах, что и в том случае, когда все узлы решетки заняты атомами одного типа, так как эффективная рассеивающая способность для каждой из плоскостей равна средней рассеивающей способности атомов *A* и *B*. Упорядоченная структура, показанная на рис. 19.24, а, дает дополнительные дифракционные линии, которые не наблюдаются в случае разупорядоченной структуры. Эти дополнительные линии называются *линиями сверхструктуры*.

Упорядоченный сплав Cu—Zn имеет структуру типа CsCl (рис. 1.26). Пространственной решеткой является простая кубическая решетка с базисом: один атом Cu в позиции 000 и один

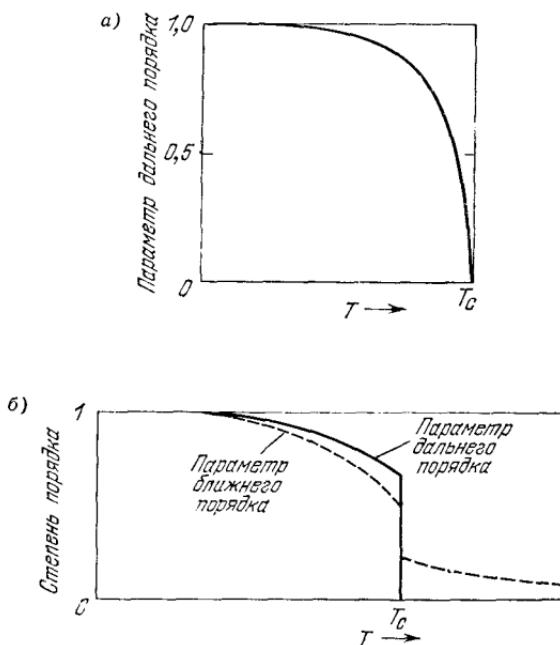


Рис. 19.25. а) Температурная зависимость параметра дальнего порядка для сплава типа *AB*. Наблюдаемый переход является фазовым переходом второго рода в том смысле, как об этом говорится в гл. 14. б) Температурная зависимость параметров дальнего и ближнего порядка для сплава типа *AB₃* (по Никсусу и Шокли). Наблюдаемый переход для этого сплава является фазовым переходом первого рода.

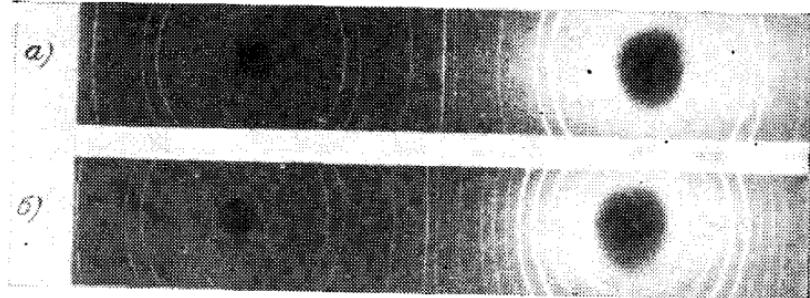


Рис. 19.26. Порошковые рентгенограммы сплава AuCu_3 . а) Неупорядоченный сплав, закаленный от температуры $T > T_c$; б) упорядоченный сплав, полученный в результате отжига при $T < T_c$. (G. M. Gordon.)

атом Zn в позиции $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Дифракционный структурный фактор равен

$$\mathcal{S}(hkl) = f_{\text{Cu}} + f_{\text{Zn}} e^{-i\pi(h+k+l)}. \quad (19.18)$$

Этот фактор не может быть равен нулю, так как $f_{\text{Cu}} \neq f_{\text{Zn}}$; поэтому дифракционная картина будет содержать все отражения простой кубической решетки.

В неупорядоченном сплаве базис иной: позиции 000 и $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ с равной вероятностью занимают атомы Zn и Cu . В этом случае средний структурный фактор равен

$$\langle \mathcal{S}(hkl) \rangle = \langle f \rangle + \langle f \rangle e^{-i\pi(h+k+l)}, \quad (19.19)$$

где $\langle f \rangle = \frac{1}{2}(f_{\text{Cu}} + f_{\text{Zn}})$.

Для объемноцентрированной кубической решетки выражение (19.19) совпадает с (2.66); отражения равны нулю, когда сумма $h + k + l$ нечетная. Таким образом, мы видим, что упорядоченная структура имеет отражения (линии сверхструктуры), которые не присутствуют в разупорядоченной структуре (рис. 19.26).

Элементарная теория упорядочения. Теперь мы изложим простую статистическую трактовку зависимости упорядочения от температуры в случае сплава типа AB с объемноцентрированной кубической структурой. Сплавы типа A_3B отличаются от сплавов типа AB : у первых — фазовый переход первого рода, характеризующийся наличием скрытой теплоты перехода, а у вторых — фазовый переход второго рода, характеризующийся прерывным изменением теплоемкости¹⁾ (рис. 19.27).

¹⁾ Связь между составом и порядком фазового перехода обсуждается в работе Стресслера и Киттеля [26].

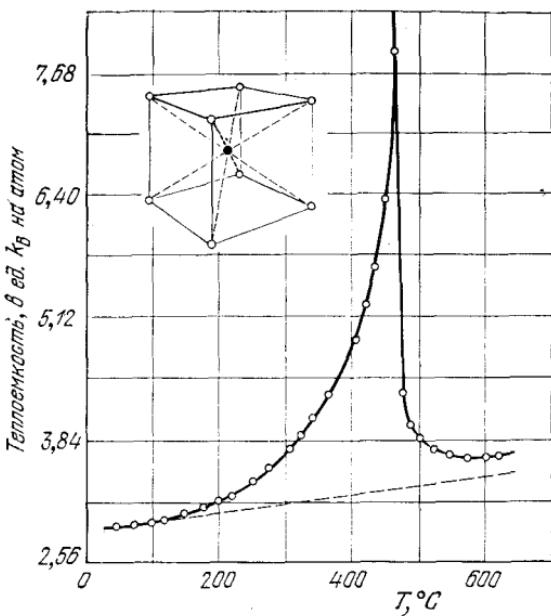


Рис. 19.27. Зависимость теплоемкости сплава Cu — Zn (β -латунь) от температуры. (По Никсу и Шокли [27].)

Прежде всего введем параметр дальнего порядка. Одну из простых кубических решеток будем называть решеткой a , а другую — решеткой b : объемноцентрированная кубическая структура представляет собой две вставленные одна в другую простые кубические решетки, а ближайшими соседями атома одной из решеток служат атомы другой. Если в сплаве имеется N атомов типа A и N атомов типа B , то *параметр дальнего порядка* P определяется так, чтобы число атомов типа A , находящихся в узлах решетки a , было равно $1/2(1 + P)N$, а число атомов типа A , находящихся в узлах решетки b , было равно $1/2(1 - P)N$. Когда $P = \pm 1$, то имеет место полное упорядочение: в каждой из решеток все места заняты атомами только одного типа. Когда $P = 0$, каждая из решеток содержит одинаковые количества атомов A и B и дальний порядок отсутствует.

Рассмотрим теперь ту часть внутренней энергии, которая обусловлена энергией связи пар атомов AA , AB и BB , ограничившись приближением ближайших соседей. Представление о выделенных таким образом энергиях связи пар атомов является, несомненно, весьма грубым упрощением. Для всего кристалла эта энергия равна

$$E = N_{AA}U_{AA} + N_{BB}U_{BB} + N_{AB}U_{AB}, \quad (19.20)$$

где N_{ij} — число ближайших соседей со связями типа ij , U_{ij} — энергия ij -связи.

Вероятность того, что атом A в решетке a будет иметь связь типа AA , равна вероятности того, что A занимает данный ближайший узел в решетке b , умноженной на число ближайших соседей, которое равно 8 для объемноцентрированной кубической структуры. Предполагаем, что эти вероятности независимы. Таким образом, для числа атомов A в решетках a и b имеем:

$$\begin{aligned}N_{AA} &= 8 [\frac{1}{2}(1+P)N] [\frac{1}{2}(1-P)] = 2(1-P^2)N; \\N_{BB} &= 8 [\frac{1}{2}(1+P)N] [\frac{1}{2}(1-P)] = 2(1-P^2)N; \\N_{AB} &= 8N [\frac{1}{2}(1+P)]^2 + 8N [\frac{1}{2}(1-P)]^2 = 4(1+P^2)N.\end{aligned}\quad (19.21)$$

Выражение для энергии примет вид

$$E = E_0 + 2NP^2U, \quad (19.22)$$

где

$$E_0 = 2N(U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB}), \quad U = 2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}. \quad (19.23)$$

Теперь вычислим энтропию S для этого распределения атомов. В решетке a имеется $\frac{1}{2}(1+P)N$ атомов A и $\frac{1}{2}(1-P)N$ атомов B , а в решетке b имеется $\frac{1}{2}(1-P)N$ атомов A и $\frac{1}{2}(1+P)N$ атомов B . Для числа расположений этих атомов имеем:

$$w = \left(\frac{N!}{[\frac{1}{2}(1+P)N]! [\frac{1}{2}(1-P)N]!} \right)^2. \quad (19.24)$$

Согласно большинскому определению энтропии $S = k_B \ln w$; тогда, пользуясь формулой Стирлинга, получим:

$$S = 2Nk_B \ln 2 - Nk_B [(1+P) \ln(1+P) + (1-P) \ln(1-P)].$$

Для $P = \pm 1$ энтропия $S = 0$; для $P = 0$ $S = 2Nk_B \ln 2$.

Равновесное упорядочение определяется из требования, чтобы свободная энергия $F = E - TS$ имела минимум относительно параметра P .

Дифференцируя выражение для F по P и приравнивая производную нулю, получим условие минимума:

$$4NPU + Nk_B T \ln \frac{1+P}{1-P} = 0. \quad (19.25)$$

Это трансцендентное относительно P уравнение можно решить графически; в результате получим плавно снижающуюся кривую, приведенную на рис. 19.25, a . Вблизи точки превращения логарифмическую функцию в (19.25) можно разложить в ряд, что дает условие $4NPU + 2Nk_B TP = 0$, из которого для

температуры перехода при $P = 0$ получим:

$$T_c = -2U/k_B. \quad (19.26)$$

Для того чтобы произошло превращение, эффективная энергия взаимодействия должна быть отрицательной (притяжение).

Параметр ближнего порядка r определим как величину, характеризующую долю среднего числа связей между ближайшими соседями q , относящуюся к разным атомам. Полностью разупорядоченный сплав AB имеет в среднем приблизительно по четыре связи типа AB на каждый атом A . Полное число связей на атоме равно восьми. Для r можно записать¹⁾:

$$r = (q - 4)/4; \quad (19.27)$$

$r = 1$ соответствует полностью упорядоченному состоянию, а $r = 0$ — полностью разупорядоченному состоянию. Таким образом, r является критерием ближнего порядка (вблизи атома), тогда как параметр дальнего порядка характеризует порядок в расположении целой совокупности атомов данной подрешетки. При достижении температуры перехода T_c дальний порядок резко исчезает, а ближний порядок после T_c плавно уменьшается (рис. 19.25, б).

ЗАДАЧИ

19.1. Дефекты по Френкелю. Показать, что в состоянии равновесия в кристалле, имеющем N узлов и N' возможных междоузлий, число дефектов по Френкелю n определяется соотношением

$$E_I = k_B T \ln \frac{(N - n)(N' - n)}{n^2};$$

если же $n \ll N, N'$, то

$$n \approx \sqrt{NN'} \exp(-E_I/2k_B T).$$

Здесь E_I — энергия, необходимая для того, чтобы переместить атом из нормального положения в узле в междоузельную позицию.

19.2. Вакансии Шоттки. Пусть энергия, требуемая для перемещения атома натрия из внутренней части кристалла на поверхность, равна 1 эВ. Вычислить концентрацию дефектов по Шоттки при комнатной температуре (300°K).

19.3. F-центр. а) Рассмотреть модель F-центра как свободного электрона с массой m , движущегося в поле точечного заряда e в среде с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = n^2$. Вычислить по этой модели разность энергий F-центра в $1s$ - и $2p$ -состояниях в NaCl .

¹⁾ Подробное обсуждение вопроса о дальнем и ближнем порядке можно найти в работе Бете [28].

6) Сравнить, пользуясь табл. 19.2 энергию возбуждения F -центра в NaCl с разностью энергий $3s$ - и $3p$ -состояний свободного атома натрия.

19.4. Линии сверхструктуры в Cu_3Au . В сплаве $\text{Cu}_3\text{—Au}$ (75% Cu, 25% Au), который упорядочивается ниже 400°C , атомы золота занимают позиции 000 , а атомы меди — позиции $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (гранецентрированная кубическая решетка). Написать индексы рентгеновских отражений, которые появятся, когда сплав перейдет из неупорядоченного состояния в упорядоченное. Перечислить все новые отражения с индексами, меньшими и равными 2.

19.5. Конфигурационная теплоемкость. Вывести выражение для теплоемкости, связанной с процессами упорядочения и разупорядочения в сплаве типа AB , через параметр дальнего порядка P , зависящий от температуры. (Энтропия, связанная с (19.24), называется конфигурационной энтропией.)

Г л а в а 20. ДИСЛОКАЦИИ

Сопротивление сдвигу в монокристаллах	692
Скольжение (693).	
Дислокации	695
Вектор Бюргерса (698). Поля напряжений, связанные с дислокациями (699). Границы зерен с малым углом разориентировки (701). Плотность дислокаций (704). Размножение дислокаций и скольжение (709).	
Прочность сплавов	709
Дислокации и рост кристаллов	712
Усы (715).	
Задачи	716
Литература	790

Настоящая глава посвящена главным образом интерпретации пластических свойств кристаллических твердых тел на основе представлений теории дислокаций. Пластические свойства — текучесть и скольжение — связаны с необратимой (пластической) деформацией, а упругие свойства — с обратимой (упругой) деформацией. Ниже мы увидим, что дислокации играют определенную роль в процессах роста кристаллов.

Легкость, с которой чистые монокристаллы многих твердых тел пластиически деформируются, просто поразительна. Эта характерная «податливость» кристаллов проявляется весьма различным образом.

Чистое хлористое серебро плавится при 455°C , но и при комнатной температуре оно чрезвычайно пластиично, и из него можно прокатать пластинку. Чистые кристаллы алюминия сохраняют упругость (т. е. подчиняются закону Гука) лишь до деформации порядка 10^{-5} , а затем при увеличении нагрузки пластиически деформируются. Теоретические оценки предела упругости идеальных кристаллов часто приводят к значениям, в 10^3 — 10^4 раз превышающим наблюдаемые на опыте; впрочем, чаще это расхождение оказывается порядка 10^2 . Можно считать правилом, что чистые кристаллы обладают высокой пластичностью и низкой прочностью, хотя это правило имеет исключения¹⁾.

¹⁾ Эти исключения действительно существуют. Например, кристаллы особо чистых германия и кремния при комнатной температуре не обладают пластичностью и дают типичную картину хрупкого разрушения. Стекло при комнатной температуре тоже хрупко, но оно не является кристаллическим телом. Принято считать, что хрупкость стекла обусловлена концентрацией напряжения на микротрещинах, как было предложено Гриффитом [1].

СОПРОТИВЛЕНИЕ СДВИГУ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

Френкель [2] дал простой метод оценки теоретического значения сопротивления сдвигу в совершенном кристалле. Рассмотрим схематическую модель кристалла, изображенную на рис. 20.1, с помощью которой определим силу, необходимую для того, чтобы сдвинуть одну атомную плоскость кристалла относительно другой — соседней. В области малых упругих деформаций возникающее напряжение σ можно считать (как и в гл. 4) пропорциональным смещению:

$$\sigma = Gx/d. \quad (20.1)$$

Здесь d — расстояние между атомными плоскостями, G — соответствующий модуль сдвига; например, $G = C_{44}$ для сдвига в направлении $\langle 100 \rangle$ в плоскости $\{100\}$ кубического кристалла.

В ходе смещения до тех пор, пока атом A не окажется непосредственно над атомом B (см. рис. 20.1) и напряжение не обратится в нуль, две атомные плоскости будут находиться в состоянии неустойчивого равновесия. В первом приближении связь между смещением и напряжением можно описать следующей синусоидальной функцией:

$$\sigma = \frac{Ga}{2\pi d} \sin \frac{2\pi x}{a}, \quad (20.2)$$

где a — межатомное расстояние в направлении сдвига. При малых x соотношение (20.2) переходит в (20.1). Критическое скальвающее напряжение σ_c , при котором решетка становится неустойчивой, соответствует максимальному значению σ ,

$$\sigma_c = Ga/2\pi d. \quad (20.3)$$

Если $a \approx d$, то $\sigma_c \approx G/2\pi$ и критическое скальвающее напряжение будет составлять примерно 1/6 от модуля сдвига.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 20.1, показывают, что наблюдаемые значения предела упругости оказы-

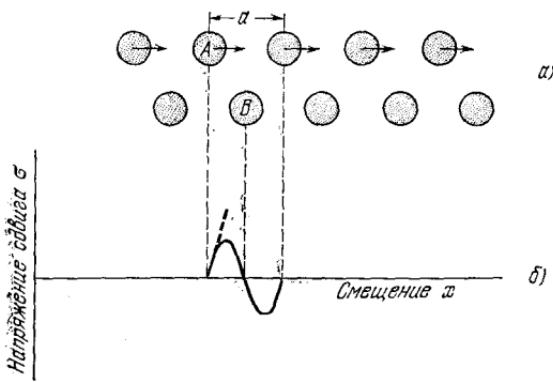


Рис. 20.1. а) Сдвиг одной плоскости относительно другой (показано в сечении) в однородно деформированном кристалле. б) Напряжение сдвига как функция относительного смещения плоскостей из их равновесных положений. Жирным пунктиром показан начальный наклон, соответствующий модулю сдвига G .

ТАБЛИЦА 20.1

**Модуль сдвига и предел упругости
(по Мотту)**

Материал	Модуль сдвига G , 10^{11} дин/см 2	Наблюдаемый предел упругости σ_c , 10^6 дин/см 2	$\frac{G}{\sigma_c}$
Олово (моноокристалл)	1,9	13	15 000
Серебро (моноокристалл)	2,8	6	45 000
Алюминий (моноокристалл)	2,5	4	60 000
Алюминий чистый поликристаллический	2,5	260	900
Алюминий технический тянутый	$\sim 2,5$	990	250
Дюралюминий	$\sim 2,5$	3 600	70
Железо (мелкое, поликристаллическое)	7,7	1 500	500
Углеродистая сталь (после термообработки)	~ 8	6 500	120
Никель-хромовая сталь	~ 8	12 000	65

ваются значительно меньшими, чем предсказываемые соотношением (20.3). Теоретическая оценка может быть улучшена, если принять какой-то более точный закон, описывающий силы межмолекулярного взаимодействия, и учесть возможность возникновения при сдвиге других механически устойчивых конфигураций атомных плоскостей в решетке. Маккензи [3] показал, что учет этих двух факторов может снизить значение теоретической прочности на сдвиг примерно до $G/30$, что соответствует критической деформации сдвига, равной примерно двум градусам¹⁾.

Наблюдаемые низкие значения сопротивления сдвигу можно объяснить присутствием в кристалле дефектов, которые могут действовать как источники механической податливости реальных кристаллов. Хорошо известно, что особые дефекты кристалла, называемые дислокациями, присутствуют почти во всех кристаллах и их движение обусловливает скольжение при очень низких значениях прикладываемых нагрузок.

Скольжение. Пластическая деформация во многих кристаллах протекает путем скольжения. Фотографии деформированных моноокристаллов цинка, приведенные на рис. 20.2, иллюстрируют этот тип пластической деформации. При скольжении одна часть кристалла скользит как целое относительно другой, смежной части. Поверхность, вдоль которой происходит скольжение, часто является плоской и поэтому называется плоскостью

¹⁾ См. также работу Брэгга и Ломера [4], где было показано, что наблюдаемые значения прочности на сдвиг для идеальной двухмерной системы мелких мыльных пузырьков имеют тот же порядок величины.

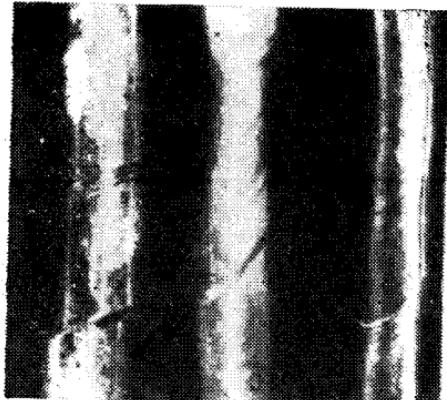


Рис. 20.2. Трансляционное скольжение в монокристаллах цинка.
(Фото Э. Р. Паркера.)

скольжения. Направление перемещения называют направлением скольжения.

Для процессов пластической деформации весьма существенны свойства кристаллической решетки (по сравнению со свойствами кристалла, рассматриваемого как сплошная среда). На это указывает чрезвычайно анизотропный характер скольжения. Даже в металлах кубической структуры смещение происходит лишь вдоль вполне определенных кристаллографических плоскостей с небольшими значениями индексов Миллера; например, в металлах с гранецентрированной кубической структурой — вдоль плоскостей {111}, в объемноцентрированных — вдоль плоскостей {110}, {112} и {123}. В большинстве случаев направление скольжения совпадает с направлением наиболее плотной упаковки атомов. В металлах гранецентрированной кубической структуры это направление типа ⟨110⟩, в объемноцентрированных — типа ⟨111⟩.

Для сохранения структуры кристалла после скольжения необходимо, чтобы вектор смещения или скольжения был равен вектору трансляции решетки. Наименьший вектор решеточной трансляции, выраженный через постоянную решетки a , в случае гранецентрированной кубической структуры можно записать как $(a/2)(\hat{x} + \hat{y})$, а в случае объемноцентрированной кубической структуры — $(a/2)(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$. Но в кристаллах с гранецентрированной кубической структурой наблюдаются также частичные смещения, нарушающие правильное чередование плоскостей плотнейшей упаковки $ABCABC\dots$ (гл. I) и создающие *дефект упаковки* типа $ABCABABC\dots$ В результате образуется структура со «смешанным» типом плотнейшей упаковки — кубической и гексагональной.

Деформация кристалла, обусловленная скольжением, не является однородной. Значительные смещения при сдвиге происходят вдоль нескольких далеко отстоящих друг от друга плоскостей скольжения, в то время как те части кристалла, которые

лежат между этими плоскостями, почти не подвергаются деформации. Скольжению присуще свойство, которое можно охарактеризовать законом Шмida — законом о критическом скользящем напряжении: скольжение в данной плоскости и в данном направлении начинается тогда, когда соответствующая компонента напряжения сдвига достигает некоторой определенной критической величины.

Скольжение является одним из видов пластической деформации. Другим видом пластической деформации является так называемое *двойникование*, наблюдаемое в ряде кристаллов, особенно имеющих плотноупакованную гексагональную или объемноцентрированную кубическую структуру. В процессе скольжения вдоль некоторых плоскостей скольжения, далеко отстоящих друг от друга, локализуются значительные смещения. При двойниковании, наоборот, незначительные смещения испытывает каждая из многих соседних кристаллографических плоскостей. После такой деформации деформированная часть кристалла оказывается зеркальным отражением недеформированной части.

Хотя и скольжение, и двойникование обусловлены движением дислокаций, мы будем рассматривать здесь главным образом скольжение.

ДИСЛОКАЦИИ

Низкие наблюдаемые значения критического скользящего напряжения можно объяснить, полагая, что в решетке движется особого типа линейное несовершенство структуры, известное под названием дислокации. Идея о том, что скольжение осуществляется посредством движения дислокаций, была опубликована в 1934 г. независимо Тейлором, Орованом и Поляни; в физику понятие дислокации было введено несколько ранее Прандтлем и Делингером.

Имеются несколько основных типов дислокаций. Сначала мы остановимся на описании *краевой дислокации*. На рис. 20.3 изображен простой кубический кристалл, в котором в левой части плоскости скольжения произошел сдвиг на одно межатомное расстояние; в правой части этого не произошло. Граница между той частью, где сдвиг произошел, и той частью, где он не произошел, называется дислокацией. Ее положение указывается краем «лишней» вертикальной полуплоскости атомов, которые сгущаются в верхней половине кристалла, как показано на рис. 20.4. Вблизи дислокации кристалл сильно деформирован. Простая краевая дислокация неограниченно простирается в плоскости скольжения в направлении, нормальном к направлению скольжения. На рис. 20.5 приведена фотография дислокации в двухмерной системе мелких мыльных пузырьков (модель, предложенная Брэггом и Наем [5, 4]).

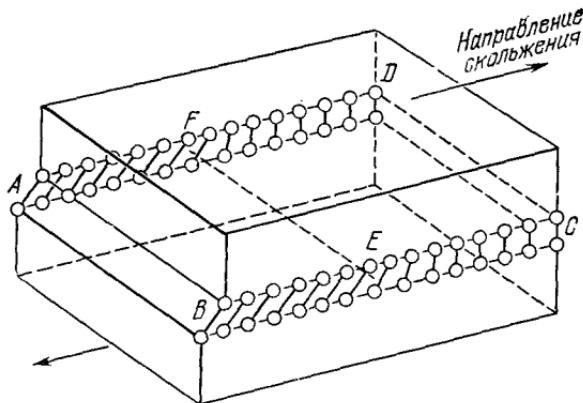


Рис. 20.3. Краевая дислокация в плоскости скольжения $ABCD$. В области $ABEF$ атомы смещены более чем на половину постоянной решетки, в области $FECD$ атомы смещены менее чем на половину постоянной решетки.

Механизм перемещения дислокации схематически иллюстрируется на рис. 20.6. Движение краевой дислокации через кристалл можно уподобить перемещению складки по ковру: складка перемещается легче, чем весь ковер, и ее прохождение через ковер дает то же смещение, что и скольжение всего ковра по полу. Когда атомы, расположенные по одну сторону от плоскости скольжения, перемещаются относительно атомов, расположенных по другую сторону, то часть атомов, находящихся в плоскости скольжения, будет отталкиваться своими соседями по ту сторону плоскости скольжения, а часть притягиваться. В первом приближении эти силы взаимно компенсируются.

Рассчитанное значение внешнего напряжения, необходимого для движения дислокации, оказалось довольно малым, меньшим, вероятно, чем 10^5 дин/см 2 , при условии, что силы связи в кристалле не сильно направлены. Таким образом, наличие дислокаций делает кристалл очень пластичным. Прохождение дислокации через кристалл эквивалентно сдвигу одной части кристалла относительно другой.

Другой простой тип дислокации — это *винтовая дислокация*, схематически изображенная на рис. 20.7 и 20.8. Винтовая дислокация указывает границу между смещенной и несмещенной частями кристалла. Граница на этот раз располагается параллельно направлению скольжения, а не перпендикулярно к нему, как в случае краевых дислокаций. Винтовую дислокацию можно представить себе, если мысленно сделать в кристалле разрез, а затем сдвинуть части кристалла по обе стороны разреза на встречу друг другу на одно межатомное расстояние параллельно краю разреза. Наличие винтовой дислокации превращает атомные плоскости в кристалле в геликоидальные поверхности; отсюда и возник термин «винтовая дислокация».

Рис. 20.4. Структура краевой дислокации. Можно считать, что деформация вызвана появлением лишней атомной плоскости, совпадающей на рисунке с верхней половиной оси y . В верхней половине кристалла имеет место сжатие, в нижней половине — растяжение.

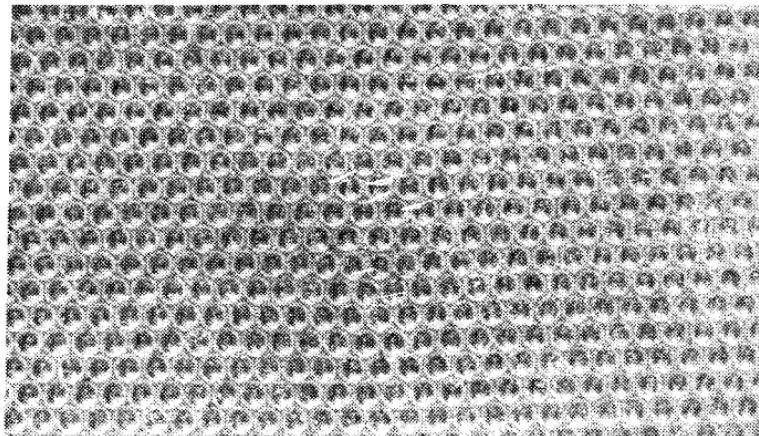
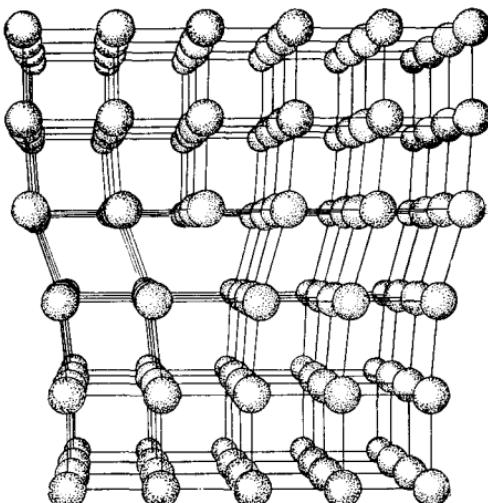


Рис. 20.5. Дислокация в двухмерной системе мелких мыльных пузырьков. Дислокацию легче всего заметить, если повернуть фотографию на 30° в ее плоскости и рассматривать под малым углом. (Фотография выполнена Ломером.)

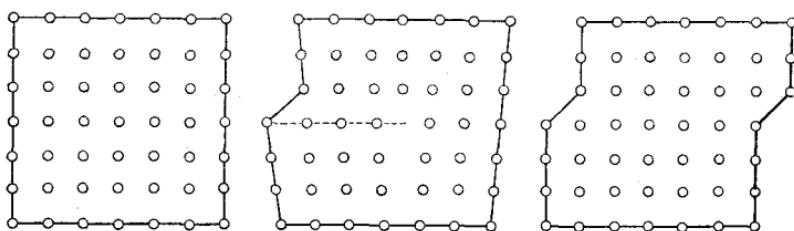


Рис. 20.6. Движение дислокации в процессе сдвига; верхняя поверхность образца смещается вправо. (По Тейлору.)

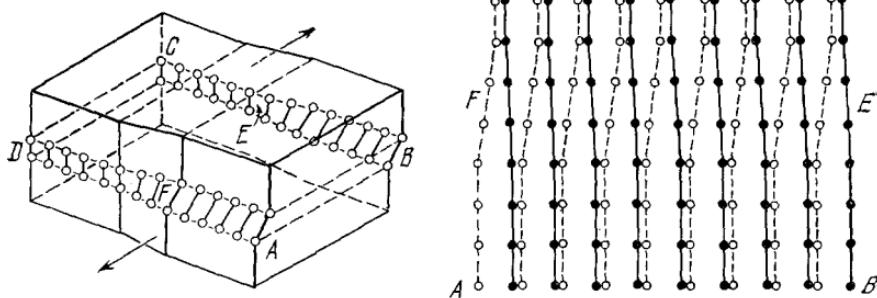


Рис. 20.7. Винтовая дислокация. Участок $ABEF$ плоскости скольжения смещается в направлении, параллельном линии дислокации EF . Винтовую дислокацию можно представить себе как спиральное расположение атомных плоскостей решетки, так что при каждом полном обходе вокруг линии дислокации мы перемещаемся на одно межплоскостное расстояние вдоль линии дислокации. (По Коттрелу.)

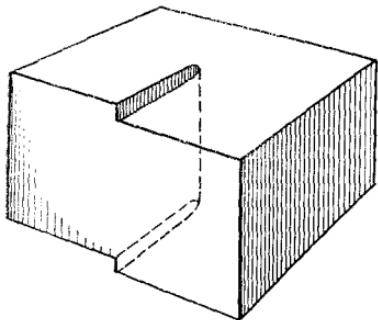


Рис. 20.8. Другое схематическое изображение винтовой дислокации. Вертикальная пунктирная линия — линия дислокации, вблизи этой линии сосредоточены максимальные искажения решетки.

Вектор Бюргерса. Произвольную дислокацию можно считать состоящей из отрезков, имеющих краевую и винтовую компоненты. Бюргерс показал, что в наиболее общей форме линейную систему дислокаций в кристалле можно описать, исходя из схемы типа приведенной на рис. 20.9. Рассмотрим расположенную внутри кристалла произвольную замкнутую кривую (не обязательно плоскую) или незамкнутую кривую, оба конца которой выходят на поверхность кристалла. а) Произведем сечение кристалла некоторой простой поверхностью, опирающейся на эту кривую. б) Сместим вещество, находящееся по одну сторону поверхности, на расстояние \mathbf{b} относительно вещества, находящегося по другую сторону. Вектор \mathbf{b} называется *вектором Бюргерса*. в) В областях, где вектор \mathbf{b} не параллелен секущей поверхности, это относительное смещение должно приводить либо к образованию зазора, либо к перекрытию областей, образовавшихся после смещения. В первом случае вещество следует добавить, чтобы заполнить зазор, во втором — убрать часть ма-

Рис. 20.9. Общий метод образования дислокационной петли в сплошной среде по Зейтцу. Среда ограничена прямоугольным блоком. Петля представляет собой замкнутую пространственную кривую, расположенную внутри блока. Среда рассечена поверхностью, опирающейся на эту кривую. Вещество по одну сторону поверхности смещается относительно вещества по другую сторону поверхности на длину вектора b , который произвольным образом ориентирован

относительно поверхности. Для осуществления смещения требуются силы. После того как смещение произведено, для сохранения непрерывности может оказаться необходимым добавить материал в тех местах, где появятся полости, и убрать лишний материал там, где возникло перекрытие. Затем производится «склеивание». После снятия приложенного напряжения, удерживающего края надреза в смещенном положении, устанавливается некоторое равновесное поле напряжений. Вектор b называется вектором Бюргерса данной дислокации.

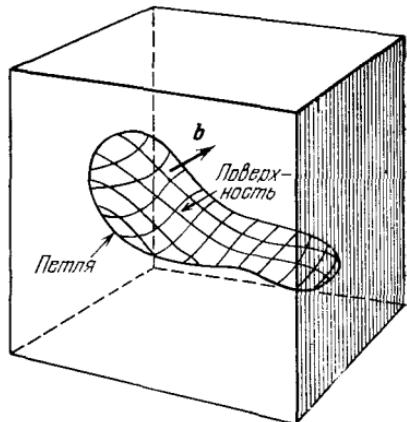
териала, чтобы предотвратить перекрывание. г) После этого «склеим» стороны разреза; при этом в кристалле сохраняются деформации, отвечающие новому состоянию равновесия. Результирующее распределение деформаций как раз и будет давать картину линий дислокаций, характеризуемую граничной кривой и вектором Бюргерса. Вектор Бюргерса должен быть равен вектору решетки, для того чтобы в процессе «склеивания» сохранилась кристаллическая структура вещества.

Вектор Бюргерса винтовой дислокации (рис. 20.7 и 20.8) параллелен линии дислокации, тогда как вектор Бюргерса краевой дислокации (рис. 20.3 и 20.4) перпендикулярен к линии дислокации и лежит в плоскости скольжения.

Поля напряжений, связанные с дислокациями. Поле напряжений винтовой дислокации имеет особенно простой вид. На рис. 20.10 изображен отрезок цилиндрической трубы, мысленно вырезанный из материала так, чтобы осью трубы была винтовая дислокация. Трубка деформирована путем сдвига ее части на вектор b по вертикали на окружности длиной $2\pi r$, вследствие чего возникла деформация сдвига $e = b/2\pi r$. Если вещества трактовать как упругий континуум, то соответствующее напряжение сдвига

$$\sigma = Ge = Gb/2\pi r. \quad (20.4)$$

Это соотношение не имеет места в области, непосредственно прилегающей к линии дислокации, так как деформации здесь



слишком велики для сплошной среды или для того, чтобы была справедлива линейная теория упругости.

Упругая энергия, приходящаяся на единицу длины трубы, равна

$$dE_s = \frac{1}{2} Ge^2 dV = \frac{Gb^2}{4\pi} \cdot \frac{dr}{r}.$$

Полная упругая энергия на единицу длины винтовой дислокации находится путем интегрирования:

$$E_s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}, \quad (20.5)$$

где R и r_0 — соответственно верхний и нижний пределы значений переменной r . Приемлемая величина r_0 сравнима с длиной вектора Бюргерса b или постоянной решетки; величина R не должна превышать размеров кристалла. Для многих применений R должно быть значительно меньше размеров кристалла. Величина отношения R/r_0 не является определяющей, так как это отношение входит в логарифмический член соотношения (20.5).

Рассчитаем энергию краевой дислокации, расположенной в начале системы координат (рис. 20.4). Обозначим через σ_{rr} и $\sigma_{\theta\theta}$ нормальные напряжения в радиальном и перпендикулярном к нему направлениях, а через $\sigma_{r\theta}$ — напряжение сдвига. В упругой изотропной среде σ_{rr} и $\sigma_{\theta\theta}$ пропорциональны $(\sin \theta)/r$; мы ищем функцию, которая спадает обратно пропорционально r и меняет знак при замене y на $-y$. Напряжение сдвига $\sigma_{r\theta}$ пропорционально $(\cos \theta)/r$: рассматривая плоскость $y = 0$, мы видим из рис. 20.1, что напряжение сдвига есть нечетная функция x . В коэффициенты пропорциональности войдут модуль

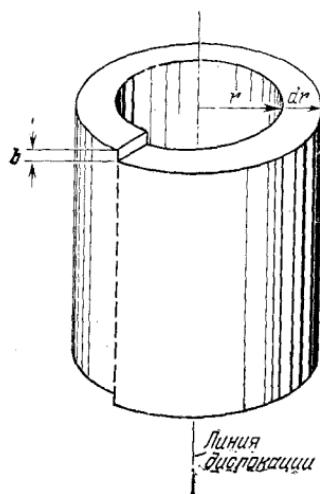


Рис. 20.10. Часть упруго деформированного кристалла в виде цилиндрической трубы, окружающей винтовую дислокацию с вектором Бюргерса b .

сдвига и длина вектора Бюргерса. Окончательное выражение, которое выводится в работах, приведенных в литературных ссылках, имеет следующий вид:

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{\sin \theta}{r}, \quad \sigma_{r\theta} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{\cos \theta}{r}, \quad (20.6)$$

где ν — коэффициент Пуассона, определяемый в задаче 4.1 (для большинства кристаллов $\nu \approx 0,3$). Энергия деформации на единицу длины краевой дислокации равна

$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}. \quad (20.7)$$

Выражение для энергии в случае краевой дислокации очень похоже на выражение для энергии в случае винтовой дислокации.

Мы хотим теперь получить выражение для компоненты напряжения сдвига σ_{xy} в плоскостях, параллельных плоскости скольжения (рис. 20.4). Используя выражения для компонент напряжения σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$ и $\sigma_{r\theta}$ в плоскости, расположенной на расстоянии y от плоскости скольжения, получим:

$$\sigma_{xy} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{\sin 4\theta}{4y}. \quad (20.8)$$

Решение задачи 20.3 (в конце главы) показывает, что на единицу длины дислокации в поле однородного напряжения сдвига σ действует сила $F = b\sigma$. Этот результат справедлив также для силы, с которой одна дислокация действует на другую. В результате сила, с которой краевая дислокация, расположенная в начале координат, действует на аналогичную дислокацию, расположенную в точке (y, θ) , равна

$$F = b\sigma_{xy} = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{\sin 4\theta}{4y} \quad (20.9)$$

на единицу длины¹).

Границы зерен с малым углом разориентировки. Бюргерс [6, 7] предположил, что границы между соседними кристаллами или зернами кристалла, расположенными под малым углом друг к другу (т. е. границы зерен с малым углом разориентировки), состоят из совокупности дислокаций. Простым примером модели границы зерен Бюргерса может служить схема на рис. 20.11. Здесь принято, что граница расположена вдоль плоскости (010) простой кубической решетки и делит кристалл на две части, для которых ось [001] является общей. Это — простая

¹) Строго говоря, F является составляющей вектора силы в направлении скольжения. Имеется еще и другая составляющая этого вектора, перпендикулярная к направлению скольжения, но ею можно пренебречь при низких температурах, когда единственным возможным движением дислокаций является ее движение в плоскости скольжения.

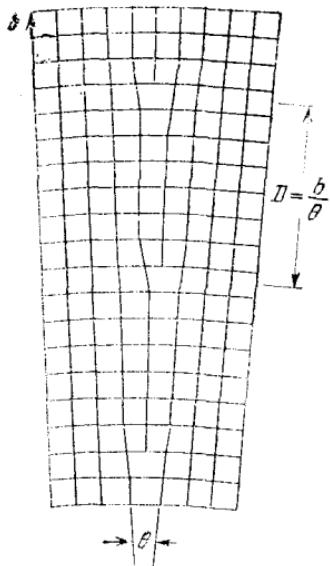


Рис. 20.11. Граница зерен с малым углом разориентировки. (По Бюргерсу.)

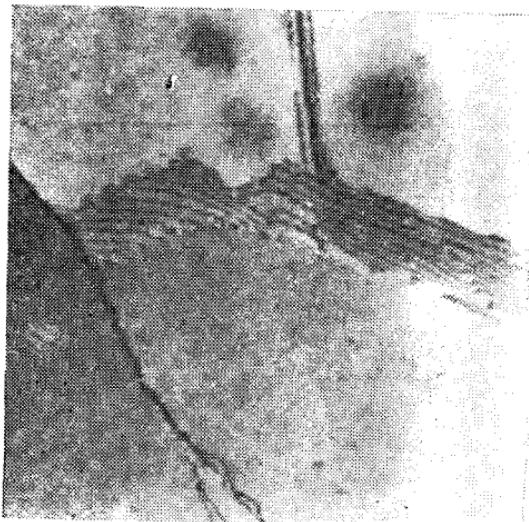


Рис. 20.12. Электронно-микроскопический снимок распределения дислокаций на границе зерен с малым углом разориентировки в твердом растворе Al — 7% Mg. Увеличение $\times 17\,000$. (R. Goodrich, G. Thomas.)

наклонная граница; в данном случае разориентировку можно описать как малый поворот (на угол θ) одной части кристалла относительно другой около общей оси [001]. Наклонная граница, изображенная на рис. 20.11, состоит из совокупности краевых дислокаций, расположенных на расстоянии $D = b/\theta$ одна от другой (b — длина вектора Бюргерса).

Экспериментальные исследования подтверждают модель Бюргерса. На рис. 20.12 приведен электронно-микроскопический снимок, на котором показано распределение дислокаций на границе зерен с малым углом разориентировки. Рид и Шокли [8] вычислили величину энергии границы зерен как функцию угла разориентировки. Полученные ими результаты находятся в прекрасном согласии с экспериментальными данными. Заметим, что область упругого искажения вблизи границы зерен не распространяется очень далеко в глубь «кристаллитов» и ограничена в основном слоем, толщина которого равна расстоянию между дислокациями D . Каждая дислокация окружена собственным полем деформации и полями деформаций дислокаций, расположенных выше и ниже данной дислокации. Поля деформаций соседних дислокаций почти компенсируют друг друга, так как они равны по величине и противоположны по знаку. Поэтому энергия деформации вблизи каждой дислокации обусловлена главным образом ее собственным полем деформаций. В этом приближении, если мы воспользуемся выражением (20.7) для упру-

той энергии единицы длины дислокации, для энергии границы получим:

$$\frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{\alpha D}{b},$$

где мы положили $r_0 = b$ и α есть число порядка единицы. Поскольку на единицу длины границы приходится $\frac{1}{D} = \frac{\theta}{b}$ дислокаций, то энергия границы между зернами равна

$$\gamma = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \theta (-\ln \theta + \ln \alpha). \quad (20.10)$$

Отсюда видно, что энергия границы γ равна нулю при $\theta = 0$ и увеличивается при возрастании угла θ . При дальнейшем возрастании θ энергия γ достигает максимума γ_m , а затем уменьшается. Если обозначить через θ_m значение θ , соответствующее $\gamma = \gamma_m$, то выражение (20.10) примет вид

$$\frac{\gamma}{\gamma_m} = \frac{\theta}{\theta_m} \left(1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right). \quad (20.11)$$

Выражение (20.11) можно сравнить с экспериментальными результатами измерений относительной энергии границы зерен как функции θ . Это сделано на рис. 20.13. Совпадение теории с экспериментом очень хорошее даже для углов $\theta \geq 30^\circ$, превышающих угол θ_m , который входит в формулу (20.11), полученную для дислокационной модели границ зерен.

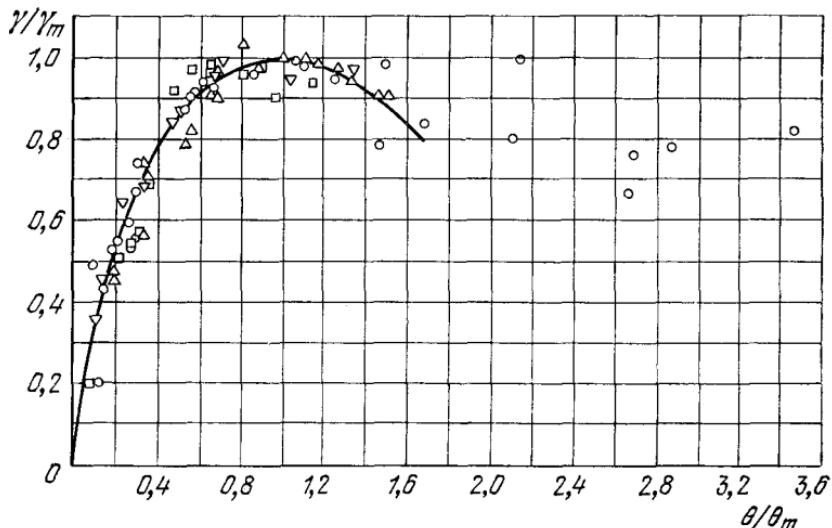


Рис. 20.13. Сравнение теоретической кривой (20.11) с экспериментальными данными. \circ — кремнистое железо серии (110), $\theta_m = 26,6^\circ$ (Данны); Δ — кремнистое железо серии (100), $\theta_m = 29,8^\circ$ (Данны); \square — олово, $\theta_m = 12,2^\circ$ (Ауст и Чалмерс); ∇ — свинец, $\theta_m = 25,0^\circ$ (Ауст и Чалмерс). (Из книги Рида [9].)

Прямое подтверждение модели Бюргерса дают количественные рентгеновские и оптические исследования малоугловых границ в кристаллах германия, проведенные Фогелем с сотрудниками [10, 11]. Они определили расстояние между дислокациями D путем подсчета ямок травления на линии пересечения малоугловой границы зерен с травленой поверхностью германия (рис. 20.14). При этом предполагалось, что каждая ямка травления совпадает с выходом дислокации на поверхность кристалла. Рассчитанный ими по формуле $\theta = b/D$ угол разориентировки хорошо совпадает со значением угла, измеренным непосредственно с помощью рентгеновских лучей.

Представление малоугловых границ как совокупности дислокаций подтверждается, кроме того, и тем фактом, что простые наклонные границы движутся перпендикулярно к самим себе при наложении соответствующего напряжения. Это движение было продемонстрировано тонким экспериментом Уошберна и Паркера [12] (рис. 20.15). Образец представлял собой бикристалл цинка, содержащий двухградусную наклонную границу. Дислокации были расположены на расстоянии примерно 30 межплоскостных расстояний одна от другой. С одной стороны образец был закреплен, а по другую сторону границы в некоторой точке к нему была приложена сила. Перемещение границы происходило в результате коллективного перемещения дислокаций внутри границы, причем каждая дислокация в своей плоскости скольжения смешалась на одно и то же расстояние. Движение границы происходило под действием напряжений, которые по порядку величины были близки к пределу текучести для кристаллов цинка. Этот факт послужил сильным аргументом в пользу того, что обычные деформации являются следствием движения дислокаций.

Границы зерен и дислокации хотя и затрудняют процесс диффузии атомов по сравнению с процессом диффузии в идеальных кристаллах, однако незначительно. Дислокация является своего рода открытым каналом для диффузии. Как известно, процессы диффузии быстрее протекают в пластически деформированном, а не в отожженном кристалле. Диффузия по границам зерен определяет в некоторых случаях скорость процессов осаждения в твердой фазе. Например, осаждение олова из твердых растворов PbSn при комнатной температуре происходит в 10^8 раз быстрее, чем можно ожидать, исходя из механизма диффузии в идеальной решетке.

Плотность дислокаций. Плотность дислокаций определяется как число дислокационных линий, пересекающих единичную площадку внутри кристалла. Возможные значения плотности дислокаций простираются от $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ в наиболее совершенных кристаллах германия и кремния до $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ в сильно деформированных металлических кристаллах. Сравни-

Рис. 20.14. Ямки травления на поверхности (100) образца германия вдоль границы с малым углом разориентировки. Угол между кристаллами равен 27,5 угловой секунды. Граница лежит в плоскости (011). Направление линии дислокации совпадает с направлением [100]. Вектор Бюргерса в данном случае является кратчайшим из векторов трансляции решетки, а именно $|b| = a/\sqrt{2} = 4,0 \text{ \AA}$. (По Фогелю [11].)

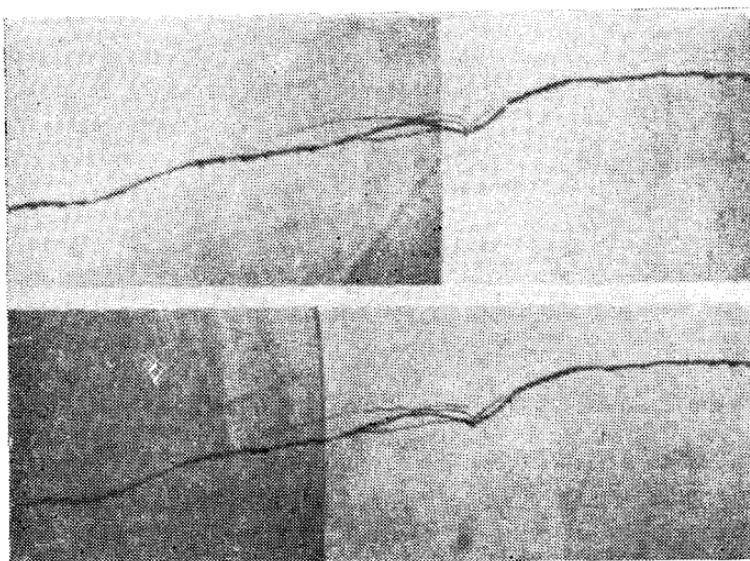
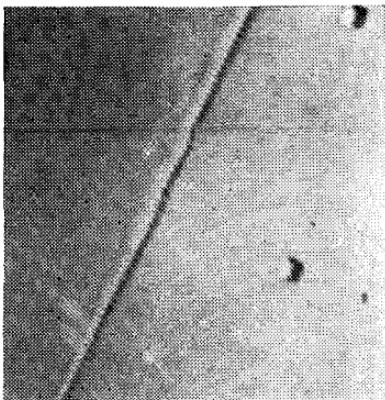


Рис. 20.15. Движение границы с малым углом разориентировки под действием напряжений в бикристалле цинка. Граница видна в виде вертикальной линии. Фотосъемка производилась при вертикальном освещении, так что по различию освещенности на плоскости спайности легко выявляется наличие угла разориентировки (2°). Неправильная горизонтальная линия указывает на наличие ступеньки на плоскости спайности и облегчает наблюдение перемещения границы. Кристалл закреплен слева; справа на кристалл действует сила, приложенная перпендикулярно к плоскости фотографии. Вверху — исходное положение границы; внизу — граница переместилась в обратном направлении (влево) на 0,4 мм. (Из работы Уошберна и Паркера [12].)

Методы определения плотности дислокаций

Метод	Толщина образца	Ширина изображения	Максимальная определяемая плотность дислокаций на 1 см ²
Электронная микроскопия	> 1000 Å	~ 100 Å	$10^{11} - 10^{12}$
Рентгеновское излучение (на пропускание)	0,1—1,0 мм	5 мкм	$10^4 - 10^5$
Рентгеновское излучение (на отражение)	<2 мкм (min.)—50 мкм (max.)	2 мкм	$10^6 - 10^7$
Декорирование	~ 10 мкм (глубина фокуса)	0,5 мкм	$2 \cdot 10^7$
Ямки травления	Без ограничения	0,5 мкм *)	$4 \cdot 10^8$

*) Предел разрешения одной ямки.

тельная характеристика методов, используемых для определения плотности дислокаций, приведена в табл. 20.2 (на основе работы [13]). В книге Амелинкса [14] превосходно изложены все современные методы наблюдения дислокаций.

В литом металле или в отожженных (медленно охлажденных) кристаллах дислокации либо сосредоточены в границах с малым углом разориентировки, либо образуют трехмерные сетки, которые, в свою очередь, образуют ячейки, как показано на рис. 20.16.

В сильно деформированных кристаллах плотность дислокаций можно оценить по увеличению внутренней энергии, которое происходит в результате пластической деформации. Из формул (20.5) и (20.7) для энергии, приходящейся на единицу длины дислокации, можно приблизительно получить $(Gb^2/4\pi)\ln(R/r_0)$.



Рис. 20.16. Ячеистая структура, образованная трехмерными сетками дислокаций в деформированном кристалле алюминия. (P. R. Swann.)

Если значение R сравнимо с расстоянием между дислокациями и $r_0 \approx b$, то $R/r_0 \approx 10^3$ и дислокационная энергия равна приблизительно $5 \cdot 10^{-4}$ эрг/см, или около 8 эВ на атомную плоскость, через которую проходит дислокация. Максимальная энергия, которую может запасти решетка за счет искажений, вызываемых сильной пластической деформацией, например скручиванием, растягиванием или сжатием, измерялась калориметрическими методами для ряда металлов. Если деформация не слишком велика, то в решетке накапливается примерно 10% энергии, затраченной на пластическое течение. Однако если пластическое течение продолжается, то величина накапливаемой кристаллом энергии приближается к насыщению. Наблюдаемые значения накопленной энергии соответствуют примерно 10^8 эрг/см³. Если энергия дислокации на единицу ее длины равна $5 \cdot 10^{-4}$ эрг/см, то на 1 см³ кристалла придется примерно 10^{11} дислокационных линий, т. е. плотность дислокаций будет составлять в среднем 10^{11} см⁻². Иначе говоря, через квадратную площадку со стороной 100 межатомных расстояний будет проходить в среднем одна дислокация. Такая плотность дислокаций характерна для сильно деформированных металлов.

Возникла проблема о наличии дислокаций в литом металле и в отожженных кристаллах. Дислокации не являются термически равновесными дефектами, поскольку возрастание свободной энергии при их образовании далеко не компенсируется имеющим при этом место ростом энтропии. Дислокации поэтому образовываются неравновесным путем при затвердевании расплава и сохраняться даже после самого тщательного отжига. Механизм образования дислокаций при затвердевании расплава неизвестен, хотя можно предполагать, что он связан с осаждением вакансий при охлаждении кристалла.

Вакансии, осаждающиеся вдоль существующей краевой дислокации, будут поглощать часть лишней атомной полуплоскости, в результате чего будет иметь место переползание дислокаций, заключающееся в движении дислокаций под прямыми углами к направлению скольжения. Если в кристалле нет дислокаций, то он будет пересыщен вакансиями; за образованием дискообразных полостей может следовать их захлопывание и образование дислокационных петель, которые растут по мере дальнейшего осаждения вакансий, как показано на рис. 20.17.

Другая проблема, рассматриваемая ниже, возникла в связи с необходимостью объяснить очень резкое увеличение плотности дислокаций, вызванное пластической деформацией. Измерения плотности дислокаций обычно показывают, что в процессе деформации плотность дислокаций возрастает примерно с 10^8 см⁻² до 10^{11} см⁻², т. е. в 1000 раз. Не менее интересен и тот факт, что если бы дислокация двигалась полностью в своей плоскости скольжения, то смещение происходило бы только на одно

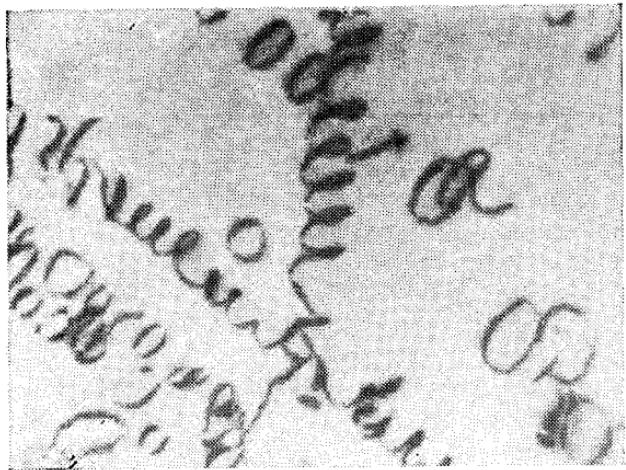


Рис. 20.17. Электронно-микроскопический снимок дислокационных петель, образовавшихся в результате скопления и слияния вакансий в твердом растворе Al — 5% Mg, закаленного от 550 °C. Спиралевидные дислокации образуются путем «переползания» винтовых дислокаций в результате осаждения вакансий. Увеличение $\times 43\,000$. (A. Eikum, G. Thomas.)

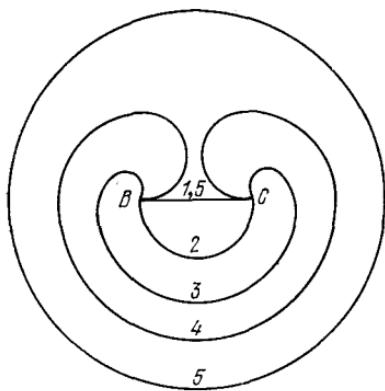


Рис. 20.18. Схема, иллюстрирующая предложенную Франком и Ридом модель размножения дислокаций. Показаны последовательные этапы образования дислокационной петли из исходного отрезка BC линии дислокации. Процесс может повторяться многократно.

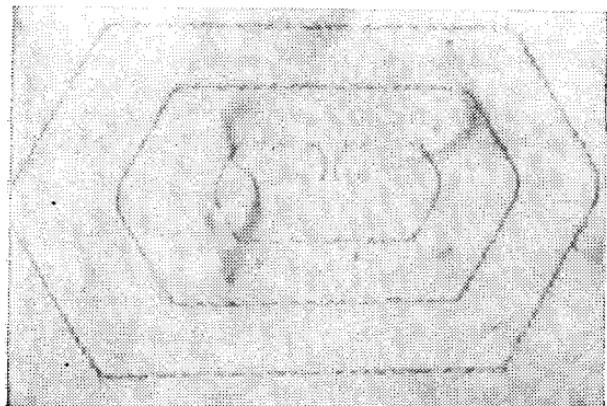


Рис. 20.19. Источник Франка — Рида в кремниевом, декорированном медью. Снимок сделан в инфракрасном свете. Видны две уже образовавшиеся дислокационные петли и третья, внутренняя, почти образовавшаяся [16].

межатомное расстояние, тогда как в действительности обычно наблюдаемое смещение составляет от 100 до 1000 межатомных расстояний.

Размножение дислокаций и скольжение. Рассмотрим замкнутую дислокационную петлю радиуса r , которая охватывает область того же радиуса, претерпевшую сдвиг. Такая дислокация будет частично винтовой, частично краевой, а на большей части длины — смешанного типа. Поскольку энергия деформаций, связанных с дислокационной петлей, возрастает пропорционально длине петли, последняя будет стремиться сократиться. Однако если при этом действует скалывающее напряжение, способствующее развитию скольжения, то петля будет стремиться расширяться. Отрезок дислокационной линии, закрепленной на конусе (рис. 20.18), называется *источником Франка — Рида*¹), и, как видно из рисунка, из него в одной и той же плоскости скольжения может развиться большое число «концентрических» дислокационных петель. Этот и аналогичные типы механизмов размножения дислокаций приводят к возникновению скольжения и к возрастанию плотности дислокаций при пластической деформации. Прекрасный пример дислокационного источника показан на рис. 20.19.

ПРОЧНОСТЬ СПЛАВОВ

Чистые кристаллы обладают высокой пластичностью и текут при очень малых напряжениях. Существуют четыре основных способа упрочнения сплавов, позволяющих добиться того, чтобы материал выдерживал напряжения сдвига, достигающие $10^{-2} G$. Эти способы следующие: 1) механическое торможение движения дислокаций, 2) закрепление дислокаций растворенными атомами, 3) противодействие движению дислокаций путем создания ближнего порядка и 4) увеличение плотности дислокаций, приводящее в результате к переплетению дислокаций. Таким образом, успех применения любого механизма упрочнения зависит от того, насколько эффективно удается затормозить движение дислокаций. Существует еще один, пятый механизм, сущность которого сводится к удалению из кристалла всех дислокаций. Этот способ пригоден для некоторых тонких нитевидных кристаллов (усов) и будет рассмотрен ниже в разделе, посвященном росту кристаллов.

Наиболее непосредственным способом создания механического торможения дислокаций является введение в кристалл

¹⁾ Источник Франка — Рида в описанном здесь классическом варианте наблюдается редко. Чаще встречаются некоторые его модификации; см., например, работу Томаса [15].

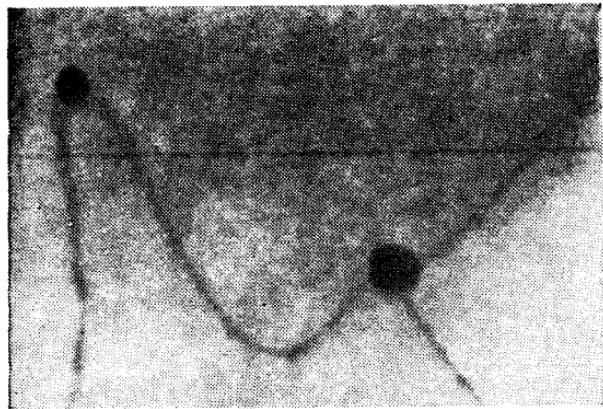


Рис. 20.20. Дислокации, закрепленные атомами примеси в MgO. (Электронно-микроскопическая фотография Томаса и Ушберна.)

мелких частиц другой фазы. Этот процесс имеет место при твердении стали, когда частицы карбива железа выпадают в железе, или при твердении алюминия, где выпадают частицы Al_2Cu . Случай закрепления дислокаций атомами примеси показан на рис. 20.20.

При упрочнении путем введения в кристалл мелких частиц другой фазы возможны два случая: либо частица может деформироваться вместе с матрицей, для чего требуется, чтобы частица пересекалась дислокацией, либо частица не пересекается дислокацией¹⁾, то напряжение, которое необходимо приложить, чтобы дислокация могла «прорваться» между частицами, расположенными на расстоянии L друг от друга в плоскости скольжения, определяется приблизительно соотношением

$$\frac{\sigma}{G} = \frac{b}{L}. \quad (20.12)$$

Чем меньше расстояние между частицами L , тем больше должно быть напряжение σ . В самом начале процесса выпадения мелкодисперсной фазы L велико, а прочность мала. Как только процесс выпадения в основном закончился и образовалось достаточно много мелких частиц, величина L достигает минимума, а прочность — максимума. Если выдерживать сплав при высокой температуре, то некоторые частицы начнут расти, другие — растворяться; в результате L снова увеличится, а прочность уменьшится.

В случае разбавленных твердых растворов прочность обусловливается закреплением дислокаций растворенными атомами. Коттрел установил, что растворимость инородных атомов вблизи дислокаций выше, чем в неискаженной части кристалла. Например, атом, стремящийся «раздвинуть» решетку кристалла,

¹⁾ Частицы твердых интерметаллических фаз, например таких, как огнеупорные окислы, не могут быть разрушены дислокациями.

будет попадать в область растяжения вблизи краевой дислокации. Наоборот, атом, имеющий малый размер, будет попадать преимущественно в область сжатия вблизи дислокации, — дислокация создает в месте своего нахождения как область растяжения, так и область сжатия. В результате сосредоточения растворенных атомов вблизи дислокаций вокруг каждой дислокации при охлаждении кристалла до температур, при которых подвижность растворенных атомов все еще велика, будет создаваться облако растворенных атомов.

При достаточно низких температурах диффузия растворенных атомов резко замедляется и облако растворенных атомов закрепляется в кристалле. Когда дислокация перемещается и покидает облако растворенных атомов, энергия кристалла возрастает. Увеличение энергии может обеспечиваться только возрастающим напряжением, действующим на дислокацию, так как оно выталкивает дислокацию из облака растворенных атомов. Таким образом, наличие в кристалле облаков растворенных атомов ведет к его упрочнению.

В чистых кристаллах прохождение дислокации в плоскости скольжения не изменяет энергии связи в этой плоскости после того, как дислокация прошла через нее. Внутренняя энергия кристалла остается прежней. То же справедливо и в отношении неупорядоченных твердых растворов, поскольку и после скольжения растворенные атомы расположены в плоскости скольжения по-прежнему неупорядоченно. Однако, как показано в гл. 19, большинство твердых растворов обладает ближним порядком. Атомы различных сортов располагаются в узлах решетки не беспорядочно; они стремятся разместиться так, чтобы иметь вокруг себя избыток или, наоборот, недостаток пар атомов другого сорта.

Таким образом, в упорядоченных сплавах дислокации имеют тенденцию двигаться парами: вторая дислокация «упорядочивает» местный беспорядок, создаваемый первой дислокацией.

Прочность кристаллического материала в результате пластической деформации возрастает. Это явление называется *деформационным упрочнением* или *наклепом*. Считают, что прочность возрастает из-за увеличения плотности дислокаций, что существенно затрудняет перемещение данной дислокации в плоскости скольжения, пронизанной многими другими дислокациями. Перемещение особенно затруднено, когда одна винтовая дислокация пытается пересечь другую; при этом могут образовываться вакансии и внедренные атомы. В упорядоченных материалах часто применяется деформационное упрочнение, но область его использования ограничивается достаточно низкими температурами, при которых не происходит отжиг.

Важным фактором, способствующим деформационному упрочнению, является не общая плотность дислокаций, а их расположение. В большинстве металлов дислокации стремятся

образовать ячейки областей (рис. 20.16), свободных от дислокаций, размерами порядка 1 микрона. Но если мы не можем получить однородную высокую плотность дислокаций, мы не сможем деформационно упрочнить металл до его теоретической прочности из-за скольжения в областях, свободных от дислокаций. Равномерная плотность достигается взрывной деформацией или специальными термомеханическими обработками [17].

Любой из механизмов упрочнения кристаллов может повысить предел прочности до величины порядка $10^{-3} — 10^{-2} G$. Все механизмы становятся неэффективными при температурах, когда процессы диффузии могут проходить со значительной скоростью. Когда диффузия происходит быстро, частицы микродисперсной фазы растворяются, облака растворенных атомов перемещаются вместе с дислокациями, ближний порядок после прохождения дислокаций восстанавливается, переползание дислокаций и отжиг ведут к уменьшению плотности дислокаций. Остаточная зависящая от времени деформация называется *ползучестью*. Не обратимому движению предшествует предел упругости. При разработке сплавов, пригодных для использования при высоких температурах, основной задачей является значительное понижение скорости диффузионных процессов, с тем, чтобы указанные четыре механизма упрочнения сохраняли бы свою эффективность вплоть до высоких температур. Однако основной проблемой при создании твердых сплавов является не прочность, а пластичность, отсутствие которой приводит к разрушению сплава.

ДИСЛОКАЦИИ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Франком и его сотрудниками было установлено, что в некоторых случаях дислокации могут играть определяющую роль в процессах роста кристаллов¹⁾). При выращивании кристаллов в условиях небольшого пересыщения (порядка 1 %) было замечено, что наблюдаемая скорость роста значительно превышает теоретически рассчитанную для идеального кристалла. Объяснение наблюданной скорости роста дал Франк, исходя из дислокационных представлений.

Теория роста идеальных кристаллов предсказывает, что при росте кристалла из паров пересыщение (отношение данного давления паров к равновесному) должно быть порядка 10 для возникновения кристаллических зародышей, порядка 5 — для образования жидких капелек и около 1,5 — для создания на поверхности идеального кристалла двухмерных мономолекуляр-

¹⁾ Для того чтобы получить исчерпывающее представление о рассматриваемом вопросе, см. работы [18] и [19]. Длинноцепочечные полимерные молекулы кристаллизуются в плоские пластинки и имеют необычную картину кристаллизации; см. обзор Келлера [20].

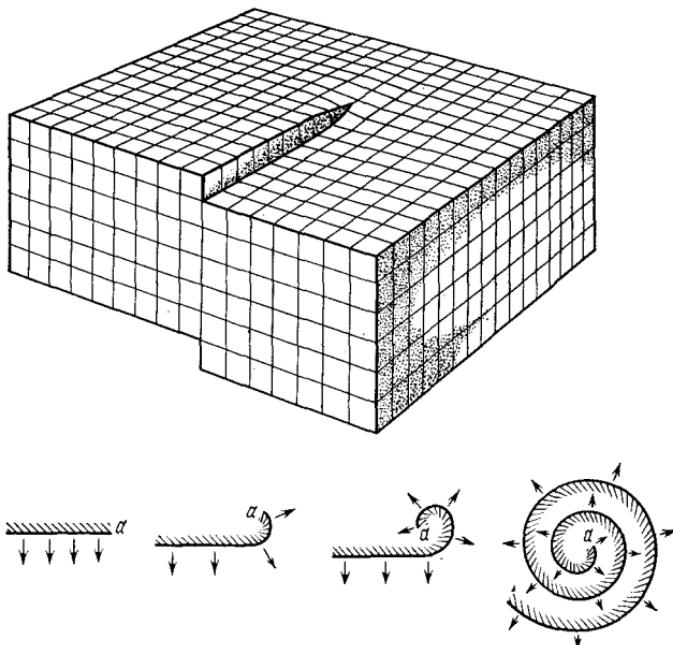


Рис. 20.21. Развитие спиральной «лесенки», образующейся в результате пересечения винтовой дислокации с поверхностью кристалла. Каждый куб изображает собой молекулу. (По Франку.)

ных зародышей. Однако Фольмер и Шульце наблюдали рост кристаллов иода при пересыщении паров иода менее 1%, причем минимальная наблюдавшаяся ими скорость роста была в e^{3000} раз больше предсказываемой по теории роста идеальных кристаллов. Это было значительным расхождением между теорией и экспериментом.

Такое расхождение можно объяснить трудностью создания на поверхности кристалла зародышей новых мономолекулярных слоев в том случае, когда поверхность кристалла совершенна. Если же имеется винтовая дислокация типа изображенной схематически на рис. 20.21, то в зарождении нового слоя нет никакой необходимости, поскольку кристалл будет спирально расти от *края ступеньки*. (Атом может быть связан со ступенькой сильнее, чем с плоской поверхностью.) Вычисление скорости роста, основанное на этом механизме, дает результаты, хорошо согласующиеся с наблюдениями. Поэтому следует, видимо, считать, что все кристаллы в природе, выросшие при малых пересыщениях, содержат дислокации, ибо в противном случае они не могли бы вырасти.

Спиральный механизм роста наблюдается для многих кристаллов. Прекрасный пример такого роста на отдельной винтовой дислокации показан на рис. 20.22. Рост на нескольких дислокациях показан на рис. 20.23.

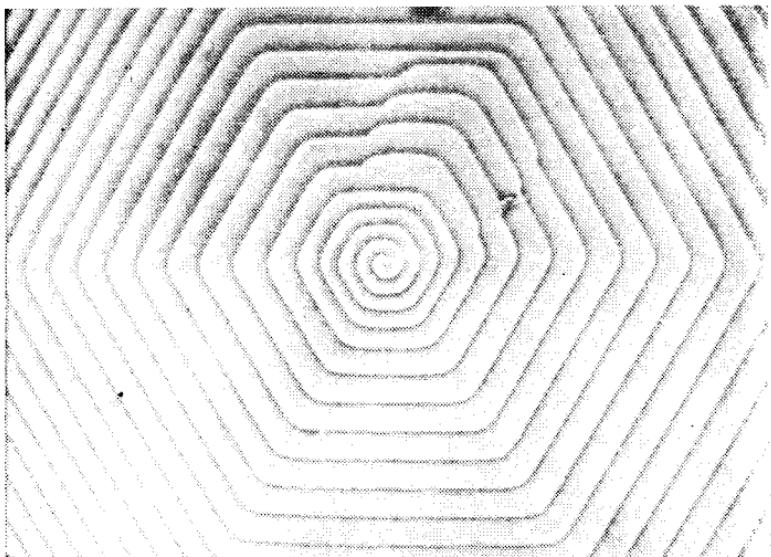


Рис. 20.22. Микрофотография гексагональной спирали роста в кристалле SiC. Высота ступеньки 165 Å. (A. R. Verma.)

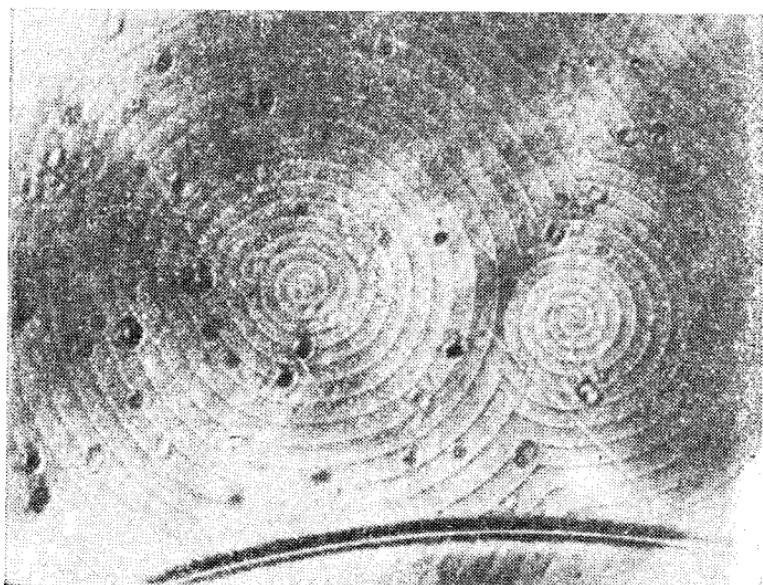


Рис. 20.23. Микрофотография элементарных спиралей роста с почти круговой симметрией в SiC. В левой части рисунка виден выход на поверхность кристалла правовинтовой и левовинтовой дислокаций. Спираль левовинтовой дислокации делает около трех витков до встречи с выступами, образованными правовинтовой дислокацией. С этого момента, согласно теории, образуются замкнутые петли, имеющие в основном (с незначительным искажением на малом участке) круговую форму. Высота ступенек этих круговых спиралей 15 Å. В правой части рисунка видна единичная левовинтовая спираль и кризая пересечения ее со ступеньками, образованными спиралью слева. (A. R. Verma.)

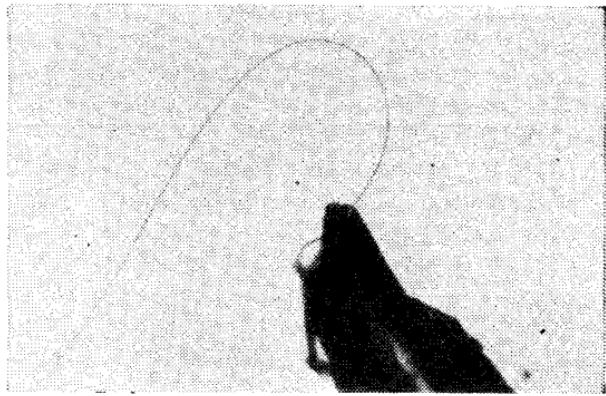


Рис. 20.24. Нитевидный кристалл меди, деформированный до 1,5%. (S. S. Brenner.)

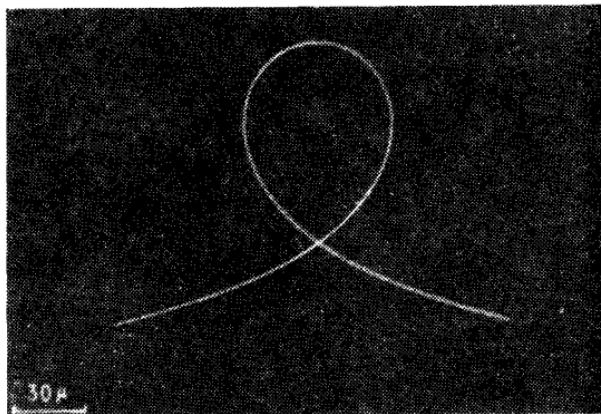


Рис. 20.25. Нитевидный кристалл никеля диаметром 1000 Å, согнутый в петлю. (По Деблуа.)

Если скорость роста не зависит от направления на плоскости грани, картина роста может быть описана спиралью Архимеда:

$$r = a\theta, \quad (20.13)$$

где a — постоянная. Такая спираль имеет некоторый предельный минимальный радиус кривизны вблизи дислокации, величина которого определяется степенью пересыщения. Если радиус кривизны слишком мал, атомы на этом участке кривой испаряются до тех пор, пока не установится равновесная кривизна. По мере удаления от центра каждая часть ступеньки приобретает новые атомы с постоянной скоростью, так что $dr/dt = \text{const}$.

Усы. Наблюдавшийся при больших пересыщенных рост тонких нитевидных кристаллов (усов) не связан, по-видимому, с необходимостью наличия более чем одной дислокации. Возможно, что эти кристаллы содержат единственную осевую винтовую дислокацию, которая обуславливает его преимущественный

рост в одном направлении. Если предположить, что нитевидные кристаллы вообще не содержат дислокаций, то можно ожидать, что они будут обладать очень высокой прочностью, близкой к вычисленному теоретически значению порядка $G/30$, о котором выше шла речь.

Присутствие единственной винтовой дислокации не может уменьшить прочность нитевидного кристалла, так как при растяжении кристалла на эту дислокацию не действует напряжение сдвига, а напряжение оказывается при этом параллельным вектору Бюргерса, т. е. напряжение не действует в направлении, которое может вызвать скольжение. Херринг и Голт [21] (см. также работу [22]) исследовали усы олова, имеющие радиус около 10^{-4} см, и установили, что их упругие свойства близки к тем, которые теория предсказывает для идеальных кристаллов. Измеренные ими деформации у предела текучести соответствуют напряжениям сдвига порядка $10^{-2} G$, т. е. оказываются в 1000 раз больше, чем для массивных образцов олова. Это подтверждает ранее сделанные оценки прочности для идеальных кристаллов.

Упругие свойства, близкие к теоретическим, наблюдались для ряда материалов. Упругая деформация усов меди до высокой степени деформации показана на рис. 20.24. Ферромагнитные доменные структуры усов железа были проиллюстрированы в гл. 16; монодоменный нитевидный кристалл никеля показан на рис. 20.25.

ЗАДАЧИ

20.1. Линии плотнейшей упаковки. Показать, что направления плотнейшей атомной упаковки для кубических гранецентрированных структур суть направления $\langle 110 \rangle$, а для кубических объемноцентрированных структур — $\langle 111 \rangle$.

20.2. Пары дислокаций. а) Найти пару дислокаций, эквивалентную ряду вакантных узлов, б) эквивалентную ряду атомов в междоузлиях.

20.3. Сила, действующая на дислокацию. Имеется кристалл в форме куба со стороной L , содержащий краевую дислокацию с вектором Бюргерса b . К верхней и нижней граням кристалла приложено напряжение сдвига σ в направлении скольжения. Показать, используя энергетический баланс, что на единицу длины дислокации действует сила $F = b\sigma$.

А РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

Мы рассмотрим нормальные моды электромагнитных волн в конечных кристаллах²⁾, чтобы получить закон дисперсии $\omega(\mathbf{k})$, т.е. зависимость частоты от волнового вектора \mathbf{k} . Законы дисперсии дают полосы запрещенных значений \mathbf{k} , которые удовлетворяют условию Брэгга — Вульфа $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2$. Для частот внутри запрещенной полосы волновые векторы не являются вещественными. Это означает, что электромагнитные волны, имеющие волновой вектор, удовлетворяющий условию Брэгга — Вульфа, не могут без затухания распространяться в кристалле. Мы воспользуемся мгучим методом анализа Фурье.

Основное предположение состоит в том, что поляризация $\mathbf{P}(x)$, т.е. электрический дипольный момент единицы объема, линейно зависит от напряженности электрического поля $\mathbf{E}(x)$, что можно записать в виде

$$\mathbf{P}(x) = \chi(x) \mathbf{E}(x), \quad (\text{A.1})$$

где $\chi(x)$ — диэлектрическая восприимчивость кристалла в точке x (см. гл. 13).

Записывая поляризацию в виде (A.1), мы для удобства предполагали, что связь между \mathbf{P} и \mathbf{E} — локальная, т.е. что поляризация в точке x определяется электрическим полем в точке x (и не зависит от электрических полей в других точках x'). При частотах рентгеновского диапазона восприимчивость χ по порядку величины около 10^{-4} или меньше. Сама восприимчивость может быть функцией не только x , но и частоты ω , однако, за исключением области частот, близких к краю поглощения рентгеновских лучей, и областей резонанса оптического поглощения, у нас нет необходимости учитывать частотную зависимость χ .

Для анализа восприимчивости кристаллической решетки можно воспользоваться разложением $\chi(x)$ в ряд Фурье:

$$\chi(x) = \sum_{\mathbf{G}} \chi_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}}, \quad (\text{A.2})$$

где \mathbf{G} пробегает все узлы обратной решетки, включая и $\mathbf{G} = 0$. Для вещественных $\chi(x)$ легко показать, что коэффициенты $\chi_{-\mathbf{G}}^*(x)$ должны быть

¹⁾ Во всех приложениях используется только система единиц СГС.

²⁾ Эта проблема рассматривалась в ряде работ. Укажем, например, Форстерлинга [1] и Фусса [2].

равными $\chi_{\mathbf{G}}(\mathbf{x})$. Это видно из того, что в сумме (A.2) в этом случае пары членов

$$\chi_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}} + \chi_{-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}} \quad (\text{A.3})$$

должны быть тождественно равны комплексно сопряженным парам. Сумма в (A.2) берется только по векторам обратной решетки по причине того, что величина $\chi(\mathbf{x})$ инвариантна относительно трансляций на векторы, компоненты которых кратны постоянным решетки.

Коэффициенты Фурье $\chi_{\mathbf{G}}$ в разложении восприимчивости имеют важное значение и прямо пропорциональны рентгеновским структурным факторам $\mathcal{F}_{\mathbf{G}}$ (см. гл. 2). Мы можем путем обратного преобразования (A.2) получить выражение для $\chi_{\mathbf{G}}$ через $\chi(\mathbf{x})$:

$$\chi_{\mathbf{G}} = V^{-1} \int_V d^3x \chi(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}}, \quad (\text{A.4})$$

где V — объем кристалла. Чтобы получить этот результат, следует умножить обе стороны (A.2) на $\exp(-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{x})$ и проинтегрировать по объему кристалла V :

$$\int d^3x \chi(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{x}} = \sum_{\mathbf{G}} \chi_{\mathbf{G}} \int d^3x e^{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{x}} = \chi_{\mathbf{G}} V, \quad (\text{A.5})$$

поскольку интеграл от $\exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{x}]$ равен V при $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$, а в остальных случаях (т. е. $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$) он равен нулю. Чтобы убедиться в равенстве его нулю в этих остальных случаях, рассмотрим, например, одномерную решетку (цепочку) из N ячеек (пусть постоянная решетки равна a). Тогда $\mathbf{G} - \mathbf{G}' = 2\pi h/a$, где h — целое число, и

$$\int_0^{Na} dx e^{i2\pi h x/a} = \frac{1}{2\pi iha} (e^{i2\pi Nh} - 1) = 0, \quad (\text{A.6})$$

поскольку Nh — целое число.

Уравнение распространения электромагнитных волн. Электромагнитное поле в кристалле не обязано обладать трансляционной инвариантностью с периодичностью решетки, и поэтому вектор напряженности электрического поля, исходя из общего подхода, основанного на анализе Фурье, естественно представить не в виде суммы типа (A.2), а в виде интеграла Фурье:

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = \int d^3K \mathbf{E}(K) e^{iK \cdot x}. \quad (\text{A.7})$$

Подставляя (A.2) и (A.7) в (A.1), мы найдем поляризацию:

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}) = \left(\sum_{\mathbf{G}} \chi_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}} \right) \left(\int d^3k \mathbf{E}(k) e^{ik \cdot x} \right) = \sum_{\mathbf{G}} \chi_{\mathbf{G}} \int d^3K \mathbf{E}(K - \mathbf{G}) e^{iK \cdot x}, \quad (\text{A.8})$$

где в качестве переменной интегрирования мы ввели $K = k + G$.

Итак, нас интересует решение уравнения распространения электромагнитной волны:

$$c^2 \nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}). \quad (\text{A.9})$$

Мы ищем какое-нибудь решение уравнения (A.9), для которого все компоненты Фурье $\mathbf{E}(\mathbf{K} - \mathbf{G})$ имеют одинаковую периодическую (гармоническую) зависимость от времени, т.е. зависимость вида $\exp(-i\omega t)$. Такие решения будут являться нормальными колебаниями (модами) электромагнитного поля в кристалле. Далее, используя представление (A.7), запишем левую часть (A.9) в виде:

$$c^2 \nabla^2 \mathbf{E} = -c^2 \int d^3 K K^2 \mathbf{E}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}}; \quad (\text{A.10})$$

имея в виду (A.7) и (A.8), правую часть (A.9) запишем в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) &= \\ &= -\omega^2 \int d^3 K \left\{ (1 + 4\pi\chi_0) \mathbf{E}(\mathbf{K}) + 4\pi \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \chi_{\mathbf{G}} \mathbf{E}(\mathbf{K} - \mathbf{G}) \right\} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Уравнение (A.9) удовлетворяется, если коэффициенты при $\exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x})$ равны между собой. Отсюда следует, что

$$c^2 K^2 \mathbf{E}(\mathbf{K}) = \omega^2 \sum_{\mathbf{G}} \epsilon_{\mathbf{G}} \mathbf{E}(\mathbf{K} - \mathbf{G}), \quad (\text{A.12})$$

где величина $1 + 4\pi\chi_0$ равна ϵ_0 , а величина $4\pi\chi_{\mathbf{G}}$ обозначена через $\epsilon_{\mathbf{G}}$. Итак, мы получили систему однородных линейных алгебраических уравнений (A.12), вид которых зависит от структуры кристалла через коэффициенты Фурье $\epsilon_{\mathbf{G}}$. Приближенное решение уравнений (A.12) будем искать для рентгеновской области, где можно предполагать, что $\epsilon_0 \gg \epsilon_{\mathbf{G}}$, поскольку $\chi_{\mathbf{G}} \ll 1$.

Брэгговское отражение. В случае рентгеновских лучей волновой вектор \mathbf{k} может быть порядка вектора обратной решетки \mathbf{G} . Наиболее интересная ситуация имеет место для тех векторов \mathbf{G} , для которых выполняется условие

$$(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 = k^2, \quad \text{или} \quad 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = G^2. \quad (\text{A.13})$$

Это и есть известное условие дифракции Брэгга. Когда это условие приближенно выполняется, величины $c^2(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2$ и c^2k^2 оказываются приближенно равными при одном и том же значении $\omega^2\epsilon_0$. Можно показать, что в этом случае падающая волна $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ и отраженная брэгговская волна $\mathbf{E}(\mathbf{k} - \mathbf{G})$ будут в кристалле доминирующими. Уравнения (A.12) в этом случае упрощаются и принимают вид

$$c^2 k^2 \mathbf{E}(\mathbf{k}) = \omega^2 [\epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{k}) + \epsilon_{\mathbf{G}} \mathbf{E}(\mathbf{k} - \mathbf{G})], \quad (\text{A.14})$$

где мы вместо \mathbf{K} написали \mathbf{k} . Далее, подставляя в (A.12) вместо \mathbf{K} величину $\mathbf{k} - \mathbf{G}$, получим:

$$c^2 (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 \mathbf{E}(\mathbf{k} - \mathbf{G}) = \omega^2 [\epsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{k} - \mathbf{G}) + \epsilon_{-\mathbf{G}} \mathbf{E}(\mathbf{k})]. \quad (\text{A.15})$$

Здесь мы, исходя из (A.2), можем заменить $\epsilon_{-\mathbf{G}}$ величиной $\epsilon_{\mathbf{G}}^*$.

Уравнения (A.14) и (A.15) составляют вместе систему связанных линейных уравнений для амплитуд поля $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ и $\mathbf{E}(\mathbf{k} - \mathbf{G})$. Нетривиальные решения этих уравнений существуют при условии равенства нулю детерминанта, составленного из их коэффициентов:

$$\begin{vmatrix} c^2 k^2 - \omega^2 \epsilon_0 & -\omega^2 \epsilon_G \\ -\omega^2 \epsilon_G^* & c^2 (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - \omega^2 \epsilon_0 \end{vmatrix} = 0, \quad (\text{A.16})$$

или

$$\omega^4 (\epsilon_0^2 - |\epsilon_G|^2) - \omega^2 \epsilon_0 c^2 [k^2 + (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2] + c^4 k^2 (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 = 0. \quad (\text{A.17})$$

Условие Брэгга имеет место, когда величина $(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2$ точно равна k^2 . Значение \mathbf{k} для этого случая обозначим через \mathbf{k}_0 . Тогда (A.17) примет вид

$$\omega^4 (\epsilon_0^2 - |\epsilon_G|^2) - 2\omega^2 \epsilon_0 c^2 k_0^2 + c^4 k_0^4 = 0. \quad (\text{A.18})$$

Решая это квадратное относительно ω^2 уравнение, получим два корня:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{c^2 k_0^2}{\epsilon_0 \pm |\epsilon_G|}. \quad (\text{A.19})$$

Для вещественных значений ω , лежащих в интервале между ω_+ и ω_- , корни уравнения (A.17) для комплексных значений \mathbf{k} соответствуют волнам, затухающим с расстоянием. На рис. A.1 приведена дисперсионная кривая,

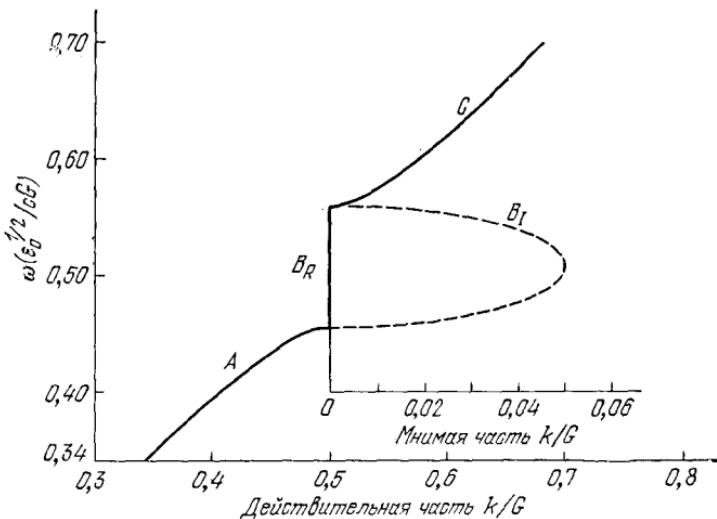


Рис. А.1. Дисперсионная кривая с областью запрещенных частот, отвечающей брэгговскому отражению. Если в уравнение (A.17) подставить вещественные значения частот и затем разрешить это уравнение относительно волнового числа k , то мы установим, что k вещественны на ветвях A и C дисперсионной кривой. Ветвь A начинается с нуля и претерпевает разрыв (нижний) при $k = 1/2G$. Ветвь C начинается в верхней точке разрыва (при $k = 1/2G$). Ветвь B при $k = 1/2G$ отвечает комплексным значениям ω , причем вещественная часть k на всей ширине разрыва равна $k = 1/2G$ (ветвь B_R), а мнимая — изменяется; ход этого изменения показан пунктиром (ветвь B_L). Приведенная кривая для наглядности построена для случая $\epsilon_G = 0,2\epsilon_0$, т. е. для неправдоподобно большого значения ϵ_G .

илюстрирующая вещественную и комплексную области значений корней для случая выполнения условия (A.13). Про частоты в интервале между ω_+ и ω_- говорят, что они лежат в *запрещенной полосе*. Волны с частотами в этой области в кристалле не распространяются, но испытывают сильное отражение.

Эти утверждения проще всего продемонстрировать на примере, в котором векторы \mathbf{k} и $\mathbf{k} - \mathbf{G}$ почти равны по величине, но точно противоположны по направлению. Подставим в уравнение (A.17) значение $k = 1/2G + \delta$, где $\delta \ll 1/2G$. Тогда получим:

$$\delta^4 - 2\delta^2 \left(\frac{1}{4} G^2 + \frac{\omega^2 \epsilon_0}{c^2} \right) + \left(\frac{1}{4} G^2 \right)^2 - 2 \left(\frac{1}{4} G^2 \right) \left(\frac{\omega^2 \epsilon_0}{c^2} \right) + \frac{\omega^4}{c^4} (\epsilon_0^2 - |\epsilon_G|^2) = 0. \quad (\text{A.20})$$

Членом δ^4 пренебрежем и будем решать уравнение относительно δ для произвольной частоты $\omega^2 = (1/2Gc)^2/\epsilon_0$, лежащей внутри интервала между ω_+ и ω_- . Итак, после отбрасывания δ^4 уравнение (A.20) примет вид:

$$-2\delta^2 \left(\frac{1}{2} G^2 \right) + \left[- \left(\frac{1}{4} G^2 \right)^2 + \left(\frac{1}{4} \frac{G^2}{\epsilon_0} \right)^2 (\epsilon_0^2 - \epsilon_G^2) \right] = 0, \quad (\text{A.21})$$

или

$$4\delta^2 = - \left(\frac{1}{4} G^2 \right) \left(\frac{\epsilon_G}{\epsilon_0} \right)^2; \quad \delta = \pm i \left(\frac{1}{2} G \right) \frac{\epsilon_G}{2\epsilon_0}. \quad (\text{A.22})$$

Следовательно, для частот, лежащих вблизи середины запрещенной полосы, волновой вектор описывается выражением

$$k = \frac{1}{2} G \left(1 \pm i \frac{\epsilon_G}{2\epsilon_0} \right). \quad (\text{A.23})$$

Затухание с расстоянием нормальных волн (мод) определяется в основном величиной ϵ_G — компонентой диэлектрической восприимчивости при данной величине вектора обратной решетки \mathbf{G} .

В. ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Рассмотрим систему из двух идентичных линейных осцилляторов 1 и 2, находящихся на расстоянии R один от другого. Каждый осциллятор несет заряды $\pm e$; примем расстояния между зарядами соответственно равными x_1 и x_2 (рис. В.1). Пусть колебания происходят вдоль оси x ; p_1 и p_2 — импульсы: $m(dx_1/dt)$ и $m(dx_2/dt)$. Для гамильтониана такой системы (в невозмущенном состоянии) имеем:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} \beta x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} \beta x_2^2. \quad (\text{B.1})$$



Рис. В.1. Координаты двух осцилляторов.

Резонансные частоты осцилляторов (когда можно пренебречь взаимодействием между ними, например, при достаточно большом R) одинаковы:

$$\omega_0^{(1)} = \omega_0^{(2)} = \omega_0 = (\beta/m)^{1/2}. \quad (B.2)$$

Резонансная частота ω_0 совпадает с собственной частотой простого гармонического осциллятора.

Пусть \mathcal{H}_1 — энергия взаимодействия между осцилляторами. Геометрия системы показана на рис. В.1. В качестве координаты, описывающей расстояние между ядрами, возьмем R . Тогда выражение для \mathcal{H}_1 можно записать в виде:

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 - x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2}. \quad (B.3a)$$

В приближении $|x_1|, |x_2| \ll R$ имеем:

$$\mathcal{H}_1 \approx -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}. \quad (B.3b)$$

Полный гамильтониан ($\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$), если взять \mathcal{H}_1 в приближении (B.3b), может быть легко диагонализован путем линейного преобразования к нормальным модам; введем нормальные координаты x_s и x_a следующим образом:

$$x_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2), \quad x_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2). \quad (B.4)$$

Решая (B.4) относительно x_1 , x_2 , получим:

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_s + x_a), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_s - x_a). \quad (B.5)$$

Индексы s и a относятся к симметричной и антисимметричной модам соответственно. Далее можно ввести соответствующие этим двум модам импульсы p_s и p_a :

$$p_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_s + p_a), \quad p_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_s - p_a). \quad (B.6)$$

После преобразований (B.5) и (B.6) для полного гамильтониана \mathcal{H} имеем:

$$\mathcal{H} = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} \left(\beta - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(\beta + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right]. \quad (B.7)$$

Из изучения вида (B.7) легко найти две частоты связанных осцилляторов:

$$\omega = \left[\frac{1}{m} \left(\beta \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) \right]^{1/2} \approx \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{\beta R^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{\beta R^3} \right)^2 + \dots \right], \quad (B.8)$$

где для ω_0 имеем (B.2). В (B.8) мы разложили в ряд квадратный корень.

Энергия нулевых колебаний системы равна $1/2\hbar(\omega_s + \omega_a)$; полная энергия уменьшается из-за взаимодействия на величину

$$\Delta U = \frac{1}{2} \hbar (\Delta \omega_s + \Delta \omega_a) = -\hbar \omega_0 \cdot \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{\beta R^3} \right)^2. \quad (B.9)$$

Это взаимодействие проявляется в притяжении, которое обратно пропорционально седьмой степени расстояния между двумя осцилляторами.

Поляризуемость осциллятора, по определению поляризуемости (см. гл. 13), равна отношению

$$\alpha = \frac{\text{электрический дипольный момент}}{\text{напряженность электрического поля}} = \frac{e^2}{\beta}. \quad (\text{B.10})$$

Итак, для ΔU имеем:

$$\Delta U = -\hbar\omega_0 \frac{a^2}{2R^6} = -\frac{C}{R^6}, \quad (\text{B.11})$$

где $C = \hbar\omega_0\alpha^2$. Это и есть обсуждавшееся в гл. 3 *ван-дер-ваальсовое взаимодействие* (3.3). Это взаимодействие относится к числу квантовых взаимодействий, поскольку $\Delta U \rightarrow 0$ при $\hbar \rightarrow 0$. Резюмируя, можно сказать, что энергия нулевых колебаний системы уменьшается за счет диполь-дипольного взаимодействия $\mathcal{H}_1 = -2e^2x_1x_2/R^3$ (B.3), хотя дипольный момент $-ex_1$, усредненный по изолированному атому, равен нулю.

Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие приводит к притяжению даже между параллельными пластинками плоского конденсатора. Весьма простая и изящная теория для этой геометрии была предложена Казимиром [3]. Непосредственные измерения взаимодействия между параллельными пластинками были выполнены Б. Н. Дерягиным [4].

Расчет ван-дер-ваальсовых сил между двумя атомами водорода дан в курсе Полинга и Уилсона [5]. Эффекты запаздывания изменяют форму взаимодействия на очень больших расстояниях; соответствующие поправки были вычислены Казимиром и Польдером [6].

С. СИНГУЛЯРНОСТИ ВАН ХОВА В ФУНКЦИИ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ

Для функции плотности состояний было получено выражение (6.34):

$$\mathcal{D}(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int \frac{dS_\omega}{v_g}. \quad (\text{C.1})$$

Из этого выражения можно видеть, что подинтегральная функция имеет сингулярность (особенность) там, где обращается в нуль групповая скорость $v_g = |\nabla_K \omega|$, т. е. там, где зависимость частоты ω от волнового вектора K имеет локальный плоский участок. Точки в K -пространстве, для которых это имеет место, называются *критическими точками*. Критическая точка может отвечать максимуму или минимуму функции, а также быть седловой точкой. Мы последовательно рассмотрим поведение функции плотности состояний в каждом из этих случаев. Приводимые ниже соображения относятся к любому дисперсионному закону (т. е. зависимости ω от K) и не ограничены случаем фононов. Они, следовательно, применимы к электронным энергетическим зонам (гл. 9) и к спектрам спиновых волн (гл. 16). В случае седловых точек ход изменения функции плотности состояний в зависимости от частоты меняется особенно резко, как можно видеть из графиков на рис. C.1, в и г.

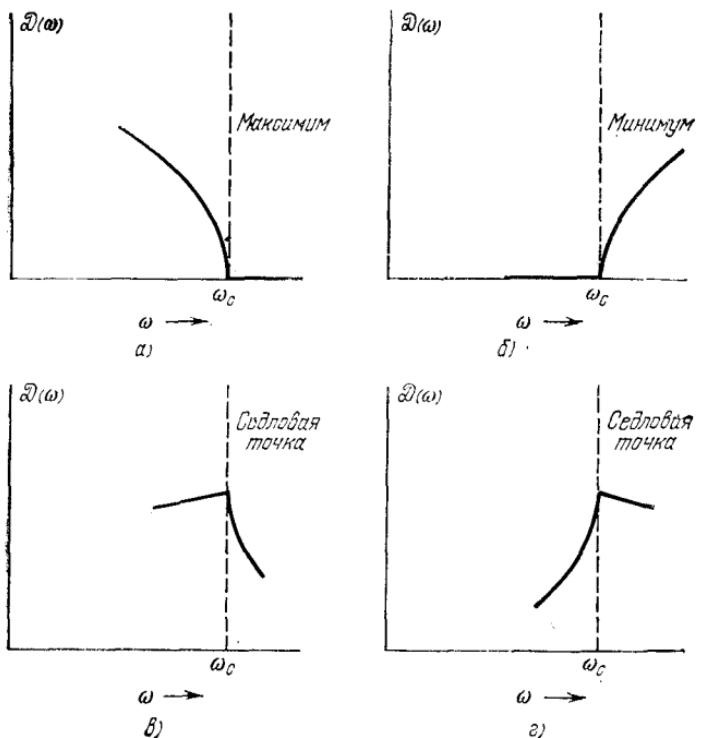


Рис. С.1. Разрывы функции плотности состояний $\mathcal{D}(\omega)$ вблизи критических точек (максимум, минимум и два типа седловых точек). Здесь кривые проведены лишь для вкладов в $\mathcal{D}(\omega)$ от локальных областей поверхности частот вблизи критических точек. (Эти вклады следует, вообще говоря, добавлять к зависимости $\mathcal{D}(\omega)$ общего вида, определяемой всей поверхностью частот $\omega(k)$.)

Пусть K_c является критической точкой. Введем разность $q = K - K_c$ и разложим функцию $\omega(q)$ в ряд вблизи критической точки. Ограничиваюсь в разложении первыми наиболее важными членами, получим:

$$\omega(q) = \omega_c + a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + a_3 q_3^2 + \dots \quad (\text{C.2})$$

Здесь q_1, q_2, q_3 соответствуют локальным главным осям поверхности постоянной частоты, ω_c — частота в критической точке (при $K = K_c$).

а) *Случай максимума.* Предположим для простоты, что локальная поверхность постоянной частоты имеет форму сферы; тогда

$$\omega(q) = \omega_c - aq^2. \quad (\text{C.3})$$

Для объема сферы радиуса q в фурье-пространстве имеем:

$$\Omega = \frac{4\pi}{3} q^3 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\omega_c - \omega}{a} \right)^{3/2}.$$

Тогда для функции плотности состояний вблизи ω_c , но при $\omega < \omega_c$ получим:

$$\mathcal{D}(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \left| \frac{d\Omega}{d\omega} \right| = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{2\pi}{a^{3/2}} (\omega_c - \omega)^{1/2}, \quad (\text{C.4})$$

а для значений $\omega > \omega_c$

$$\mathcal{D}(\omega) = 0. \quad (\text{C.5})$$

Это определение отражает вклад в плотность состояний того участка частотной поверхности вблизи ω_c , который отвечает значениям $\omega > \omega_c$. Зависимость $\mathcal{D}(\omega)$ в этом случае изображена графически на рис. С.1, а.

б) *Минимум*. Предположим, что

$$\omega(q) = \omega_c + aq^2. \quad (\text{C.6})$$

Из тех же соображений, что и выше, получим:

$$\mathcal{D}(\omega) = 0 \quad \text{для } \omega < \omega_c, \quad (\text{C.7})$$

$$\mathcal{D}(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{2\pi}{a^{1/2}} (\omega - \omega_c)^{1/2} \quad \text{для } \omega > \omega_c. \quad (\text{C.8})$$

График $\mathcal{D}(\omega)$ для этого случая приведен на рис. С.1, б.

в) *Седловая точка*. Предположим, что

$$\omega(q) = \omega_c - a(q_1^2 + q_2^2 - q_3^2). \quad (\text{C.9})$$

Чтобы найти плотность состояний для $\omega < \omega_c$, произведем преобразование координат:

$$\begin{aligned} q_1 a^{1/2} &= (\omega_c - \omega)^{1/2} \operatorname{ch} \xi \cos \varphi, \\ q_2 a^{1/2} &= (\omega_c - \omega)^{1/2} \operatorname{ch} \xi \sin \varphi, \\ q_3 a^{1/2} &= (\omega_c - \omega)^{1/2} \operatorname{sh} \xi. \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Подставив (C.10) в (C.9), можно убедиться в том, что (C.9) при этом выполняется; при подстановке используются известные соотношения:

$$\operatorname{ch}^2 \xi - \operatorname{sh}^2 \xi = 1, \quad \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi = 1. \quad (\text{C.11})$$

Для элемента объема в фурье-пространстве имеем:

$$dq_1 dq_2 dq_3 = \left| J \left(\frac{q_1, q_2, q_3}{\omega, \xi, \varphi} \right) \right| d\omega d\xi d\varphi, \quad (\text{C.12})$$

где J — якобиан преобразования:

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial q_1}{\partial \omega} & \frac{\partial q_2}{\partial \omega} & \frac{\partial q_3}{\partial \omega} \\ \frac{\partial q_1}{\partial \xi} & \frac{\partial q_2}{\partial \xi} & \frac{\partial q_3}{\partial \xi} \\ \frac{\partial q_1}{\partial \varphi} & \frac{\partial q_2}{\partial \varphi} & \frac{\partial q_3}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = \frac{(\omega_c - \omega)^{1/2}}{2a^{3/2}} \operatorname{ch} \xi. \quad (\text{C.13})$$

Якобиан раскрывается прямым расчетом, хотя это и несколько утомительно.

В результате для функции плотности состояний (все еще для $\omega < \omega_c$) получаем:

$$\mathcal{D}(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 d\omega \int J d\xi \int d\varphi = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 d\omega \frac{(\omega_c - \omega)^{1/2}}{2a^{3/2}} \int d(\operatorname{sh} \xi) \int d\varphi, \quad (\text{C.14})$$

где

$$d\omega \int J d\xi \int d\varphi$$

есть объем слоя в фурье-пространстве, ограниченный поверхностями постоянной частоты между ω и $\omega + d\omega$ [здесь использовано соотношение: $(ch \xi) d\xi = d(sh \xi)$]. Интеграл по $d\varphi$ равен 2π . Мы ограничили интересующую нас область внутренней частью фиксированной сферы радиуса Q вокруг критической точки K_c . Таким образом, полученное выражение для $\mathcal{D}(\omega)$ описывает лишь вклад от внутренней части этой сферы.

Верхний предел для $sh \xi$ находится из условия:

$$Q^2 = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = \frac{\omega_c - \omega}{a} (ch^2 \xi + sh^2 \xi) = \frac{\omega_c - \omega}{a} (1 + 2 sh^2 \xi); \quad (C.15)$$

отсюда получим:

$$\int d(sh \xi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{aQ^2}{\omega_c - \omega} - 1 \right)^{1/2}; \quad (C.16)$$

следовательно,

$$\mathcal{D}(\omega) \sim (Q^2 + \omega - \omega_c)^{1/2} \quad \text{для } \omega < \omega_c. \quad (C.17)$$

Для области значений $\omega - \omega_c \ll Q$, разложив (C.17) в ряд, получим:

$$\mathcal{D}(\omega) \sim Q - \frac{\omega_c - \omega}{2Q}. \quad (C.17a)$$

Чтобы найти плотность состояний для $\omega > \omega_c$, воспользуемся другим преобразованием координат, а именно:

$$\begin{aligned} q_1 a^{1/2} &= (\omega - \omega_c)^{1/2} sh \xi \cos \varphi, \\ q_2 a^{1/2} &= (\omega - \omega_c)^{1/2} sh \xi \sin \varphi, \\ q_3 a^{1/2} &= (\omega - \omega_c)^{1/2} ch \xi. \end{aligned} \quad (C.18)$$

Элемент объема

$$dq_1 dq_2 dq_3 = \frac{(\omega - \omega_c)^{1/2}}{2a^{3/2}} d\omega d\xi d\varphi; \quad (C.19)$$

пределы для $ch \xi$ даются неравенством

$$1 \leq ch \xi \leq \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{aQ^2}{\omega_c - \omega} + 1 \right)^{1/2}. \quad (C.20)$$

Следовательно, для функции плотности состояний получим:

$$\mathcal{D}(\omega) \sim \frac{1}{2} (Q^2 + \omega - \omega_c)^{1/2} - (\omega - \omega_c)^{1/2} \quad \text{для } \omega > \omega_c. \quad (C.21)$$

Производная $\mathcal{D}(\omega)$ по ω при $\omega = \omega_c$ обращается в бесконечность; главный член производной

$$\frac{d\mathcal{D}(\omega)}{d\omega} \sim - \frac{1}{2(\omega - \omega_c)^{1/2}} \quad (C.22)$$

стремится к $-\infty$ при $\omega \rightarrow \omega_c$ в согласии со сказанным выше.

Поведение функции $\mathcal{D}(\omega)$ вблизи седловой точки в случае (C.9) изображено графически на рис. C.1, в; поведение вблизи седловой точки в случае

$$\omega(q) = \omega_c - a(q_1^2 - q_2^2 - q_3^2) \quad (C.23)$$

показано на рис. C.1, г, представляющем собой обращение графика рис. C.1, в.

Теорема ван Хова. Ван Хов¹⁾ топологическими методами показал, что седловая точка каждого типа [выше были рассмотрены лишь два частных случая — (С.9) и (С.23)] будет встречаться на каждом «листе» дисперсионного закона $\omega(\mathbf{k})$ по крайней мере 3 раза. Дисперсионные кривые для фононов в алюминии, приведенные на рис. 6.12, позволяют видеть многие из ожидаемых типов особенностей.

Д. ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ ОТ ВОЛНОВОГО ВЕКТОРА ДЛЯ ФЕРМИ-ГАЗА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Диэлектрическая функция $\epsilon(K, \omega)$, определяемая ниже, описывает важные свойства электронного газа. Чтобы найти диэлектрическую функцию, рассмотрим реакцию электронов на действие приложенного извне электростатического поля. Мы начнем рассмотрение с простого случая однородного электронного газа с концентрацией заряда $-n_0e$ при наличии фона положительных зарядов с концентрацией $+n_0e$. Пусть фон положительных зарядов механически деформирован и его изменение в пространстве описывается синусоидальным законом:

$$\rho^+(x) = n_0e + \rho_K^{\text{ext}} \sin Kx. \quad (\text{D.1})$$

Член $\rho_K^{\text{ext}} \sin Kx$ приводит к тому, что электростатическое поле фактически возрастет. Это поле мы и будем называть внешним полем, действующим на электронный газ.

Электростатический потенциал φ , создаваемый распределением заряда, можно определить из уравнения Пуассона: $\nabla^2\varphi = -4\pi\rho$. Полагая

$$\varphi = \varphi_K^{\text{ext}} \sin Kx, \quad \rho = \rho_K^{\text{ext}} \sin Kx, \quad (\text{D.2})$$

из уравнения Пуассона получим:

$$K^2 \varphi_K^{\text{ext}} = 4\pi \rho_K^{\text{ext}}. \quad (\text{D.3})$$

Электронный газ будет подвергаться комбинированному воздействию, во-первых, со стороны электростатического потенциала φ_K^{ext} распределения положительных зарядов, и, во-вторых, со стороны пока неизвестного индуцированного электростатического потенциала

$$\varphi_K^{\text{ind}} \sin Kx,$$

вызванного «деформацией» распределения заряда самого электронного газа. Для плотности электронного заряда имеем:

$$\rho^-(x) = -n_0e + \rho_K^{\text{ind}} \sin Kx, \quad (\text{D.4})$$

где ρ_K^{ind} — амплитуда изменения плотности заряда, индуцированного в электронном газе. Мы хотим найти ρ_K^{ind} , выраженное через ρ_K^{ext} .

¹⁾ Эта теорема приведена в работе ван Хова [7]. Индекс критической точки означает число положительных знаков квадратичной формы ω вблизи критической точки. В случае трех измерений каждая ветвь $\omega(q)$ имеет по крайней мере один максимум, три седловых точки каждого типа (индексы 1 и 2) и один минимум. Эти результаты являются следствием установленной в топологии теоремы Морса.

Амплитуду полного электростатического потенциала можно записать в виде суммы потенциалов, создаваемых распределением положительных и отрицательных зарядов:

$$\Phi_K = \Phi_K^{\text{ext}} + \Phi_K^{\text{ind}}. \quad (\text{D.5})$$

Здесь Φ_K^{ext} — потенциал, создаваемый фоном положительных зарядов, а Φ_K^{ind} — потенциал, обусловленный «деформацией» электронного газа. Потенциал Φ_K связан, очевидно, с изменением полной плотности заряда ρ_K , также представляющей собой сумму:

$$\rho_K = \rho_K^{\text{ext}} + \rho_K^{\text{ind}}. \quad (\text{D.6})$$

Потенциал Φ_K и плотность заряда ρ_K связаны между собой опять-таки уравнением Пуассона. Тем же путем, что и (D.3), получим:

$$K^2 \Phi_K = 4\pi \rho_K. \quad (\text{D.7})$$

Но «деформация» плотности электронного газа ρ_K^{ind} связана с полным статическим электрическим потенциалом Φ_K уравнением Томаса — Ферми¹⁾ (8.21б):

$$-e[n(\mathbf{r}) - n_0] = \rho_K^{\text{ind}} \sin Kx = -\frac{3n_0 e^2}{2\epsilon_F} \Phi_K \sin Kx, \quad (\text{D.8})$$

или

$$\Phi_K = -\frac{2\epsilon_F}{3n_0 e^2} \rho_K^{\text{ind}}. \quad (\text{D.9})$$

Объединив (D.7) и (D.9), получим отношение изменения индуцированного заряда к полному изменению заряда:

$$\frac{\rho_K^{\text{ind}}}{\rho_K} = -\frac{6\pi n_0 e^2}{\epsilon_F K^2} = -\frac{\lambda^2}{K^2}. \quad (\text{D.10})$$

Здесь введена величина постоянной экранирования $\lambda \equiv (6\pi n_0 e^2 / \epsilon_F)^{1/2}$.

Диэлектрическая функция $\epsilon(K, \omega)$ является мерой реакции электронного газа на действие внешнего электрического поля, характеризующегося волновым вектором K и частотой ω . Диэлектрическая функция определяется соотношением между амплитудой «внешней» плотности заряда ρ_K^{ext} и амплитудой Φ_K полного потенциала; это соотношение имеет следующий вид:

$$K^2 \Phi_K = \frac{4\pi}{\epsilon(K, \omega)} \rho_K^{\text{ext}},$$

(D.11)

где значения Φ_K и ρ_K^{ext} относятся к одной и той же частоте. Соотношение (D.11) имеет вид уравнения Пуассона (D.7), но вместо амплитуды полной плотности заряда в правой части стоит амплитуда «внешней» плотности заряда ρ_K^{ext} . Заметим, что при равенстве нулю функции $\epsilon(K, \omega)$ потенциал Φ_K может оставаться конечным даже при отсутствии «внешнего» заряда. В этих

¹⁾ Использование уравнения Томаса — Ферми эквивалентно приближению, хорошо отвечающему случаю длинных волн ($K \rightarrow 0$) и нулевой частоте.

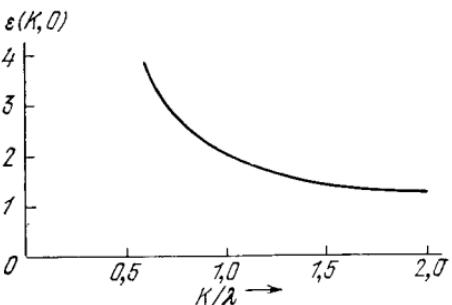


Рис. D.1. Зависимость статической диэлектрической функции ферми-газа свободных электронов (приближение Томаса — Ферми). По оси абсцисс отложено отношение K/λ .

условиях система будет находиться в состоянии свободных колебаний (т. е. без воздействия вынуждающей внешней силы).

Если взять отношение соответственно правых и левых частей (D.11) и (D.7), то получим выражение для $\epsilon(K, \omega)$ через амплитуды плотности зарядов:

$$\epsilon(K, \omega) = \frac{\rho_K^{\text{ext}}}{\rho_K} = 1 - \frac{\rho_K^{\text{ind}}}{\rho_K}. \quad (\text{D.12})$$

Используя (D.10), можно получить выражение для диэлектрической функции, соответствующее приближению, отвечающему уравнению Томаса — Ферми, а именно:

$$\boxed{\epsilon(K, 0) = 1 + \frac{\lambda^2}{K^2}; \quad \lambda^2 = \frac{6\pi n_0 e^2}{\epsilon_F}.}$$

(D.13)

Зависимость $\epsilon(K, 0)$ от K/λ показана на рис. D.1. В более точном приближении выражение для диэлектрической функции было получено Линдхардом¹⁾.

Сопоставление (D.7) и (D.11) позволяет получить еще одно выражение, определяющее диэлектрическую функцию, а именно:

$$\Phi_K = \Phi_K^{\text{ext}} / \epsilon(K, \omega); \quad (\text{D.14})$$

тем самым утверждается, что полный электростатический потенциал равен внешнему потенциальному, деленному на диэлектрическую функцию. Если Φ_K^{ext} определить как изменение потенциала положительных ионных остовов в металле вследствие прохождения фонона с волновым вектором K , а $\epsilon(K, \omega)$ — как диэлектрическую функцию электронного газа, то Φ_K будет полным потенциалом, обусловленным фононом, куда входят и вклады со стороны электронов проводимости, и со стороны ионных остовов.

Поскольку $\epsilon(K, \omega) \rightarrow \infty$ при $K \rightarrow 0$, то полный потенциал Φ_K будет стремиться к нулю при внешних конечных длинноволновых потенциалах. Коротковолновое возмущение экранируется менее эффективно. Экранирование свободных зарядов показано на рис. 8.9. Резко изменяющиеся (при больших K)

¹⁾ Обстоятельное обсуждение полученной Линдхардом диэлектрической функции имеется в книге Займана [8]. Последовательные шаги алгебраической оценки уравнения, использованного Займаном, описаны в статье Киттеля [9].

компоненты кулоновского потенциала $1/r$ экранируются слабее, чем компоненты медленно меняющиеся (при малых K). Таким образом, «хвост», обусловленный дальнодействующим кулоновским потенциалом, экранируется электронным газом, однако потенциал глубоко погруженной центральной части ионного остова не экранируется. Как показано в книге автора [22], формула (1.24), фурье-компоненты *неэкранированного* («голого») кулоновского потенциала $\Phi(r) = 1/r$ имеют вид

$$\Phi_K^{\text{ext}} = 4\pi/K^2. \quad (\text{D.15})$$

Итак, из (D.13) и (D.14) для *экранированного кулоновского потенциала* имеем:

$$\Phi_K = \frac{4\pi}{\epsilon(K)K^2} = \frac{4\pi}{K^2 + \lambda^2}. \quad (\text{D.16})$$

Различие между «голым» и экранированным потенциалами наиболее заметно для $K \ll \lambda$. В этом предельном случае экранированный потенциал не зависит от волнового вектора:

$$\Phi_K \approx \frac{4\pi}{\lambda^2} = \frac{2}{3} e_F \cdot \frac{1}{n_0 e^2}. \quad (\text{D.17})$$

Мы ввели для диэлектрической функции электронного газа два предельных выражения:

$$\epsilon(K, 0) = 1 + \frac{\lambda^2}{K^2}; \quad \epsilon(0, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (\text{D.18})$$

Заметим, что предел $\epsilon(K, 0)$ при $K \rightarrow 0$ не совпадает с пределом $\epsilon(0, \omega)$ при $\omega \rightarrow 0$. Это означает, что в области начала координат плоскости ω, K на поведение диэлектрической функции надо обращать особое внимание.

Полная теория показывает, что в области $\omega < v_F K$ (v_F — скорость Ферми) мы получим диэлектрическую функцию электронного газа для случая Томаса — Ферми (для малых K):

$$\epsilon(K, \omega) \approx 1 + \frac{\lambda^2}{K^2}. \quad (\text{D.19})$$

Расчеты диэлектрической функции $\epsilon(K, \omega)$ для общего случая значительно более сложны.

Полученные результаты мы применим к задаче о модах упругих колебаний решетки положительных ионов массы M , погруженных в вырожденный электронный газ (электроны массы m). Диэлектрическая функция подсистемы положительных ионов имеет вид

$$1 - \frac{4\pi n e^2}{M \omega^2}. \quad (\text{D.20})$$

При этом предполагается, что расстояние между ионами столь велико, что ионы можно считать независимыми. Теперь «наполним» решетку электронным газом (чтобы получить исходную ситуацию задачи) и рассмотрим полную диэлектрическую функцию системы «решетка плюс электроны». Вводя, согласно (D.13), λ — электронную постоянную экранирования, получим:

$$\epsilon(K, \omega) = 1 - \frac{4\pi n e^2}{M \omega^2} + \frac{\lambda^2}{K^2}. \quad (\text{D.21})$$

При малых K и низких ω единицей в правой части (D.21) можно пренебречь. Моды продольных колебаний системы определяются (как мы установили ранее в гл. 5) нулями функции $\epsilon(K, \omega)$. В точках, где функция $\epsilon(K, \omega)$ обращается в нуль (учитывая, что $v_F \equiv 1/2mv_F^2$), имеем:

$$\omega^2 = \frac{4\pi n e^2}{M\lambda^2} K^2 = \frac{4\pi n e^2}{M} \frac{\epsilon_F}{6\pi n e^2} K^2 = \frac{m}{3M} v_F^2 K^2, \quad (\text{D.22})$$

или

$$\omega = vK, \quad v = v_F \sqrt{m/3M}. \quad (\text{D.23})$$

Нетрудно заметить, что эти выражения описывают длинноволновые акустические фононы. Приведенная формула для скорости находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями скорости продольных волн в щелочных металлах. Например, для калия формула дает $v = 1,8 \cdot 10^5$ см/сек, а наблюдаемое значение для скорости продольных волн в направлении [100] равно $2,2 \cdot 10^5$ см/сек (при 4°K). Поскольку $v \ll v_F$, условие применимости диэлектрической функции (D.19) к электронному газу, а именно условие $\omega < v_F K$, в данном случае выполняется.

Имеется, однако, и другой тип нуля функции $\epsilon(K, \omega)$, т. е. другое условие, при котором в задаче о решетке положительных ионов, погруженных в электронный газ, диэлектрическая функция обращается в нуль. В случае высоких частот к диэлектрической функции в виде (D.20) надо добавить диэлектрический вклад электронного газа — ω_p^2/ω^2 из второго из выражений (D.18) и воспользоваться полученным выражением вместо (D.19). А именно, получим:

$$\epsilon(0, \omega) = 1 - \frac{4\pi n e^2}{M\omega^2} - \frac{4\pi n e^2}{m\omega^2}. \quad (\text{D.24})$$

Эта функция обращается в нуль при

$$\omega^2 = \frac{4\pi n e^2}{\mu}; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}. \quad (\text{D.25})$$

Условие (D.25) есть выражение для электронной плазменной частоты, где, однако, вместо массы электрона стоит масса μ , вносящая поправку на движение положительных ионов.

Е. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ — ДИРАКА

Выражение для функции распределения Ферми — Дирака можно легко вывести, имея даже небольшой багаж знаний о статистической физике. Функция распределения Ферми — Дирака $f(\epsilon)$ есть вероятность того, что одиночественное состояние с энергией ϵ является занятым, когда система частиц, для которой указанное состояние — одно из возможных, находится в тепловом равновесии при температуре T . Воспользуемся распределением Гиббса, которое является обобщением распределения Больцмана; согласно Гиббсу¹⁾ вероятность $P(N, \epsilon_i)$ того, что система содержит N частиц и ее полная энергия равна ϵ_i , пропорциональна

$$\exp [-(\mu N - \epsilon_i)/k_B T]. \quad (\text{E.1})$$

¹⁾ См. книгу Киттеля [10].

Здесь μ — химический потенциал, который должен быть определен так, чтобы соответствовать полному числу частиц системы N (см. обсуждение этого вопроса в гл. 7).

Применим выражение (E.1) к случаю состояния, в котором может находиться не более одного электрона. Когда состояние не занято, будем считать энергию равной нулю; отсюда следует, что

$$P(0, 0) \sim e^0 = 1. \quad (\text{E.2})$$

Когда состояние занято электроном (в силу сказанного выше — единственным), то

$$P(1, \varepsilon) \sim \exp [(\mu - \varepsilon)/k_B T]. \quad (\text{E.3})$$

Следовательно, вероятность того, что данное состояние занято, можно записать в виде

$$f(\varepsilon) = \frac{P(1, \varepsilon)}{P(0, 0) + P(1, \varepsilon)} = \frac{\exp \left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right)}{1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right)} = \frac{1}{\exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) + 1}. \quad (\text{E.4})$$

Это и есть тот результат, который мы хотели получить.

F. ПРИБЛИЖЕНИЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ

Вопрос об образовании разрешенных и запрещенных полос полезно рассмотреть также с иной точки зрения, не так, как это было сделано в основном тексте. Рассмотрим систему нейтральных изолированных атомов и их энергетические уровни. Попытаемся выяснить, что будет происходить с уровнями, если распределения зарядов соседних атомов перекрываются, когда атомы сближаются, образуя металл.

Причины расширения энергетических уровней свободных атомов в зоне при сближении атомов можно понять, рассматривая систему из двух атомов

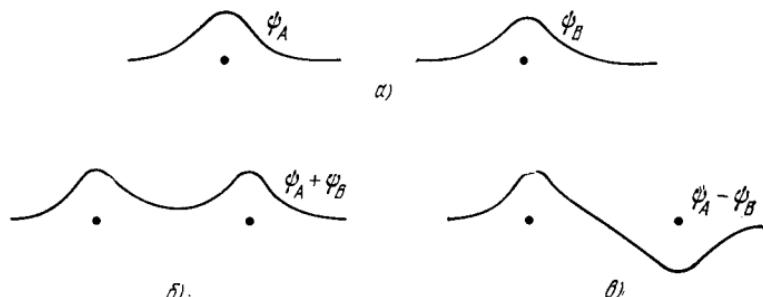


Рис. F.1. *a)* Схематическое изображение волновых функций двух атомов водорода, удаленных друг от друга. *б)* Волновая функция основного состояния двух атомов водорода, сближенных между собой. *в)* Волновая функция возбужденного состояния.

водорода, электроны которых находятся в основном $1s$ -состоянии. На рис. F.1, а схематически изображены волновые функции Ψ_A и Ψ_B изолированных атомов. При сближении атомов их волновые функции перекрываются, и мы приходим к волновой функции системы из двух атомов. Эта волновая функция в простейшем случае представляет собой линейную комбинацию функций Ψ_A и Ψ_B вида $\Psi_A \pm \Psi_B$, т. е. имеются две возможности. В каждой комбинации электронное распределение между двумя протонами сохраняется, но энергия системы электронов в состоянии $\Psi_A + \Psi_B$ будет несколько ниже, чем в состоянии $\Psi_A - \Psi_B$. Причины этого в следующем. В состоянии $\Psi_A + \Psi_B$ (см. рис. F.1, б) электрон часть своего времени находится где-то на пополам между двумя протонами, под влиянием потенциального поля притяжения одновременно двух протонов, тем самым увеличивая энергию связи. В состоянии $\Psi_A - \Psi_B$ (см. рис. F.1, в) плотность вероятности на середине расстояния между ядрами обращается в нуль и поэтому никакой добавки к энергии связи не возникает.

Таким образом, при сближении двух атомов каждый уровень изолированного атома образует два разделенных энергетических уровня. При сближении N атомов каждый уровень изолированного атома образует N уровней системы, и эти N уровней образуют одну или несколько зон.

По мере сближения свободных атомов кулоновское взаимодействие между атомными остовами и перекрывающиеся части электронных распределений будут приводить к расщеплению энергетических уровней системы атомов и к расширению уровней в зоны.

Состояние системы свободных атомов, характеризующееся квантовыми числами n, s , «расплывается» в металле в энергетическую зону. Здесь n означает главное квантовое число, а s показывает, что орбитальный момент количества движения равен нулю. Ширина зоны пропорциональна интенсивности взаимодействия, или степени перекрытия электронных распределений соседних атомов, каждый из которых находится в состоянии n, s . Зоны образуются также из p, d, \dots состояний ($l = 1, 2, \dots$) свободных атомов. В свободном атоме $(2l+1)$ состояний вырождены и образуют $(2l+1)$ зон. Каждая из этих зон, вообще говоря, будет охватывать разные области энергий для данного интервала значений волнового вектора. Две или несколько зон могут охватывать одну и ту же область энергий для некоторой области волновых векторов \mathbf{k} в зоне Бриллюэна.

Приближенную теорию, в которой исходят из волновых функций свободных атомов, называют *приближением сильной связи*. Простой пример ее применения дается ниже. Приближение сильной связи вполне себя оправдывает для внутренних электронов атомов, но часто не дает хорошего описания самих электронов проводимости. Однако она используется для приближенного рассмотрения d -зон некоторых переходных металлов и валентных зон в кристаллах инертных газов.

Предположим, что электрон в основном состоянии, движущийся в поле потенциала $U(r)$ изолированного атома, описывается волновой функцией $\varphi(r)$ и его энергия равна E_0 . Предположим, далее, что состояние, описываемое функцией φ , есть s -состояние. Отметим попутно, что подход к зонной картине, исходя из вырожденных p, d, \dots атомных уровней, будет более сложным. Если влияние одного атома на другой мало, то приближенная волновая

Функция одного электрона в кристалле в целом может быть записана в виде линейной комбинации атомных функций $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j C_{kj} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (\text{F.1})$$

где сумма берется по всем узлам решетки. (Предполагается, что примитивный базис содержит один атом.) Функция ψ относится к числу функций Блоха, если коэффициенты в правой части (F.1) имеют вид $C_{kj} = N^{-1/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$, т. е. для кристалла из N атомов

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (\text{F.2})$$

Мы покажем, что функция (F.2) относится к числу функций Блоха, рассматривая преобразование трансляции на вектор \mathbf{T} , соединяющий два произвольных узла решетки:

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) &= N^{-1/2} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{T} - \mathbf{r}_j) = \\ &= N^{-1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{T})} \varphi[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{T})] = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}); \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

этот результат показывает, что функция $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к функциям Блоха.

Энергию в первом приближении мы найдем, вычислив диагональные матричные элементы гамильтонiana кристалла. Запишем выражение для диагонального матричного элемента:

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{H} | \mathbf{k} \rangle = N^{-1} \sum_j \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_m | \mathcal{H} | \varphi_j \rangle, \quad (\text{F.4})$$

где $\varphi_m \equiv \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$. Введем $\rho_m = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_j$; тогда

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{H} | \mathbf{k} \rangle = \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \rho_m} \int dV \varphi(\mathbf{r} - \rho_m) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}). \quad (\text{F.5})$$

Теперь пренебрежем в сумме (F.5) всеми интегралами за исключением тех, которые относятся к самому данному атому, и тех, которые являются его ближайшими соседями (т. е. в последнем случае сохраним лишь векторы ρ). Тогда получим:

$$\int dV \varphi^*(\mathbf{r}) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}) = -\alpha; \quad \int dV \varphi^*(\mathbf{r} - \rho) \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}) = -\gamma; \quad (\text{F.6})$$

следовательно,

$$\langle \mathbf{k} | \mathcal{H} | \mathbf{k} \rangle = -\alpha - \gamma \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \rho_m}.$$

Итак, для энергии в первом приближении имеем выражение

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -\alpha - \gamma \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \rho_m}. \quad (\text{F.7})$$

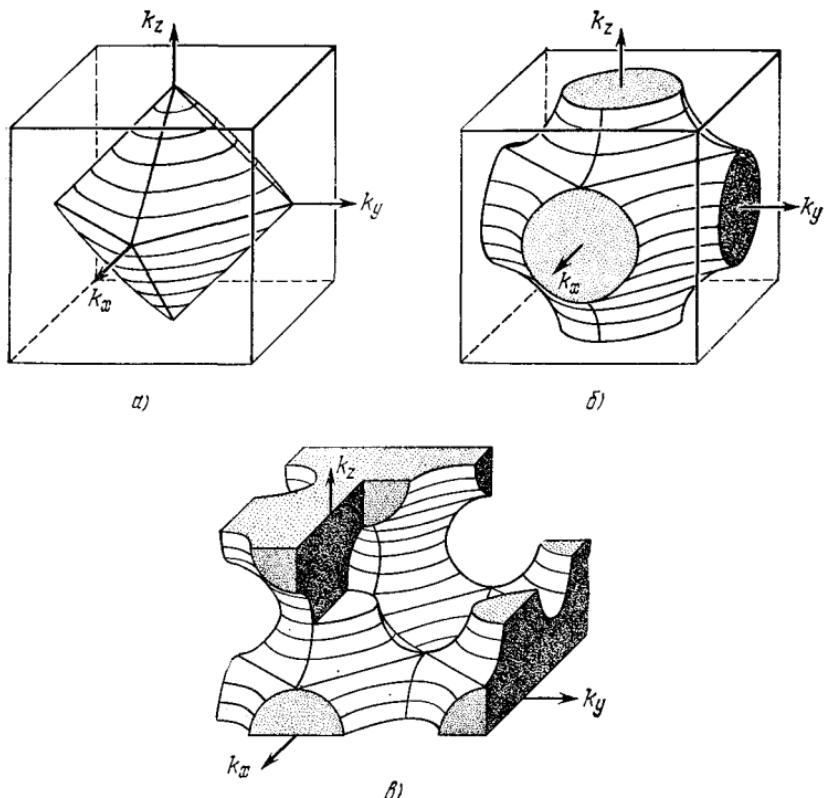


Рис. F.2. Поверхности постоянной энергии в зоне Бриллюэна простой кубической решетки; предполагается, что зависимость энергии от \mathbf{k} в энергетической зоне описывается выражением

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

a) Поверхность постоянной энергии, когда $\epsilon = -\alpha + 2|\gamma|$. *б)* Поверхность постоянной энергии, когда $\epsilon = -\alpha$. Во внутреннем объеме на элементарную ячейку приходится один электрон. *в)* Поверхность постоянной энергии, когда $\epsilon = -\alpha$, но для случая периодической зонной схемы. Здесь связь между состояниями видна более ясно, чем в случае *б*. Легко обнаружить дырочные и электронные состояния. (Рисунок из известной книги Зоммерфельда и Бете [13].)

В случае простой кубической решетки для координат атомов, являющихся ближайшими соседями, имеем:

$$\rho_m = (\pm a, 0, 0); \quad (0, \pm a, 0); \quad (0, 0, \pm a), \quad (F.8)$$

и из (F.7) в этом случае получим:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -\alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (F.9)$$

Видно, что энергии заключены в зоне шириной 12γ . Чем меньше перекрытие, тем уже энергетическая зона. Некоторые поверхности постоянной энергии для зон типа (F.9) показаны на рис. F.2.

При $ka \ll 1$

$$\epsilon_{\mathbf{k}} \approx -\alpha - 6\gamma + \gamma k^2 a^2. \quad (\text{F.10})$$

Энергия вблизи дна зоны не зависит от направления движения. Эффективная масса электрона

$$m^* = \hbar^2 / 2\gamma a^2 \quad (\text{F.11})$$

Когда интеграл перекрытия γ мал, зона является узкой, а эффективная масса — большой.

Каждому состоянию электрона в свободном атоме отвечает энергетическая зона в кристалле. Здесь мы рассматривали одно состояние свободного атома и получили одну зону. Число состояний в зоне, которое соответствует невырожденным атомным уровням, равно $2N$, где N — число атомов. Это сразу видно из (F.9), поскольку правая часть выражения для энергии является периодической функцией \mathbf{k} и, следовательно, лишь те значения \mathbf{k} , которые лежат в \mathbf{k} -пространстве в первой зоне Бриллюэна, определяют независимые волновые функции. В случае простой кубической решетки многогранник в \mathbf{k} -пространстве определяется плоскостями: $k_x = \pm\pi/a$, $k_y = \pm\pi/a$, $k_z = \pm\pi/a$; его объем равен $8\pi^3/a^3$. Поскольку число состояний на единицу объема \mathbf{k} -пространства (с учетом двух ориентаций спина) равно $V/4\pi^3$, то полное число состояний мы найдем, умножив объем многогранника $8\pi^3/a^3$ на $V/4\pi^3$; в результате получим $2V/a^3 = 2N$. Здесь V — объем кристалла, $1/a^3$ — число атомов на единицу объема.

Для ОЦК структуры (число ближайших соседей равно 8) в той же модели для $\epsilon_{\mathbf{k}}$ из (F.7) получим:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -\alpha - 8\gamma \cos(k_x a/2) \cos(k_y a/2) \cos(k_z a/2). \quad (\text{F.12})$$

Для ГЦК структуры (число ближайших соседей равно 12) аналогично получаем:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = -\alpha - 4\gamma [\cos(k_x a/2) \cos(k_z a/2) + \cos(k_y a/2) \cos(k_x a/2) + \cos(k_z a/2) \cos(k_y a/2)]. \quad (\text{F.13})$$

Поверхность постоянной энергии, отвечающая форме (F.13), показана на рис. F.3. Отметим, что гексагональные грани этой поверхности совпадают с соответствующими границами энергетической зоны.

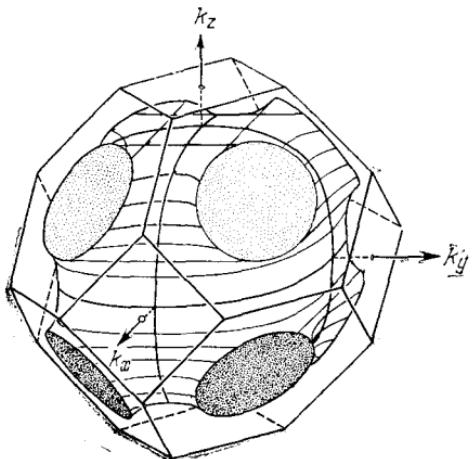


Рис. F.3. Поверхность постоянной энергии для ГЦК структуры. Случай приближения сильной связи, дополненного приближением ближайших соседей. Показанная поверхность соответствует $\epsilon = -\alpha + 2|\gamma|$.

Г. ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ В r -ПРОСТРАНСТВЕ И В k -ПРОСТРАНСТВЕ ПРИ НАЛИЧИИ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ

При необходимости представить себе движение электрона без столкновений в энергетических зонах разных форм исследователь иногда испытывает некоторые затруднения. Поэтому полезно рассмотреть точные решения хотя бы для наиболее часто встречающихся ситуаций. Мы ниже опишем движение в обычном координатном пространстве (r -пространстве) и в пространстве квазимпульсов (волновых векторов), кратко называемом k -пространством, поскольку уравнения движения содержат обычно обе величины r и k и они взаимосвязаны.

Сферическая зона проводимости. Рассмотрим движение волнового пакета (который содержит один электрон) в энергетической зоне кубического кристалла. Предположим, что функция $\epsilon(k)$, описывающая эту энергетическую зону, имеет простой минимум при $k = 0$ и что вблизи этой точки функция приближенно может быть представлена в виде

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2, \quad (\text{G.1})$$

где m_e — эффективная масса электрона. Поверхности постоянной энергии в k -пространстве являются сферами, и поэтому такую зону мы будем называть *сферической*.

Внутри зон Бриллюэна ни одна энергетическая зона нигде не имеет вида (G.1); истинные энергетические зоны всегда деформированы воздействием границ зон Бриллюэна. Например, энергетическая зона (F.9) имеет вид

$$\epsilon(k) = 2\gamma(3 - \cos k_x a - \cos k_y a - \cos k_z a); \quad (\text{G.2})$$

отсчет энергии в этом случае ведется от значения $\epsilon(0) = 0$. Здесь γ — константа, зависящая от перекрытия атомных волновых функций соседних атомов. Если косинусы разложить в ряды до членов порядка $(ka)^4$, то мы получим:

$$\epsilon(k) \approx \gamma \left[k^2 a^2 - \frac{1}{12} (k_x^4 + k_y^4 + k_z^4) a^4 + \dots \right], \quad (\text{G.3})$$

т. е. функцию, близкую к сферической с точностью до 1%, если $ka < 0.1\pi$.

Движение волнового пакета особенно просто описывать, пока мы остаемся в той части объема зоны Бриллюэна, где применимо сферическое приближение. В этом случае групповая скорость в координатном пространстве описывается следующим соотношением:

$$\frac{dr}{dt} \equiv v \equiv \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon(k) \approx \frac{\hbar}{m_e} k, \quad (\text{G.4})$$

где r — радиус-вектор, описывающий среднее положение волнового пакета в обычном пространстве. Интегрируя уравнения движения по времени, получим:

$$r(t) = r(0) + \frac{\hbar}{m_e} \int_0^t dt' k(t'). \quad (\text{G.5})$$

В электрическом поле \mathbf{E} быстрота изменения вектора \mathbf{k} описывается уравнением

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E}.$$

Если электрическое поле однородно и постоянно, то, интегрируя это уравнение по времени, получим:

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} t. \quad (\text{G.6})$$

Отсюда видно, что длина \mathbf{k} увеличивается в том же направлении, что и \mathbf{E} , с постоянной быстротой независимо от формы энергетической зоны. Проинтегрировав еще раз, получим:

$$\int_0^t dt \mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0)t - \frac{1}{2} \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} t^2. \quad (\text{G.7})$$

Подставляя (G.7) в (G.5), получим выражение, описывающее движение волнового пакета в координатном пространстве относительно положения пакета в момент $t = 0$, т. е. относительно точки $\mathbf{r}(0)$, $\mathbf{k}(0)$; это выражение имеет вид

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \frac{\hbar \mathbf{k}(0)}{m_e} t - \frac{1}{2} \frac{e}{m_e} \mathbf{E} t^2 \quad (\text{G.8})$$

Этот результат имеет точно тот же вид, что и для случая движения свободной частицы с массой m_e и зарядом $-e$ в электрическом поле \mathbf{E} , поскольку в случае сферической энергетической зоны величина $\hbar \mathbf{k}(0)/m_e$ есть групповая скорость $v(0)$ в момент $t = 0$.

Теперь рассмотрим движение в однородном постоянном магнитном поле \mathbf{B} , направленном параллельно оси z . Поступим аналогично предыдущему, но в правой части уравнения надо будет поместить силу Лоренца:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (\text{G.9})$$

Здесь $\mathbf{v} = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon$ — скорость волнового пакета в координатном пространстве [такая же, как в выражении (G.4) для случая сферической энергетической зоны]. Используя (G.4) в уравнении (G.9), получим:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e\hbar}{m_e c} \mathbf{k} \times \mathbf{B}. \quad (\text{G.10})$$

Вводим циклотронную частоту $\omega_c = eB/m_e c$ и учтем, что $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$; уравнение движения в компонентах по осям координат примет вид:

$$\frac{dk_x}{dt} = -\omega_c k_y, \quad \frac{dk_y}{dt} = \omega_c k_x, \quad \frac{dk_z}{dt} = 0. \quad (\text{G.11})$$

Решение уравнения (G.11) имеет вид

$$k_x(t) = K \cos(\omega_c t + \varphi), \quad k_y(t) = K \sin(\omega_c t + \varphi), \quad k_z = \text{const.} \quad (\text{G.12})$$

В том, что (G.12) действительно является решением (G.11), можно убедиться непосредственной подстановкой. Здесь K и φ — константы, которые подбираются так, чтобы удовлетворить начальным условиям движения. Если, например, электрон первоначально находился на поверхности Ферми, то K^2 удовлетворяет условию

$$K^2 + k_z^2 = k_F^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2. \quad (\text{G.13})$$

Если это условие выполнено в момент $t = 0$, оно будет выполняться для (G.12) в любой момент $t > 0$, поскольку K и k_z — постоянные. Следовательно, частица, находящаяся на поверхности Ферми в \mathbf{k} -пространстве, будет двигаться по кругу радиуса K с частотой ω_c , сохраняя постоянным значение k_z .

Положение частицы в обычном координатном пространстве получим интегрированием выражения для скорости $\mathbf{v} = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} \epsilon(\mathbf{k})$ с учетом (G.12):

$$\begin{aligned} x(t) &= x(0) + \frac{\hbar}{m_e} \int_0^t dt k_x = x(0) + \frac{\hbar K}{m_e \omega_c} [\sin(\omega_c t + \varphi) - \sin \varphi], \\ y(t) &= y(0) - \frac{\hbar K}{m_e \omega_c} [\cos(\omega_c t + \varphi) - \cos \varphi], \quad z(t) = z(0) + \frac{\hbar k_z t}{m_e}. \end{aligned} \quad (\text{G.14})$$

Следовательно, в обычном пространстве частица движется по спирали вокруг оси, параллельной направлению магнитного поля (оси z). Радиус спирали

$$R = \frac{\hbar K}{m_e \omega_c} = \frac{\hbar c K}{eB}. \quad (\text{G.15})$$

Это выражение эквивалентно классическому соотношению $v_{\perp} = \omega_c R$, где v_{\perp} — линейная скорость кругового движения в обычном пространстве в плоскости, перпендикулярной к направлению магнитного поля \mathbf{B} .

Заметим, что радиус R орбиты в обычном пространстве пропорционален радиусу K орбиты в \mathbf{k} -пространстве; коэффициент пропорциональности равен $\hbar c/eB$. График зависимости R от величины волнового вектора K в случае, когда напряженность магнитного поля равна 10 кГс, приведен на рис. G.1.

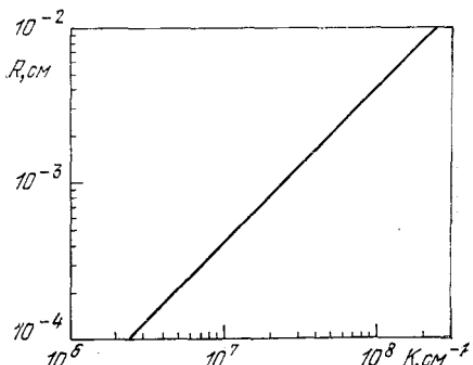


Рис. G.1. Электрон в магнитном поле $B = 1 \cdot 10^4$ Гс. Зависимость радиуса R орбиты в обычном пространстве от радиуса K орбиты в фурье-пространстве.

Н. ПЕРЕХОДЫ МОТТА

Согласно модели твердого тела, в которой электроны считаются независимыми, идеальный кристалл с нечетным числом электронов на элементарную ячейку всегда должен быть металлом. Однако это утверждение оказывается неверным для окислов многих переходных металлов, что и было установлено экспериментально де Буром и Вервеем в 1937 г. Например, кристалл СоO оказался полупроводником, а не металлом, хотя в нем число электронов на элементарную ячейку — нечетное. В ряде работ, появившихся в 1949 г., Мотт¹⁾ ввел гипотезу, согласно которой пространственная решетка водородоподобных атомов не обязательно образует металл, но может оказаться и диэлектриком (или полупроводником). Согласно этой гипотезе простая кубическая решетка водородных атомов при абсолютном нуле будет металлом лишь в том случае, если постоянная решетки меньше некоторого критического значения a_c , которое по ранней оценке Мотта равно

$$a_c \approx 4,5a_0, \quad (H.1)$$

где

$$a_0 = e\hbar^2/me^2 \quad (H.2)$$

— радиус первой боровской орбиты атома водорода в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ . При значениях постоянной решетки, больших критического ($a > a_c$), кристалл будет диэлектриком. Сейчас имеется достаточно много экспериментальных данных, свидетельствующих в пользу именно такого представления о характере перехода металл — диэлектрик. Мы рассмотрим три теоретических соображения относительно таких переходов.

Рассмотрим два атома водорода в вакууме, находящихся на большом расстоянии друг от друга. Энергия, которую необходимо затратить для удаления электрона из одного атома, называемая энергией ионизации, равна $E_I = me^4/2\hbar^2 = 13,60$ эВ. При присоединении электрона к другому атому энергия выделяется, она называется энергией электронного сродства; обозначим ее через E_B . Величина $E_B = 0,77$ эВ. Экспериментальные значения E_B приведены в табл. 3.4. Таким образом, энергия, необходимая для возникновения полярного состояния E_p (энергия образования полярного состояния), в случае водорода равна разности указанных энергий:

$$E_p = E_I - E_B = 13,60 - 0,77 = 12,83 \text{ эВ.} \quad (H.3)$$

Из Приложения F, где было рассмотрено приближение сильной связи в применении к вопросу об образовании энергетических зон в металле простой кубической структуры, мы знаем, что энергия основного состояния электрона в зоне проводимости меньше, чем энергия электрона в 1s-состоянии в свободном атоме, на величину E_h :

$$E_h = 6\gamma. \quad (H.4)$$

¹⁾ Обзор работ по этому вопросу дан в работах Мотта [11], поведение окислов переходных металлов обсуждается в статье Остина и Мотта [12]. Примерами кристаллов, в которых переход металл — диэлектрик наблюдается при повышении температуры, могут служить VO_2 , V_2O_3 , Ti_2O_3 , Fe_3O_4 , NiS и NbO_2 . Труды конференции, посвященной переходам металл — диэлектрик, опубликованы в Rev. Mod. Phys. 40, 673 (1968). (Заметим, что значение интеграла перекрытия, приведенное Моттом в его первых работах, по-видимому, должно быть удвоено.)

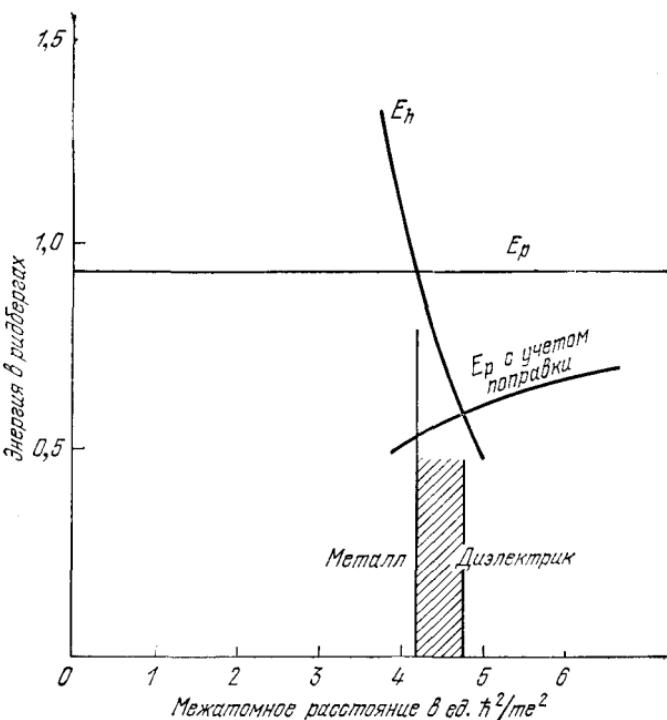


Рис. Н.1. Зависимость от межатомного расстояния энергии перескока E_h и энергии образования полярного состояния E_p в случае двух атомов водорода в основном состоянии. Величина E_p принята равной 12,83 эВ. Величина E_h вычислялась для простой кубической решетки из атомов водорода. Учет энергии кулоновского притяжения в паре электрон — дырка (т. е. ион H^- и протон) уменьшает энергию образования полярного состояния E_p . Заштрихованная область значений a соответствует диэлектрическому состоянию твердого тела, в котором, однако, существуют подвижные электронно-дырочные пары (экзитонный диэлектрик).

где γ — энергия, обусловленная перекрытием волновых функций соседних атомов. Величину E_h часто называют *энергией перескока*. В случае двух атомов водорода, находящихся на расстоянии a , для энергии перекрытия (см., например, формулу (42.12) в книге Полинга и Уилсона [5]) имеем:

$$\gamma = 2 \left(\frac{me^4}{2\hbar^2} \right) \left(1 + \frac{a}{a_0} \right) e^{-a/a_0}. \quad (\text{H.5})$$

Гипотеза Мотта состоит в том, что кристалл будет металлом, если энергия перескока E_h будет больше, чем энергия образования полярного состояния, т. е. если $\gamma > E_p$. Применение этого критерия иллюстрируется графиком на рис. Н.1. Если пренебречь E_b по сравнению с E_l в выражении (Н.3), то критерием перехода может служить выполнение соотношения:

$$12 \left(1 + \frac{a}{a_0} \right) e^{-a/a_0} = 1. \quad (\text{H.6})$$

Рассматривая (Н.6) как уравнение для a и решая это уравнение относительно a , получим:

$$a_c \approx 4,1a_0 \quad (\text{H.7})$$

Это значение близко к значению $a_c \approx 4,2a_0$, которое получается, если считать, что значение E_p определяется соотношением (Н.3).

Энергия образования полярного состояния будет меньше, если электрон, удаленный из атома, переходит затем к соседнему атому. Энергия E_p , с поправкой на образование такой пары электрон — дырка, будет иметь значение

$$E_p(a) = E_p - \frac{e^2}{a} = E_p - \frac{e^2}{a_0} \frac{a_0}{a}, \quad (\text{H.8})$$

где

$$\frac{e^2}{a_0} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 2 \text{ Ry.} \quad (\text{H.9})$$

Кривая, соответствующая этой энергии, также показана на рис. Н.1. Легко заметить, что она пересекается с кривой E_h при $a \approx 4,8a_0$. В области значений a между $4,2a_0$ и $4,8a_0$ в диэлектрике могут, по-видимому, существовать связанные пары электрон — дырка, обладающие подвижностью. Такой диэлектрик называют иногда *эксситонным диэлектриком* (эксситоны рассмотрены в гл. 18).

Для меди оценка энергии образования полярного состояния E_p дает величину 2 эВ; соответствующая оценка энергии перескока E_h дает величину 6 эВ. Величина отношения $E_p/E_h \approx 1/3$ вполне совместима с тем фактом, что медь, естественно, ведет себя как металл.

Экранирование электронно-дырочных пар. Переход металла — диэлектрик можно рассматривать и с другой точки зрения. Мы можем исходить из металлического состояния и «раздвигать» решетку водородоподобных атомов до тех пор, пока твердое тело не станет диэлектриком. Предположим, что изменения в системе начинаются с того, что электроны проводимости металла образуют с ионами связанные состояния. Мы увидим, что эта задача связана с проблемой экранирования кулоновского взаимодействия другими электронами проводимости: при уменьшении плотности кристалла могут образовываться связанные состояния, и поэтому металл становится диэлектриком.

Экранированная потенциальная энергия электронно-дырочной пары или же пары электрон — протон дается выражением (8.25):

$$U(r) = -\frac{e^2}{r} e^{-\lambda r}, \quad (\text{H.10})$$

где

$$\lambda^2 = \frac{6\pi n_0 e^2}{\epsilon_F} = \frac{4me^2 n_0^{1/3}}{\hbar^2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \approx \frac{4n_0^{1/3}}{a_0}. \quad (\text{H.11})$$

Здесь использовано выражение для энергии Ферми: $\epsilon_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2 n_0)^{2/3}$.

Известно (см. [14]), что потенциал (Н.10) приводит к образованию связанных состояний электронов в поле фиксированного положительного заряда e при условии, что

$$\lambda < 1/a_0. \quad (\text{H.12})$$

Если принять во внимание (Н.11), то неравенство (Н.12) примет вид:

$$\frac{4n_0^{1/3}}{a_0} < \frac{1}{a_0^2};$$

или, поскольку $n_0 = 1/a^3$, мы получим диэлектрик, когда

$$a > 4a_0. \quad (\text{H.13})$$

Видно, что полученное этим путем условие весьма близко к результату (Н.8).

Модель экситонного состояния Нокса. Экситоны в полупроводниках с непрямой энергетической щелью рассмотрел Нокс (см. его книгу [15]). Энергия образования экситона равна $E_g - E_B$, где E_B — энергия связи экситона. Для водородной модели экситона (см. гл. 18) имеем:

$$E_B = \mu e^4 / 2e^2 \hbar^2, \quad (\text{H.14})$$

где μ — приведенная масса электронно-дырочной пары, определяемая соотношением

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (\text{H.15})$$

а ϵ — диэлектрическая проницаемость. Для непрямой энергетической щели величины μ и ϵ мало чувствительны к ширине щели, но они сильно от нее зависят в случае прямой энергетической щели. Разумно предположить, что под действием давления ширина E_g непрямой щели может уменьшиться и стать сколь угодно малой, тогда как E_B остается конечной величиной. Когда E_g станет меньше E_B , энергия, необходимая для образования экситона, окажется отрицательной и нормальное основное состояние кристалла по отношению к образованию экситонов будет неустойчивым.

I. ВЕКТОРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ С ИМПУЛЬСОМ ПОЛЯ, КАЛИБРОВОЧНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И КВАНТОВАНИЕ ОРБИТ

Это приложение включено в книгу, во-первых, потому, что нелегко найти в литературе достаточно хорошее описание магнитного векторного потенциала, и, во-вторых, потому, что нам оно необходимо для изложения теории сверхпроводимости. Может показаться загадочным, что гамильтониан частицы в магнитном поле имеет вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{Q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + Q\phi, \quad (\text{I.1})$$

где Q — заряд, M — масса, \mathbf{A} — векторный потенциал, ϕ — электростатический (скалярный) потенциал [вывод формулы для \mathcal{H} дается ниже, см. (I.18)]. Выражение (I.1) справедливо как в классической, так и в квантовой механике. Поскольку статическое магнитное поле не изменяет кинетической энергии частицы, может показаться неожиданным, что в гамильтониан входит векторный потенциал магнитного поля. Однако, как мы увидим ниже, это легко объяснить, поскольку импульс \mathbf{p} представляет собой сумму двух членов: первый член — это знакомое нам количество движения,

$$\mathbf{p}_{\text{кип.}} = M\mathbf{v}. \quad (\text{I.2})$$

а второй член — это потенциальный импульс, или импульс поля:

$$\mathbf{p}_{\text{field}} = \frac{Q}{c} \mathbf{A} \quad (\text{I.3})$$

Таким образом, полный импульс

$$\boxed{\mathbf{p} = \mathbf{p}_{\text{kin}} + \mathbf{p}_{\text{field}} = M\mathbf{v} + \frac{Q}{c} \mathbf{A}.} \quad (\text{I.4})$$

Теперь, имея в виду (I.4), запишем кинетическую энергию:

$$\frac{1}{2} Mv^2 = \frac{1}{2M} (Mv)^2 = \frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{Q}{c} \mathbf{A} \right)^2. \quad (\text{I.5})$$

Векторный потенциал¹⁾ \mathbf{A} связан с магнитным полем \mathbf{B} известным соотношением

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}. \quad (\text{I.6})$$

Будем считать, что мы имеем дело с немагнитным материалом и поэтому нет необходимости различать \mathbf{B} и \mathbf{H} .

Уравнения движения Лагранжа. Согласно предписаниям классической механики, чтобы найти гамильтониан, мы сначала должны выписать лагранжиан. В обобщенных координатах для лагранжиана имеем следующее выражение:

$$L = \frac{1}{2} M\dot{q}^2 - Q\varphi(\mathbf{q}) + \frac{Q}{c} \dot{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}). \quad (\text{I.7})$$

Сейчас мы увидим, что это — правильное выражение для L , ибо оно приводит к правильным уравнениям движения заряженной частицы при наличии одновременно и электрического, и магнитного полей.

Запишем уравнения движения Лагранжа в декартовых координатах:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = 0 \quad (\text{I.8})$$

и аналогично для осей y и z . Пользуясь (I.7), найдем необходимые производные:

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -Q \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{Q}{c} \left(\dot{x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial A_y}{\partial x} + \dot{z} \frac{\partial A_z}{\partial x} \right), \quad (\text{I.9})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = M\ddot{x} + \frac{Q}{c} A_x, \quad (\text{I.10})$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = M\ddot{x} + \frac{Q}{c} \frac{dA_x}{dt} = M\ddot{x} + \frac{Q}{c} \left(\frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{x} \frac{\partial A_x}{\partial x} + \dot{y} \frac{\partial A_x}{\partial y} + \dot{z} \frac{\partial A_x}{\partial z} \right). \quad (\text{I.11})$$

Итак, уравнение (I.8) примет вид:

$$M\ddot{x} + Q \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{Q}{c} \left[\frac{\partial A_x}{\partial t} + \dot{y} \left(\frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x} \right) + \dot{z} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \right] = 0, \quad (\text{I.12})$$

или

$$M \frac{d^2x}{dt^2} = QE_x + \frac{Q}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{B}]_x. \quad (\text{I.13})$$

¹⁾ Элементарная трактовка векторного потенциала дана в учебнике Парселла [16].

где

$$E_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{1}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t}, \quad (I.14)$$

$$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \quad (I.15)$$

В правой части уравнения (I.13), как легко заметить, стоит выражение для силы Лоренца. Этот факт подтверждает правильность выбора лагранжиана в форме (I.7). Заметим также, что согласно (I.14) электрическое поле \mathbf{E} состоит из двух частей: первая определяется электростатическим потенциалом φ , а вторая — производной по времени от магнитного векторного потенциала \mathbf{A} .

Вывод гамильтониана. Импульс \mathbf{p} определяется как производная лагранжиана по $\dot{\mathbf{q}}$:

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = M\dot{\mathbf{q}} + \frac{Q}{c} \mathbf{A} \quad (I.16)$$

Это выражение находится в согласии с (I.4). Гамильтониан $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ определяется, как известно, соотношением:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv \mathbf{p} \cdot \dot{\mathbf{q}} - L. \quad (I.17)$$

Раскрывая правую часть, получим:

$$\mathcal{H} = M\dot{\mathbf{q}}^2 + \frac{Q}{c} \dot{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{A} - \frac{1}{2} M\dot{\mathbf{q}}^2 + Q\varphi - \frac{Q}{c} \dot{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{Q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + Q\varphi. \quad (I.18)$$

Импульс поля. Импульс в электромагнитном поле, сопутствующий частице, движущейся в магнитном поле, определяется интегралом по объему от вектора Пойнтинга:

$$\mathbf{p}_{\text{field}} = \frac{1}{4\pi c} \int dV \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad (I.19)$$

Мы работаем в нерелятивистском приближении, т. е. считаем, что скорость частицы $v \ll c$. При малых значениях отношения v/c мы можем считать, что поле \mathbf{B} обусловлено лишь внешними источниками, а поле \mathbf{E} создается лишь зарядом частицы. Если заряд Q находится в точке \mathbf{r}' , то

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi, \quad \nabla^2\varphi = -4\pi Q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (I.20)$$

Следовательно, для импульса $\mathbf{p}_{\text{field}}$ имеем:

$$\mathbf{p}_{\text{field}} = -\frac{1}{4\pi c} \int dV \nabla\varphi \times \operatorname{rot} \mathbf{A}. \quad (I.21)$$

Используя стандартное векторное тождество для $\nabla\varphi \times \operatorname{rot} \mathbf{A}$, получим:

$$\int dV \nabla\varphi \times \operatorname{rot} \mathbf{A} = - \int dV [\mathbf{A} \times \operatorname{rot} (\nabla\varphi) - \mathbf{A} \operatorname{div} \nabla\varphi - (\nabla\varphi) \operatorname{div} \mathbf{A}]. \quad (I.22)$$

Но, поскольку $\operatorname{rot}(\nabla\varphi) = 0$, мы всегда можем выбрать калибровку так, чтобы $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$. Эта калибровка называется поперечной.

Итак, имеем:

$$\mathbf{p}_{\text{field}} = -\frac{1}{4\pi c} \int dV \mathbf{A} \nabla^2\varphi = \frac{1}{c} \int dV \mathbf{A} Q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{Q}{c} \mathbf{A}. \quad (I.23)$$

Этот результат раскрывает смысл вклада поля в полный импульс:

$$\mathbf{p} = M\mathbf{v} + Q\mathbf{A}/c$$

Калибровочное преобразование. Пусть мы имеем уравнение Шредингера $\mathcal{H}\psi = \epsilon\psi$, где

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{Q}{c} \mathbf{A} \right)^2. \quad (\text{I.24})$$

Произведем следующее калибровочное преобразование от \mathbf{A} к \mathbf{A}' :

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi, \quad (\text{I.25})$$

где χ — скалярная функция. Очевидно, что $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} = \text{rot } \mathbf{A}'$, ибо $\text{rot}(\nabla\chi) = 0$. Тогда уравнение Шредингера примет вид:

$$\frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{Q}{c} \mathbf{A}' + \frac{Q}{c} \nabla\chi \right)^2 \psi = \epsilon\psi. \quad (\text{I.26})$$

Поставим вопрос: какая волновая функция ψ' удовлетворяет уравнению вида

$$\frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{Q}{c} \mathbf{A}' \right)^2 \psi' = \epsilon\psi', \quad (\text{I.27})$$

где собственные значения ϵ — те же, что и уравнения для ψ ? Уравнение (I.27) эквивалентно уравнению

$$\frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{Q}{c} \mathbf{A} - \frac{Q}{c} \nabla\chi \right)^2 \psi' = \epsilon\psi'. \quad (\text{I.28})$$

Попробуем положить

$$\psi' = \left(\exp \frac{iQ\chi}{\hbar c} \right) \psi. \quad (\text{I.29})$$

Тогда

$$p\psi' = \left(\exp \frac{iQ\chi}{\hbar c} \right) p\psi + \frac{Q}{c} (\nabla\chi) \left(\exp \frac{iQ\chi}{\hbar c} \right) \psi;$$

следовательно,

$$\left(\mathbf{p} - \frac{Q}{c} \nabla\chi \right) \psi' = \left(\exp \frac{iQ\chi}{\hbar c} \right) p\psi$$

и

$$\begin{aligned} \frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{Q}{c} \mathbf{A} - \frac{Q}{c} \nabla\chi \right)^2 \psi' &= \\ &= \left(\exp \frac{iQ\chi}{\hbar c} \right) \frac{1}{2M} \left(\mathbf{p} - \frac{Q}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = \left(\exp \frac{iQ\chi}{\hbar c} \right) \epsilon\psi. \end{aligned} \quad (\text{I.30})$$

Мы показали, что волновая функция

$$\psi' = \left(\exp \frac{iQ\chi}{\hbar c} \right) \psi$$

удовлетворяет уравнению Шредингера после калибровочного преобразования (I.25). Энергия ϵ — инвариант этого преобразования. Калибровочное преобразование векторного потенциала просто изменяет локальную фазу волновой функции. Можно поэтому записать:

$$\psi'^* \psi' = \psi^* \psi, \quad (\text{I.31})$$

откуда видно, что и плотность заряда является инвариантом калибровочного преобразования.

Калибровка уравнения Лондонов. В силу уравнения непрерывности для потока электрического заряда в сверхпроводнике должно выполняться условие:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0.$$

Отсюда следует, что в уравнении Лондонов $\mathbf{j} = -c\mathbf{A}/4\pi\lambda_L^2$ для \mathbf{A} имеем:

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0. \quad (\text{I.32})$$

Очевидно, что через границу сверхпроводника — вакуум ток не идет. Нормальная компонента тока (перпендикулярная к поверхности образца) должна обращаться в нуль, т. е. $j_n = 0$; следовательно, для векторного потенциала \mathbf{A} в уравнении Лондонов должно выполняться условие:

$$A_n = 0. \quad (\text{I.33})$$

Калибровка векторного потенциала в уравнении Лондонов для сверхпроводника должна выбираться так, чтобы удовлетворялись условия (I.32) и (I.33).

Квантование орбит в магнитном поле. Для рассмотрения эффекта де Хааза — ван Альфена мы предполагаем, что орбита частицы с зарядом Q в магнитном поле квантуется и набор разрешенных орбит дается формулой Бора — Зоммерфельда:

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = (n + \gamma) 2\pi\hbar, \quad (\text{I.34})$$

где n — целое число, γ — фазовая поправка, которая для свободного электрона равна $1/2$. Запишем выражение (I.4) для импульса в виде:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} + \frac{Q}{c} \mathbf{A}, \quad (\text{I.35})$$

где $\hbar\mathbf{k}$ — кинетический импульс частицы, \mathbf{A} — векторный потенциал магнитного поля. Тогда

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = \int \hbar\mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} + \frac{Q}{c} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}. \quad (\text{I.36})$$

Уравнение движения частицы с зарядом Q в магнитном поле запишется в виде

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{Q}{c} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{B}. \quad (\text{I.37})$$

Интегрирование этого уравнения по времени дает соотношение:

$$\hbar\mathbf{k} = \frac{Q}{c} \mathbf{r} \times \mathbf{B} \quad (\text{I.38})$$

(здесь опущена произвольная постоянная, которая не дает вклада в окончательный результат). Вычислим первый контурный интеграл в (I.36):

$$\oint \hbar\mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} = \frac{Q}{c} \oint \mathbf{r} \times \mathbf{B} \cdot d\mathbf{r} = -\frac{Q}{c} \mathbf{B} \cdot \oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} = -\frac{2Q}{c} \Phi. \quad (\text{I.39})$$

Здесь Φ — магнитный поток, пересекающий орбиту в обычном пространстве. Мы использовали геометрический результат:

$$\oint \mathbf{r} \times d\mathbf{r} = 2 \times (\text{площадь, охватываемая орбитой}). \quad (\text{I.40})$$

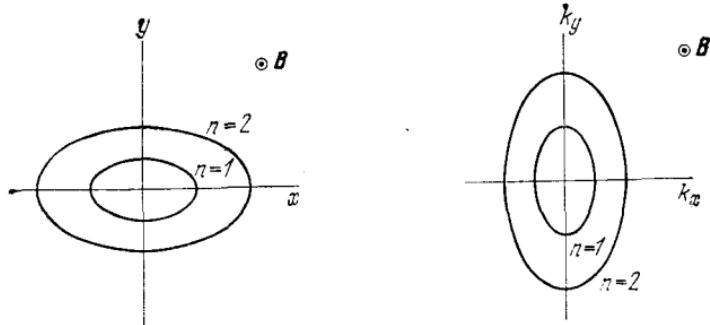


Рис. I.1. Орбиты электрона в магнитном поле в обычном координатном пространстве (слева) и в пространстве волновых векторов (справа). В приведенном здесь случае $\gamma = 0$. Поток через внутреннюю орбиту (в координатном пространстве) равен $2\pi\hbar c/e$.

Вычислим теперь, воспользовавшись теоремой Стокса, второй контурный интеграл в (I.36):

$$\frac{Q}{c} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = \frac{Q}{c} \int \text{rot } \mathbf{A} \cdot d\sigma = \frac{Q}{c} \int \mathbf{B} \cdot d\sigma = \frac{Q}{c} \Phi; \quad (I.41)$$

здесь $d\sigma$ — элемент поверхности в обычном пространстве. Имея в виду (I.34), получим:

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = -\frac{Q}{c} \Phi = (n + \gamma) 2\pi\hbar. \quad (I.42)$$

Таким образом, орбита электрона квантуется точно так же, как и поток через площадь орбиты, т. е.

$$\boxed{\Phi_n = (n + \gamma) \frac{2\pi\hbar c}{e}}. \quad (I.43)$$

Мы вернемся к этому результату в Приложении J.

Величину кванта потока удобно выразить через постоянную тонкой структуры $e^2/\hbar c$:

$$\frac{2\pi\hbar c}{e} = 2\pi e \frac{\hbar c}{e^2} = 2\pi e (137,04) = 4,14 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2. \quad (I.44)$$

Для теории эффекта де Хааза — ван Альфена нам нужна площадь орбиты в пространстве волновых векторов. Мы уже получили в (I.43) поток через орбиту в обычном пространстве. Из (I.37) мы знаем, что элемент длины Δr в плоскости, нормальной к \mathbf{B} , связан с Δk соотношением

$$\Delta r = \frac{\hbar c}{eB} \Delta k, \quad (I.45)$$

и, следовательно, площадь S_n в \mathbf{k} -пространстве связана с площадью A_n орбиты в обычном \mathbf{r} -пространстве соотношением

$$A_n = \left(\frac{\hbar c}{eB} \right)^2 S_n. \quad (I.46)$$

Отсюда с учетом (I.43) для Φ_n имеем:

$$\Phi_n = \left(\frac{\hbar c}{e}\right)^2 \frac{1}{B} S_n = (n + \gamma) \frac{2\pi\hbar c}{e}. \quad (\text{I. 47})$$

Наконец, получаем, что площади орбит в k -пространстве удовлетворяют следующему соотношению:

$$S_n = (n + \gamma) \frac{2\pi e}{\hbar c} B. \quad (\text{I. 48})$$

Этот результат был получен Онсагером и И. М. Лифшицем. В качестве примера на рис. I.1 показаны две орбиты.

J. КВАНТОВАНИЕ ПОТОКА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ КОЛЬЦЕ

Мы приведем здесь доказательство того, что полный магнитный поток, проходящий через сверхпроводящее кольцо, может принимать лишь дискретные значения, кратные кванту потока, равному $2\pi\hbar c/q$, где согласно экспериментальным данным заряд $|q| = 2e$. Этот результат подтверждает, что сверхпроводящее состояние возникает благодаря спариванию электронов. Квантование потока — красивый пример макроскопического проявления квантового эффекта. В этом случае, так сказать, когерентность сверхпроводящего состояния охватывает все кольцо или всю обмотку соленоида.

Электромагнитное поле служит примером бозонного поля. Напряженность электрического поля $E(r)$ можно качественно трактовать как амплитуду поля. Плотность энергии в квазиклассическом приближении можно записать в виде

$$\frac{1}{4\pi} E^*(r) E(r) \approx n(r) \hbar \omega,$$

где $n(r)$ — число фотонов частоты ω на единицу объема. Предположим, что полное число фотонов в объеме велико по сравнению с единицей. Тогда для амплитуд можно записать выражение:

$$E(r) \approx (4\pi\hbar\omega)^{1/2} [n(r)]^{1/2} e^{i\theta(r)}, \quad E^*(r) \approx (4\pi\hbar\omega)^{1/2} [n(r)]^{1/2} e^{-i\theta(r)},$$

где $\theta(r)$ — фаза поля. Введем теперь для описания бозонов, как частиц, амплитуды вероятностей, однако частицами будем считать электронные пары. (Здесь полной аналогии с фотонами уже нет, но эта аналогия еще полезна.)

Основное состояние сверхпроводника построено из слабо связанных электронных пар, называемых куперовскими парами. Электронная пара будет вести себя как бозон¹⁾, хотя отдельный электрон является фермионом. Приведенные соображения применимы к бозонному газу при очень большом числе

¹⁾ Температура конденсации бозонов, вычисленная для концентраций электронов, типичных для металлов, порядка температуры Ферми, т. е. 10^4 — 10^5 К. Температура перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное во много раз меньше; при температуре перехода каждая электронная пара распадается на два фермиона. Модель сверхпроводника в виде системы из невзаимодействующих бозонов не следует понимать слишком буквально, поскольку объем, приходящийся на одну куперовскую пару, содержит около 10^6 электронов.

бозонов в одном и том же состоянии, и тогда амплитуды вероятности для бозонов можно трактовать как классические величины, подобно тому как для фотонов используется язык описания электромагнитного поля. Однако эти же соображения неприменимы к металлу в нормальном состоянии, поскольку в таком состоянии спаренных электронов нет и каждый электрон ведет себя как фермион.

Покажем сначала, что для заряженного бозонного газа справедливо уравнение Лондонов в форме (12.22). Пусть $\psi(r)$ — амплитуда вероятности для бозонной частицы. Предположим, что концентрация таких частиц постоянна, т. е.

$$n = \psi^* \psi = \text{const.} \quad (\text{J.1})$$

При абсолютном нуле число n вдвое меньше концентрации электронов в зоне проводимости, поскольку n относится к частицам, являющимся электронными парами. Тогда для амплитуд можно записать:

$$\psi = n^{1/2} e^{i\theta(r)}, \quad \psi^* = n^{1/2} e^{-i\theta(r)}. \quad (\text{J.2})$$

Для последующего фаза $\theta(r)$ является весьма важной величиной. Вполне хорошим приближением будет трактовка ψ как классических амплитуд, а не как квантовых операторов поля.

Для скорости частицы, используя (I.4), имеем:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right) = \frac{1}{m} \left(-i\hbar\nabla - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right). \quad (\text{J.3})$$

Для потока частиц будем иметь соотношение

$$\psi^* \mathbf{v} \psi = \frac{n}{m} \left(\hbar\nabla\theta - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right). \quad (\text{J.4})$$

Тогда плотность электрического тока в кольце (которое является многосвязной областью) может быть записана в виде

$$\mathbf{j} = q\psi^* \mathbf{v} \psi = \frac{nq}{m} \left(\hbar\nabla\theta - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right). \quad (\text{J.5})$$

Взяв ротор от обеих частей (J.5), получим:

$$\text{rot } \mathbf{j} = -\frac{nq^2}{mc} \mathbf{B}. \quad (\text{J.6})$$

Здесь использован тот факт, что ротор от градиента скалярной функции тождественно равен нулю. Уравнение (J.6) является одной из форм записи уравнения Лондонов.

Квантование магнитного потока в кольце является удивительным следствием соотношения (J.5). Возьмем контур C , замкнутый внутри сверхпроводящего материала и находящийся достаточно далеко от поверхности кольца (рис. J.1). Эффект Мейснера приводит к тому, что внутри кольца величины \mathbf{B} и \mathbf{j} равны нулю. Правая часть (J.5) равна нулю при условии

$$\hbar c \nabla \theta = q \mathbf{A}. \quad (\text{J.7})$$

Итак, имеем:

$$\oint_C \nabla \theta \cdot d\mathbf{l} = \theta_2 - \theta_1. \quad (\text{J.8})$$

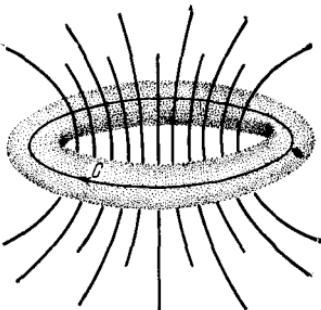


Рис. J.1. Контур интегрирования C внутри сверхпроводящего кольца.

Это — изменение фазы после одного прохождения по контуру, проходящему по всему кольцу. Амплитуда вероятностей для бозона является в классическом приближении измеримой величиной; амплитуда определяется однозначно, и мы получим:

$$\theta_2 - \theta_1 = 2\pi s, \quad (J.9)$$

где s — целое число.

Кроме того, используя теорему Стокса, получим выражение для магнитного потока:

$$\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int_C \text{rot } \mathbf{A} \cdot d\sigma = \int_C \mathbf{B} \cdot d\sigma = \Phi. \quad (J.10)$$

Здесь $d\sigma$ — элемент площади на поверхности, ограниченной кривой C , а Φ — магнитный поток, пронизывающий контур C . Итак, из (J.7), (J.9) и (J.10) получим:

$$2\pi\hbar c s = q\Phi,$$

или

$$\Phi = \left(\frac{2\pi\hbar c}{q} \right) s. \quad (J.11)$$

Таким образом, поток через кольцо квантуется¹⁾, т. е. всегда выражается целым числом «порций» величины $2\pi\hbar c/q$. Эксперимент показал, что $q = -2e$, это соответствует заряду электронной пары. Для одного кванта потока, таким образом, имеем:

$$\frac{2\pi\hbar c}{2e} \approx 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2. \quad (J.12)$$

Эту единицу потока называют *флюксонидом*. Заметим, что простой результат (J.11) не имеет места, если поток пронизывает само кольцо, например, в том случае, когда кольцо — тонкое.

Поток через кольцо есть сумма двух потоков: Φ_{ext} — от внешних источников и Φ_{sc} — от сверхпроводящего тока, текущего по поверхности кольца:

$$\Phi = \Phi_{\text{ext}} + \Phi_{\text{sc}}. \quad (J.13)$$

¹⁾ Эффект квантования потока был обнаружен экспериментально; см. работы Дивера и Фербенка [17], Долла и Небауера [18].

Поток Φ квантуется в целом; однако на поток от внешних источников Φ_{ext} обычно не накладывается каких-либо условий квантования, в то время как поток Φ_{sc} должен «самоподгоняться» так, чтобы полный поток Φ имел лишь квантованные значения.

К. ЭФФЕКТЫ ДЖОЗЕФСОНА В СВЕРХПРОВОДНИКАХ

Квантовое туннелирование¹⁾ неспаренных электронов сквозь слой диэлектрика из сверхпроводника в металл в сверхпроводящем или нормальном состоянии обсуждалось в гл. 12. Описанные там результаты типичны для экспериментов по туннелированию, если конструкирование перехода выполнено с должной тщательностью.

При надлежащих условиях удается наблюдать заметные эффекты, связанные с туннелированием сверхпроводящих электронных пар из сверхпроводника через слой диэлектрика в другой сверхпроводник (рис. К.1). Эффекты, связанные с туннелированием пар, совершенно не похожи на эффекты туннелирования неспаренных электронов. Речь идет о следующих эффектах.

Стационарный эффект Джозефсона. Через переход течет постоянный ток в отсутствие какого-либо электрического и магнитного поля.

Нестационарный эффект Джозефсона. Когда к переходу приложено постоянное напряжение, через переход течет осциллирующий ток. Этот эффект был использован для точного определения величины отношения \hbar/e . Кроме того возможна ситуация, когда переменное напряжение вместе с приложенным ранее постоянным напряжением приведет к возникновению постоянного тока через переход.

Макроскопическая квантовая интерференция. Постоянное магнитное поле, приложенное вдоль участка цепи из сверхпроводников, в котором имеется два перехода, приводит к появлению максимума сверхпроводящего тока, что свидетельствует об интерференционных эффектах, зависящих от величины напряженности магнитного поля. Этот эффект может быть использован в чувствительных магнетометрах.

Приводимое ниже рассмотрение явлений в джозефсоновских переходах является продолжением рассмотрения, начатого в Приложении J.

Стационарный эффект Джозефсона. Пусть ψ_1 — амплитуда вероятности (волновая функция) электронной пары на одной стороне перехода, а ψ_2 — на другой. Для простоты будем считать, что по обе стороны от перехода сверхпроводник один и тот же. Будем считать, что оба конца находятся при нулевом потенциале. Уравнение Шредингера, зависящее от времени, $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi$, в применении к ψ_1 и ψ_2 дает великолепный результат, чрезвычайно упрощающий задачу:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \hbar T \psi_2, \quad i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \hbar T \psi_1. \quad (\text{К.1})$$

¹⁾ Любое туннелирование есть квантовый эффект. Под туннелированием мы подразумеваем проникновение частицы сквозь потенциальный барьер, т. е. через область, которая по классической механике «запрещена» для прохождения.

Рис. К.1а. Туннельный переход, состоящий из двух сверхпроводников, разделенных тонким слоем диэлектрика. Этим слоем может служить слой окислов толщиной порядка 10 Å на поверхности одного из сверхпроводников.

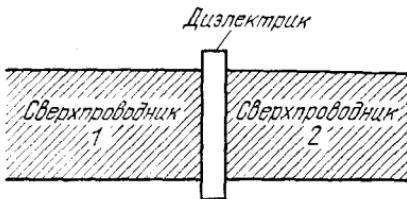
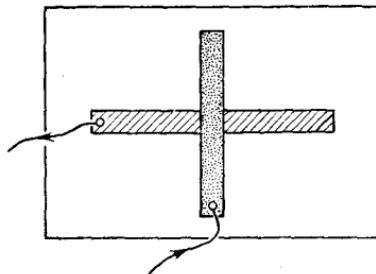


Рис. К.1б. Реальный туннельный переход может быть выполнен в виде двух скрещенных полосок свинца, нанесенных осаждением на стеклянную пластинку. Первая полоска выдерживается на воздухе до образования пленки окисла; затем перпендикулярно к первой наносится тем же путем вторая полоска. Электросопротивление перехода может быть порядка 1 Ом; площадь контакта 10^{-4} см²; максимальный джозефсоновский ток — порядка 1 мА. Земное магнитное поле вызывает вредный эффект дефазировки на контакте, поэтому в опыте необходимо принимать меры по экранированию этого поля.



Здесь $\hbar T$ — оператор, описывающий взаимодействие электронных пар или взаимодействие переноса пар через слой диэлектрика в переходе. Величина T имеет размерность частоты (или быстроты) и служит мерой «перетекания» Ψ_1 в область 2 и Ψ_2 — в область 1. Если слой диэлектрика очень толстый, то величину T надо считать равной нулю; это значит, что никакого туннелирования пар не происходит.

Пусть функции Ψ_1 и Ψ_2 имеют следующий вид:

$$\Psi_1 = n_1^{1/2} e^{i\theta_1}, \quad \Psi_2 = n_2^{1/2} e^{i\theta_2}. \quad (\text{K.2})$$

Тогда, используя первое из соотношений (К.1) в форме $\frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = -iT\Psi_2$, имеем:

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \frac{1}{2} n_1^{-1/2} e^{i\theta_1} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i\Psi_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -iT\Psi_2. \quad (\text{K.3})$$

Подобным же образом, используя второе из соотношений (К.1), имеем:

$$\frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \frac{1}{2} n_2^{-1/2} e^{i\theta_2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i\Psi_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT\Psi_1. \quad (\text{K.4})$$

Умножив (К.3) на $n_1^{1/2} e^{-i\theta_1}$, а (К.4) на $n_2^{1/2} e^{-i\theta_2}$ и обозначая $\theta_2 - \theta_1 \equiv \delta$, получим:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i n_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -iT (n_1 n_2)^{1/2} e^{i\delta}, \quad (\text{K.5})$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i n_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT (n_1 n_2)^{1/2} e^{-i\delta}. \quad (\text{K.6})$$

Приравнивая вещественную и минимую части слева и справа в (К.5) и (К.6), получим:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = 2T(n_1 n_2)^{1/2} \sin \delta, \quad \frac{\partial n_2}{\partial t} = -2T(n_1 n_2)^{1/2} \sin \delta, \quad (\text{K.7})$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -T \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{1/2} \cos \delta, \quad \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -T \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{1/2} \cos \delta. \quad (\text{K.8})$$

Если слева (область 1) и справа (область 2) от перехода сверхпроводник один и тот же, т. е. $n_1 \approx n_2$, то из (К.8) следует, что

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \frac{\partial \theta_2}{\partial t}, \quad \frac{\partial}{\partial t}(\theta_2 - \theta_1) = 0. \quad (\text{K.8a})$$

Соответственно, из (К.7) следует, что

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = -\frac{\partial n_1}{\partial t}. \quad (\text{K.9})$$

Итак, ток, текущий из области 1 в область 2, пропорционален $\partial n_2 / \partial t$ или, что то же, $-\partial n_1 / \partial t$. Поэтому из (К.7) надо заключить, что ток J сверхпроводящих электронных пар через переход зависит от разности фаз δ по закону

$$J = J_0 \sin \delta = J_0 \sin(\theta_2 - \theta_1),$$

(К.10)

где J_0 пропорционально величине T — взаимодействию переноса. Ток J_0 является максимальным значением тока при нулевом внешнем напряжении, который может течь через переход.

При отсутствии внешнего напряжения через переход будет течь постоянный ток, величина которого может принимать какое-то значение между J_0 и $-J_0$ в зависимости от разности фаз $\theta_2 - \theta_1$ (см. рис. К.2). Это и есть стационарный эффект Джозефсона.

Нестационарный эффект Джозефсона. Пусть к переходу перпендикулярно к его плоскости приложено постоянное напряжение V . Это всегда можно сделать, поскольку существенной составляющей перехода является слой диэлектрика. Каждая электронная пара с зарядом $q = -2e$, пересекая переход,

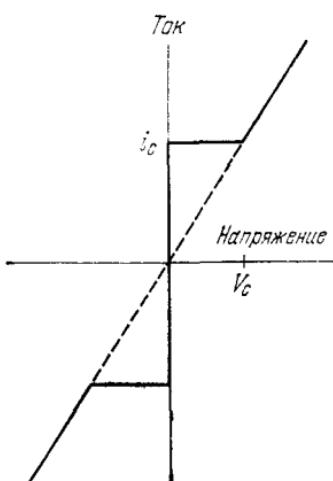


Рис. К.2. Вольт-амперная характеристика джозефсоновского перехода. Постоянный ток при нулевом внешнем напряжении течет до тех пор, пока не достигнет критического значения i_c . Это — стационарный эффект Джозефсона. При подаче на контакт внешнего напряжения, превышающего критическое V_c , переход приобретает конечное электросопротивление, но ток имеет осциллирующую составляющую, частота осцилляций $\omega = 2eV/\hbar$. Это — нестационарный эффект Джозефсона.

приобретает потенциальную энергию qV . Можно сказать, что если пара на одной стороне перехода имеет потенциальную энергию $-eV$, то на другой $+eV$. Уравнения движения в этом случае будут иметь иной, чем (К.1), вид, а именно:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \hbar T \psi_2 - eV \psi_1; \quad i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \hbar T \psi_1 + eV \psi_2. \quad (\text{K.11})$$

Действуя аналогично предыдущему случаю, вместо (К.5) получим:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i n_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = ieV n_1 \hbar^{-1} - iT (n_1 n_2)^{1/2} e^{i\delta}. \quad (\text{K.12})$$

Вещественная часть этого уравнения даст соотношение

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = 2T (n_1 n_2)^{1/2} \sin \delta, \quad (\text{K.13})$$

которое имеет точно тот же вид, что и при отсутствии внешнего напряжения V , а мнимая часть даст соотношение

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \frac{eV}{\hbar} - T \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{1/2} \cos \delta, \quad (\text{K.14})$$

которое отличается от (К.8) членом eV/\hbar .

Далее, распространяя (К.6) на данный случай, получим:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i n_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -ieV n_2 \hbar^{-1} - iT (n_1 n_2)^{1/2} e^{-i\delta}, \quad (\text{K.15})$$

откуда следует, что

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = -2T (n_1 n_2)^{1/2} \sin \delta, \quad (\text{K.16})$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -\frac{eV}{\hbar} - T \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{1/2} \cos \delta. \quad (\text{K.17})$$

Для случая $n_1 \approx n_2$ из (К.14) и (К.17) имеем:

$$\frac{\partial (\theta_2 - \theta_1)}{\partial t} = \frac{\partial \delta}{\partial t} = -\frac{2eV}{\hbar}. \quad (\text{K.18})$$

Интегрирование (К.18) даст в результате, что приложение к переходу внешнего напряжения приводит к изменению со временем фаз волновых функций электронных пар по закону

$$\delta(t) = \delta(0) - \frac{2eVt}{\hbar}. \quad (\text{K.19})$$

Величину тока получим из (К.10) с учетом закона для фазы (К.19):

$$J = J_0 \sin \left(\delta(0) - \frac{2eVt}{\hbar} \right).$$

(К.20)

Итак, ток осциллирует с частотой

$$\omega = 2eV/\hbar. \quad (\text{К.21})$$

Это и есть *нестационарный эффект Джозефсона*. Например, напряжение величиной 1 мкВ соответствует частоте 483,6 МГц.

Из выражения для частоты (К.21) следует, что фотон с энергией $\hbar\omega = 2eV$ будет испускаться или поглощаться при пересечении барьера электронной парой. Из измерений напряжения и частоты можно получить весьма точное значение отношения e/\hbar (см. работу Паркера и др. [19]).

Макроскопическая квантовая интерференция. В Приложении J мы установили, что разность фаз $\theta_2 - \theta_1$ после прохождения по замкнутому контуру, пересекаемому полным магнитным потоком Φ , выражается соотношением

$$\theta_2 - \theta_1 = \frac{2e}{\hbar c} \Phi. \quad (\text{K.22})$$

Этот поток является суммой двух: один — от внешних полей, второй — от токов, текущих в самом этом контуре. Рассмотрим участок цепи, в который параллельно включены два джозефсоновских перехода (рис. К.3). Какие-либо внешние напряжения отсутствуют.

Пусть разность фаз между точками 1 и 2 на пути через переход *a* равна δ_a , а на пути через переход *b* — соответственно δ_b . В отсутствие магнитного поля эти две фазы должны быть равны. Пусть, далее, внутреннюю часть цепи пересекает магнитный поток Φ . Это можно осуществить, вводя внутрь цепи прямой соленоид перпендикулярно к плоскости рисунка К.3. Тогда из (К.22) для данного случая имеем:

$$\delta_b - \delta_a = \frac{2e}{\hbar c} \Phi, \quad (\text{K.23})$$

или

$$\delta_b = \delta_0 + \frac{e}{\hbar c} \Phi, \quad \delta_a = \delta_0 - \frac{e}{\hbar c} \Phi. \quad (\text{K.24})$$

Полный ток через этот участок цепи равен сумме токов J_a и J_b , для каждого из которых можно воспользоваться выражением (К.10) для тока через переход; итак,

$$J_{\text{tot}} = J_0 \left\{ \sin \left(\delta_0 + \frac{e}{\hbar c} \Phi \right) + \sin \left(\delta_0 - \frac{e}{\hbar c} \Phi \right) \right\} = 2 (J_0 \sin \delta_0) \cos \frac{e\Phi}{\hbar c}. \quad (\text{K.25})$$

Видно, что величина тока зависит от магнитного потока Φ . Ток достигает максимальных значений при

$$\frac{e\Phi}{\hbar c} = r\pi, \quad \text{где } r \text{ — целое число.} \quad (\text{K.26})$$

Примеры графиков периодической зависимости тока от напряженности магнитного поля показаны на рис. К.4. Более короткий период (случай *B*)

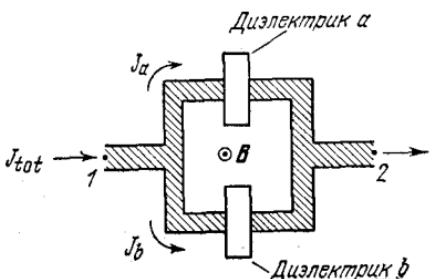


Рис. К.3. Схема эксперимента (два включенных параллельно джозефсоновских перехода) по обнаружению макроскопической квантовой интерференции. Магнитный поток Φ проходит через внутреннюю часть петли (магнитное поле \mathbf{B} направлено перпендикулярно к плоскости рисунка на читателя).

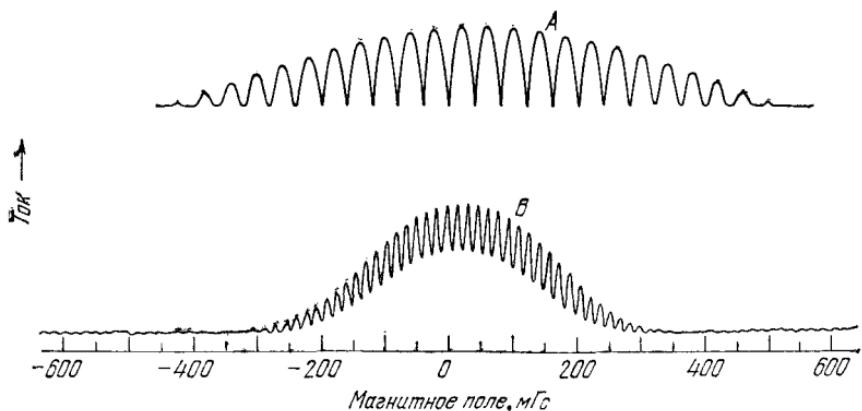


Рис. К.4. Полученная экспериментально запись зависимости тока J_{\max} от напряженности магнитного поля, иллюстрирующая эффекты интерференции и дифракции для двух пар джозефсоновских переходов. Периодичность изменения поля 39,5 мГс (для случая А) и 16 мГс (для случая В). Приближенная оценка максимальных токов дает 1 мА (для А) и 0,5 мА (для В). В обоих случаях расстояние между переходами 3 мм, а толщина самих переходов 0,5 мм. (Из работы Якlevича и др. [20].)

соответствует интерференционному эффекту двух переходов и отвечает соотношениям (К.25) и (К.26). Более длинный период (случай А)—случай дифракционного эффекта и является следствием конечных размеров каждого перехода; по этой причине Φ зависит от конкретного пути интегрирования.

Дифракционный эффект весьма затруднял наблюдение туннелирования пар в ранних экспериментах по туннелированию неспаренных электронов. Дифракционные эффекты на неспаренных (отдельных) электронах не удавалось обнаружить, пока не были приняты особые меры предосторожности (как при конструировании установки, так и по экранированию посторонних магнитных полей); следует также иметь в виду, что вклад туннелирования пар сильно искажается дифракционными эффектами.

Л. ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДНИКА С ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЩЕЛЬЮ (ТЕОРИЯ БКШ)

Теория Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) в ее оригинальной форме [21] не трудна для понимания и выглядит еще проще, если при ее изложении использовать метод спиновой аналогии, предложенный П. Андерсоном. Подробное изложение имеется в гл. 8 книги Киттеля [22]. Сущность теории основного состояния можно уяснить, не прибегая к сложной математике, а просто сделав дополнительные упрощения в предположениях, служащих базисом теории. Сначала мы сформулируем математическую задачу, полезность которой состоит в том, что она облегчит нам последующее изложение. Эта вспомогательная задача, с которой мы начнем, не есть проблема сверхпроводимости, но достаточно тесно с ней связана.

Вспомогательная задача на собственные значения. Рассмотрим некоторую невозмущенную одночастичную систему с таким спектром энергетических

уровней, в котором один уровень R -кратно вырожден и резко отделен (по энергии) от всех остальных уровней. Иначе говоря, в нашей системе R независимых состояний с одной и той же энергией. Пусть теперь в системе возникает дополнительное взаимодействие в виде слабого возмущения. Это возмущение может расщепить вырожденный уровень, в результате чего вместо одного вырожденного уровня образуется полоса уровней, занимающая некоторый энергетический интервал, где состояния уже не будут обладать одной и той же энергией.

Обозначим через $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_R$ волновые функции R состояний вырожденного уровня. Эти волновые функции удовлетворяют уравнению Шредингера невозмущенной задачи. Начало отсчета энергий мы можем выбрать так, чтобы уравнение имело вид $\mathcal{H}_0\varphi = 0$. В первом приближении волновые функции при наличии возмущения U можно записать в виде линейных комбинаций из исходных волновых функций невозмущенной задачи¹⁾:

$$\Psi_j = \sum_{s=1}^R c_{js} \varphi_s. \quad (\text{L.1})$$

Предположим, что составленные таким способом волновые функции являются точными решениями уравнения Шредингера в случае наличия возмущения:

$$(\mathcal{H}_0 + U) \Psi_j = U \Psi_j = \varepsilon_j \Psi_j. \quad (\text{L.2})$$

Здесь учтено, что $\mathcal{H}_0 \varphi_j = 0$ в силу специального выбора начала отсчета энергий. Взяв Ψ_j в виде (L.1) и подставляя в (L.2), получим:

$$\sum_s c_{js} U \varphi_s = \varepsilon_j \sum_s c_{js} \varphi_s. \quad (\text{L.3})$$

Умножим теперь (L.3) с обеих сторон на φ_m^* и проинтегрируем по объему. Для интегралов, содержащих U , введем обозначение $\langle m | U | s \rangle$, обычное для матричных элементов. В результате получим систему уравнений

$$\sum_s c_{js} \langle m | U | s \rangle = \varepsilon_j c_{jm}, \quad (\text{L.4})$$

где правые части имеют простой вид, поскольку подразумевается, что функции φ ортогональны и нормированы.

Итак, мы имеем R уравнений (L.4), каждое из которых отвечает одному из R выборов функции φ_m^* , на которую мы умножали (L.3). Для каждого значения j мы имеем систему из R одновременно независимых уравнений относительно R неизвестных c_{jm} . Эта система однородна и поэтому имеет нетривиальные решения лишь при равном нулю детерминанте системы, составленной из коэффициентов при c_{jm} :

$$\begin{vmatrix} \langle 1 | U | 1 \rangle - \varepsilon & \dots & \langle 1 | U | R \rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle R | U | 1 \rangle & \dots & \langle R | U | R \rangle - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{L.5})$$

¹⁾ Это как раз первое приближение теории возмущений квантовой механики для задачи с вырождением.

Задача сводится к нахождению корней ε этого детерминантного уравнения. Решение может оказаться достаточно сложным и потребовать численных методов. Имеется, однако, простой частный случай, для которого корни можно найти сразу, зная лишь вид уравнения. Предположим, что все матричные элементы одинаковы и равны единице. Тогда (L.5) примет вид:

$$\begin{vmatrix} 1 - \varepsilon & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1 - \varepsilon & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & 1 & \dots & 1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{L.6})$$

Тогда собственные значения (L.6) можно найти простым приемом. В алгебре есть теорема, которая утверждает, что сумма всех корней детерминантного уравнения равна сумме всех диагональных элементов $\langle j | U | j \rangle$. Сумма диагональных элементов (L.6) равна R ; следовательно,

$$\sum_{j=1}^R \varepsilon_j = R. \quad (\text{L.7})$$

Согласно другой теореме сумма квадратов всех корней детерминантного уравнения равна сумме квадратов всех элементов детерминанта. В нашем случае получаем:

$$\sum_{j=1}^R \varepsilon_j^2 = R^2. \quad (\text{L.8})$$

Теперь сделаем предположение, что один из корней (L.6), например ε_1 , равен R , а все остальные $R - 1$ корней равны нулю. Такое решение удовлетворяет и первой, и второй теоремам, т. е. (L.7) и (L.8). Убедимся в том, что один из корней действительно равен R . Составим симметричную комбинацию базисных векторов (волновых функций) ψ_s :

$$\psi_1 = R^{-1/2} \sum_s \psi_s. \quad (\text{L.9})$$

Эта волновая функция описывает состояние с энергией ε_1 :

$$\varepsilon_1 = \langle \psi_1 | U | \psi_1 \rangle = \frac{1}{R} \sum_{js} \langle j | U | s \rangle = \frac{1}{R} R^2 = R. \quad (\text{L.10})$$

Но это значение корня исчерпывает сумму в (L.8), и поэтому действительно все остальные корни оказываются равными нулю. Что и требовалось доказать.

Если потенциал возмущения U является потенциалом притяжения и описывает четко локализованное взаимодействие, то матричные элементы в (L.4) и (L.5) будут отрицательными и почти равными. Предположим, что

$$\langle j | U | s \rangle = -\delta \quad (\text{L.11})$$

для всех пар состояний j, s . Здесь δ — положительная константа. Тогда, учитывая (L.6), (L.8) и (L.10), получим:

$$\varepsilon_1 = -R\delta. \quad (\text{L.12})$$

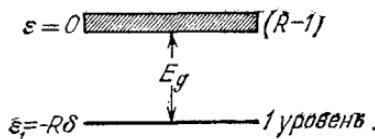


Рис. L.1. Энергетический спектр одночастичной системы (в исходном состоянии R -кратно вырожденной) при наличии возмущения U , для случая, когда матричные элементы $\langle j|U|s\rangle = -\delta$, т. е. равны для любой пары состояний j и s . Характерно, что один уровень (ε_1) отделен от остальных энергетической щелью шириной $E_g = R\delta$.

На рис. L.1 схематически изображен получившийся спектр: уровень ε_1 отделен от остальных $R - 1$ уровней; энергетическая щель E_g между уровнем основного состояния $\varepsilon = 0$ и первым возбужденным уровнем имеет ширину $R\delta$. Даже при слабом взаимодействии U (если кратность вырождения R велика) уровень ε_1 обладает, очевидно, заметной стабильностью, поскольку величина $R\delta$ может быть при этом достаточно большой.

Электронные пары и сверхпроводящее состояние. В только что рассмотренной задаче волновые функции φ_s описывали состояния одночастичной системы. Предположим, что мы имеем систему из N свободных электронов, первоначально не взаимодействующих между собой. Различные состояния Φ этой системы из N электронов можно описывать наборами одноэлектронных состояний, исходя из того, что числа заполнения в силу принципа Паули могут принимать лишь одно из двух значений: либо 0, либо 1. Будем обозначать одноэлектронное состояние через $\mathbf{k}\uparrow$; здесь \mathbf{k} — волновой вектор электрона, а стрелка указывает, что спин этого электрона направлен вверх. Удобно записать волновую функцию системы N частиц (электронов) через волновые функции одночастичных состояний, используя для них обозначение Φ_s и имея в виду, что оно относится лишь к занятым состояниям. В отсутствие взаимодействия между электронами каждое одночастичное состояние будет либо занято, либо вакантно. Волновую функцию N -частичной системы Φ_s можно записать в виде

$$\Phi_s = \mathbf{k}_1 \uparrow; \mathbf{k}_2 \downarrow; \mathbf{k}_3 \uparrow; \dots; \mathbf{k}_N \uparrow. \quad (\text{L.13})$$

где индексы у \mathbf{k} относятся к частным значениям волнового вектора, кодификация которых достаточно произвольна.

Пусть теперь электроны взаимодействуют между собой; будем считать это взаимодействие парным и энергию взаимодействия \mathcal{U} записывать в виде суммы энергий парных взаимодействий¹⁾:

$$\mathcal{U} = \sum_{nm} U(\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n). \quad (\text{L.14})$$

¹⁾ В сверхпроводниках важный вклад в величину U вносит кулоновское отталкивание, а непосредственная связь между электронами обусловлена нарушениями идеальности решетки, которые обеспечивают электрон-фононное взаимодействие. Суммарное взаимодействие проявится в виде притяжения электронов, находящихся вблизи поверхности Ферми, в частности тех, которые на поверхности Ферми обладают дебаевской энергией $\pm \hbar\omega_D$. Это те электроны, которые формируют основное состояние сверхпроводника [см. ниже формулу (L.16)].

Каждый член суммы, трактуемый как оператор, приводит к рассеянию двух электронов (например, находящихся на r и r' местах в наборе одночастичных функций в волновой функции Φ_s) и их переходу в другие два одноэлектронные состояния, подразумеваемые вакантными, т. е. состояниями, которые не представлены как занятые в Φ_s . Тогда один акт рассеяния переводит систему N частиц из состояния Φ_s в другое N -частичное состояние, например Φ_u .

Можем ли мы, как это мы делали выше¹⁾, смело предположить, что матричные элементы оператора взаимодействия \mathcal{U} для любой пары состояний Φ_s и Φ_u равны между собой? Нет, это в общем случае невозможно.

Во-первых, в результате рассеяния состояние $\Phi_s \equiv k_1\uparrow; k_2\downarrow; k_3\downarrow; \dots$ не может вообще перейти в состояние с другим суммарным, спином, например в состояние $\Phi_v \equiv k_a\downarrow; k_b\downarrow; k_c\downarrow; \dots$, потому что оператор \mathcal{U} не содержит спиновых операторов и поэтому не может изменить полный спин системы. Иначе говоря, электроны, находящиеся в состояниях $k_1\uparrow$ и $k_2\downarrow$, не могут в результате рассеяния перейти в состояния $k_a\downarrow$ и $k_b\downarrow$; поэтому матричный элемент оператора \mathcal{U} для состояний Φ_s и Φ_v будет равен нулю.

Во-вторых, знак матричного элемента может оказаться как положительным (+), так и отрицательным (-). Если, например, $\Phi_s \equiv k_1\uparrow; k_2\downarrow; k_3\downarrow; \dots$ и два электрона из состояний $k_1\uparrow$ и $k_2\downarrow$ после рассеяния перейдут в состояния $k_c\uparrow$, $k_d\downarrow$, то в результате мы приедем к $\Phi_w \equiv k_c\uparrow; k_d\downarrow; k_3\downarrow; \dots$. Для таких пар матричный элемент будет положительным. Но рассеяние может привести и к состоянию, описываемому волновой функцией $\Phi_x \equiv k_d\downarrow; k_c\uparrow; k_3\downarrow; \dots$. Функция Φ_x отличается от функции Φ_w только тем, что первые две одночастичные функции $k_c\uparrow$ и $k_d\downarrow$ поменялись местами. Но согласно принципу Паули перестановка двух одночастичных функций (состояний) или перестановка местами координат двух электронов в волновой функции системы одинаковых ферми-частиц изменяет знак волновой функции:

$$\langle w | \mathcal{U} | s \rangle = - \langle x | \mathcal{U} | s \rangle. \quad (L.15)$$

Это означает, что все матричные элементы не могут иметь один и тот же знак, а следовательно и не могут быть равны между собой.

Имеется, однако, очень простой способ, при помощи которого мы можем добиться того, что все матричные элементы будут иметь один и тот же знак. Более того, существует задача многих тел, которая допускает равенство всех матричных элементов. Рассмотрим только те многочастичные состояния, которые заняты парами электронов. Можно ввести строгое определение пары: будем называть парой комплект состояний $k\uparrow; -k\downarrow$. Будем считать, что когда состояние $k\uparrow$ занято, то непременно занято и состояние $-k\downarrow$ ²⁾. Выделенные таким путем многочастичные состояния описываются волновыми функциями следующего вида:

$$\Phi_A \equiv k_1\uparrow; -k_1\downarrow; k_2\uparrow; -k_2\downarrow; \dots \quad (L.16)$$

¹⁾ См. выше предположение (L.11), которое мы ввели для одночастичной задачи.

²⁾ Пары можно образовывать и из электронов с параллельными спинами, например $k\uparrow; k\uparrow$, однако их энергия будет больше из-за обменных эффектов.

Такие волновые функции образуют подпространство в пространстве волновых функций общей многоэлектронной задачи, но зато, ограничившись этим подпространством, можно поставить задачу, которую мы в состоянии решить. Было показано, что погрешности, возникающие в результате введенных ограничений, имеют порядок величины $1/N$, где N — число электронов.

В подпространстве парных состояний, описываемых функциями вида (L.16), оказывается допустимым считать все матричные элементы оператора \mathcal{U} равными между собой. Тогда, в полной аналогии с полученным ранее решением (L.12), мы получим спектр, в котором один энергетический уровень, отвечающий основному состоянию, отделен от возбужденных состояний энергетической щелью E_g .

В нашем рассмотрении мы пренебрегали кинетической энергией невозмущенных электронов¹⁾ (так что исходные состояния вырождены), но в теории БКШ показано, что учет кинетической энергии не разрушает энергетическую щель.

М. НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МАГНЕТИЗМА

Квантовая теория диамагнетизма одноядерных систем. Из Приложения I [выражение для гамильтониана (I.18)] мы знаем, что при наличии магнитного поля в гамильтониан следует добавить член с вектор-потенциалом магнитного поля:

$$\mathcal{H}' = \frac{ie\hbar}{2mc} (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2, \quad (M.1)$$

который в случае атомных электронов можно считать малым возмущением. Если магнитное поле однородно и направлено вдоль оси z , то для компонент \mathbf{A} имеем:

$$A_x = -\frac{1}{2} yB, \quad A_y = \frac{1}{2} xB, \quad A_z = 0. \quad (M.2)$$

Тогда выражение для оператора возмущения (M.1) примет вид:

$$\mathcal{H}' = \frac{ie\hbar B}{2mc} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2). \quad (M.3)$$

Первый член в правой части пропорционален z -компоненте орбитального момента количества движения L_z , если \mathbf{r} (радиус-вектор электрона) отсчитывать от центра ядра атома. В случае одноядерной системы этот член дает вклад только в парамагнетизм. Второй член в случае системы со сферически симметричным распределением заряда дает вклад в энергию возмущения, в первом приближении равный

$$E' = \frac{e^2 B^2}{12mc^2} \langle r^2 \rangle. \quad (M.4)$$

Для магнитного момента, обусловленного этим возмущением, имеем:

$$\mu = -\frac{\partial E'}{\partial B} = -\frac{e^2 \langle r^2 \rangle}{6mc^2} B. \quad (M.5)$$

¹⁾ Это приближение называют приближением сильной связи.

Этот результат находится в согласии с классическим результатом. Более детальное рассмотрение этого вопроса читатель может найти в монографии Ван-Флека [23].

Температурно-независимый парамагнетизм. Рассмотрим атомную или молекулярную систему, которая в основном состоянии не обладает магнитным моментом и поэтому можно считать, что диагональный матричный элемент оператора магнитного момента μ_z равен нулю.

Предположим, что недиагональный матричный элемент $\langle s | \mu_z | 0 \rangle$ оператора μ_z , связывающий основное состояние 0 с возбужденным состоянием s , соответствует энергии $\Delta = E_s - E_0$, отсчитываемой вверх от уровня энергии основного состояния (E_0). Тогда стандартная теория возмущений в случае слабых полей ($\mu_z B \ll \Delta$) даст для волновой функции основного состояния следующее выражение:

$$\Psi'_0 = \Psi_0 + \frac{B}{\Delta} \langle s | \mu_z | 0 \rangle \Psi_0, \quad (M.6)$$

а для волновой функции возбужденного состояния — выражение

$$\Psi'_s = \Psi_s - \frac{B}{\Delta} \langle 0 | \mu_z | s \rangle \Psi_0. \quad (M.7)$$

Соответственно возмущенному основному состоянию будет отвечать момент

$$\langle 0' | \mu_z | 0' \rangle \approx 2B |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2 / \Delta, \quad (M.8)$$

а верхнему состоянию — момент

$$\langle s' | \mu_z | s' \rangle \approx -2B |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2 / \Delta. \quad (M.9)$$

Представляют интерес два частных случая:

а) Случай $\Delta \ll k_B T$. Относительный избыток частиц на основном уровне (по сравнению с возбужденным) приближенно равен $N\Delta/2k_B T$, а для соответствующей намагниченности получим:

$$M = \frac{2B |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{\Delta} \cdot \frac{N\Delta}{2k_B T}, \quad (M.10)$$

откуда имеем для восприимчивости:

$$\chi = \frac{N |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{k_B T}. \quad (M.11)$$

Здесь N — число частиц в единице объема. Вклад (M.11) имеет обычный вид закона Кюри, хотя здесь механизм намагничивания сводится к поляризации состояний системы, в то время как трактовка, основанная на представлении о системе свободных спинов, отвечает механизму намагничивания, отвечающему перераспределению ионов по спиновым состояниям. Отметим, что в этом случае величина расщепления Δ не входит в выражение для восприимчивости (M.11).

б) Случай $\Delta \gg k_B T$. В этом случае почти все частицы находятся в основном состоянии, и поэтому

$$M = \frac{2NB |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{\Delta}. \quad (M.12)$$

Восприимчивость

$$\chi = \frac{2N |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{\Delta}. \quad (M.13)$$

не зависит от температуры. Этот вклад в восприимчивость известен под на-
званием ван-флековского парамагнетизма.

**Замораживание орбитального момента количества движения внутрикри-
сталлическими электрическими полями.** Рассмотрим электрон с орбитальным
квантовым числом $L = 1$, движущийся вокруг ядра; пусть вся система нахо-
дится в неоднородном внутрикристаллическом электрическом поле. Мы будем
пренебречь наличием спина у электрона.

В кристалле ромбической симметрии (см. гл. 1) заряды соседних ионов
будут создавать в месте нахождения ядра статическое электрическое поле,
потенциал которого V определяется выражением

$$eV = Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2, \quad (M.14)$$

где A и B — константы. Это выражение есть полином от x , y , z наименьшей
степени, удовлетворяющий уравнению Лапласа $\nabla^2 V = 0$ и совместимый с
симметрией кристалла.

В свободном пространстве основное состояние трехкратно вырождено и
ему отвечают магнитные квантовые числа $m_l = 1, 0, -1$. В магнитном поле
этот трехкратно вырожденный уровень расщепляется на три уровня, причем
энергетические интервалы между образовавшимися уровнями будут пропор-
циональны величине поля B . Это пропорциональное полю расщепление яв-
ляется причиной обычной парамагнитной восприимчивости свободного иона.
В кристалле картина может быть иной. Для описания основного невозму-
щеннего состояния иона возьмем три волновые функции:

$$U_x = xf(r), \quad U_y = yf(r), \quad U_z = zf(r). \quad (M.15)$$

Эти волновые функции ортогональны и мы будем считать их также и норми-
рованными. Можно показать, что каждая из функций (M.15) обладает сле-
дующим свойством:

$$\mathcal{L}^2 U_i = L(L+1) U_i = 2U_i, \quad (M.16)$$

где \mathcal{L}^2 — оператор квадрата орбитального момента количества движения
(в единицах \hbar). Результат (M.16) подтверждает, что выбранные волновые
функции действительно являются p -функциями, поскольку отвечают $L = 1$.

Если мы вычислим матричные элементы оператора возмущения, используя
волновые функции U_i , то заметим, что отличными от нуля будут лишь
диагональные матричные элементы, поскольку в силу симметрии функций U_i
все недиагональные матричные элементы равны нулю:

$$\langle U_x | eV | U_y \rangle = \langle U_x | eV | U_z \rangle = \langle U_y | eV | U_z \rangle = 0. \quad (M.17)$$

Действительно, рассмотрим, например, первый из них:

$$\langle U_x | eV | U_y \rangle = \int xy |\mathbf{f}(r)|^2 \{Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2\} dx dy dz. \quad (M.18)$$

Видно, что подинтегральная функция является четной по x (а также
по y) и, следовательно, интеграл должен быть равен нулю. Тогда энергетиче-
ские уровни даются диагональными матричными элементами:

$$\begin{aligned} \langle U_x | eV | U_x \rangle &= \int |\mathbf{f}(r)|^2 \{Ax^4 + By^2x^2 - \\ &\quad - (A + B)z^2x^2\} dx dy dz = A(I_1 - I_2), \end{aligned} \quad (M.19)$$

где

$$I_1 = \int |\hat{f}(r)|^2 x^4 dx dy dz, \quad I_2 = \int |\hat{f}(r)|^2 x^2 y^2 dx dy dz. \quad (M.20)$$

Аналогично получим:

$$\langle U_y | eV | U_y \rangle = B(I_1 - I_2), \quad \langle U_z | eV | U_z \rangle = -(A + B)(I_1 - I_2). \quad (M.21)$$

Этим трем собственным состояниям во внутрикристаллическом поле соответствуют атомные p -функции; угловая зависимость этих функций такова, что каждая из них простирается соответственно вдоль осей x , y и z .

Орбитальный момент, отвечающий каждому из уровней, равен нулю, поскольку

$$\langle U_x | L_z | U_x \rangle = \langle U_y | L_z | U_y \rangle = \langle U_z | L_z | U_z \rangle = 0.$$

Этот результат и известен как «замораживание» орбитальных моментов. Это состояние обладает, однако, полным моментом количества движения, поскольку оператор \mathcal{L}^2 диагонален и дает $L = 1$, но пространственные компоненты момента не являются интегралами движения и среднее их значение по времени в первом приближении равно нулю.

Следовательно, компоненты орбитального магнитного момента в том же приближении тоже равны нулю. Роль внутрикристаллического поля в процессах «замораживания» состоит в том, что оно расщепляет первоначально вырожденные уровни на «немагнитные» подуровни, энергетические интервалы между которыми оказываются значительно больше μB , так что магнитное поле оказывается лишь слабым возмущением по сравнению с внутрикристаллическим полем.

В кристаллах кубической симметрии потенциал в узлах решетки не содержит членов типа тех, что стоят в (M.14), т. е. квадратов координат электронов. Поэтому основное состояние иона с одним p -электроном (или с одним вакантным местом в p -оболочке) будет трехкратно вырожденным. Однако энергия иона будет уменьшаться при смещении иона относительно его окружения, создавая тем самым кубический потенциал типа (M.14). Такое смещение известно как эффект Яна — Теллера. Этот эффект часто оказывается значительным и играет важную роль, например, в кристаллах, содержащих ионы¹⁾ Mn^{3+} и Cu^{2+} , или при рассмотрении явлений, связанных с наличием дырок в кристаллах галогенидов серебра и щелочных металлов.

¹⁾ См. книгу Оргеля [24]. Обширная библиография имеется в статье [25].

Н. ТАБЛИЦА ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

	Обозначение
Скорость света	c
Заряд протона	e
Постоянная Планка	\hbar $\hbar = h/2\pi$
Число Авогадро	N
Атомная единица массы	а. е. м.
Масса покоя электрона	m
Масса покоя протона	M_p
Отношение массы протона к массе электрона	M_p/m
Постоянная тонкой структуры	a^{-1}
Классический радиус электрона	r_0
Комptonовская длина волны электрона	λ_e
Боровский радиус	a_H
Магнетон Бора	μ_B
Постоянная Ридберга	R_∞
Постоянная Больцмана	k_B
Диэлектрическая проницаемость вакуума	ϵ_0
Магнитная проницаемость вакуума	μ_0
1 электрон-вольт	эВ

Источник: *Taylor B. N., Parker W. H., Langenberg D. N., Rev. Mod.*

Числовое значение	Единицы	
	СИ	СГС
2,997925	10^8 м/сек	10^{10} см/сек
1,60219	10^{-19} Кл	—
4,80325	—	10^{-10} ед. СГСЭ
6,62620	10^{-34} Дж · сек	10^{-27} эрг · сек
1,05459	10^{-34} Дж · сек	10^{-27} эрг · сек
$6,02217 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$	—	—
1,66053	10^{-27} кг	10^{-24} г
9,10956	10^{-31} кг	10^{-28} г
1,67261	10^{-27} кг	10^{-24} г
1836,11	—	—
137,036	—	—
2,81794	10^{-15} м	10^{-13} см
3,86159	10^{-13} м	10^{-11} см
5,29177	10^{-11} м	10^{-9} см
9,27410	10^{-24} Дж/тесла	10^{-21} эрг/Гс
2,17991	10^{-18} Дж	10^{-11} эрг
13,6058 эВ		
1,38062	10^{-23} Дж/град	10^{-16} эрг/град
—	$10^7 / 4\pi c^2$	1
—	$4\pi \cdot 10^{-7}$	1
1,60219	10^{-19} Дж	10^{-12} эрг
$2,41797 \cdot 10^{14}$ Гц	—	—
8,06546	10^5 м $^{-1}$	10^3 см $^{-1}$
$1,16048 \cdot 10^4$ °К	—	—

**О. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА
С КОНФИГУРАЦИЯМИ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК
НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ**

H¹										He²						
1s										1s ²						
Li³	Be⁴															
2s	2s ²															
Na¹¹	Mg¹²															
3s	3s ²															
K¹⁹	Ca²⁰	Sc²¹	Ti²²	V²³	Cr²⁴	Mn²⁵	Fe²⁶	Co²⁷	Ni²⁸	Cu²⁹	Zn³⁰					
4s	4s ²	3d ² 4s ²	3d ¹ 4s ²	3d ¹ 4s ²	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ⁹ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ²					
Rb³⁷	Sr³⁸	Y³⁹	Zr⁴⁰	Nb⁴¹	Mo⁴²	Tc⁴³	Ru⁴⁴	Rh⁴⁵	Pd⁴⁶	Ag⁴⁷	Cd⁴⁸					
5s	5s ²	4d ² 5s ²	4d ⁴ 5s ²	4d ⁵ 5s ²	4d ⁶ 5s ²	4d ⁷ 5s ²	4d ⁸ 5s ²	4d ⁹ 5s ²	4d ¹⁰ 5s ²	4d ¹⁰ 5s ²	4d ¹⁰ 5s ²					
Cs⁵⁵	Ba⁵⁶	La⁵⁷	Hf⁷²	Ta⁷³	W⁷⁴	Re⁷⁵	Os⁷⁶	Ir⁷⁷	Pt⁷⁸	Au⁷⁹	Hg⁸⁰					
6s	6s ²	5d ² 6s ²	5d ³ 6s ²	5d ⁴ 6s ²	5d ⁵ 6s ²	5d ⁶ 6s ²	5d ⁹ 6s ²	5d ⁹ 6s ²	5d ¹⁰ 6s ²	5d ¹⁰ 6s ²	6s ² 6p ²					
Fr⁸⁷	Ra⁸⁸	Ac⁸⁹	Ce⁵⁸ 4f ² 6s ²	Pr⁵⁹ 4f ³ 6s ²	Nd⁶⁰ 4f ⁴ 6s ²	Pm⁶¹ 4f ⁵ 6s ²	Sm⁶² 4f ⁶ 6s ²	Eu⁶³ 4f ⁷ 6s ²	Gd⁶⁴ 4f ⁷ 6s ²	Tb⁶⁵ 4f ⁹ 6s ²	Dy⁶⁶ 4f ¹⁰ 6s ²	Ho⁶⁷ 4f ¹¹ 6s ²	Er⁶⁸ 4f ¹² 6s ²	Tm⁶⁹ 4f ¹³ 6s ²	Yb⁷⁰ 4f ¹⁴ 6s ²	Lu⁷¹ 5d 6s ²
			Th⁹⁰ - 6d ² 7s ²	Pa⁹¹ 5f ² 6d 7s ²	U⁹² 5f ³ 6d 7s ²	Np⁹³ 5f ⁴ 6d 7s ²	Pu⁹⁴ 5f ⁶ 6d 7s ²	Am⁹⁵ 5f ⁷ 6d 7s ²	Cm⁹⁶ 5f ⁷ 6d 7s ²	Bk⁹⁷	Cf⁹⁸	Es⁹⁹	Fm¹⁰⁰	Md¹⁰¹	No¹⁰²	Lw¹⁰³

В таблице для конфигураций электронов в атомах и ионах использованы обозначения, которые применяются во всех учебниках по элементарной атомной физике. Буквы *s*, *p*, *d*, ... относятся к электронам, имеющим орбитальное квантовое число соответственно 0, 1, 2, ... (в единицах \hbar). Число, расположенное слева от *s*, *p*, *d*, ..., есть главное квантовое число данной оболочки; верхний индекс справа — число электронов в данной оболочке.

ЛИТЕРАТУРА

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основы атомной физики:

M. Борн, Атомная физика, перевод с англ., М., 1965.

P. Спроул, Современная физика, перевод с англ., М., 1974.

Основы статистической физики:

Ч. Киттель, Статистическая термодинамика, перевод с англ., М., 1977.

Кристаллография:

F. C. Phillips, An Introduction to Crystallography, 3rd ed., N. Y., 1963.

Дж. Най, Физические свойства кристаллов, перевод с англ., М., 1970.

Задачи:

Задачи по физике твердого тела, под редакцией Г. Дж. Голдсмида, перевод с англ., М., 1976.

Неэлементарные учебники:

P. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1956.

Ч. Киттель, Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1967.

Дж. Займан, Принципы теории твердого тела, 2-е изд., перевод с англ., М., 1974.

Серия сборников и обзоров:

F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich (eds.), Solid state physics, Advances in research and applications, Academic Press, N. Y. (продолжающееся издание).

Таблицы физико-химических констант:

American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., N. Y., 1971.

Замечание к библиографии. Тем, кого интересуют по теме книги оригинальные работы прежних лет и их авторы, лучше всего обратиться к наиболее удобным для этой цели фундаментальным научно-библиографическим изданиям, выпускаемым сериями издательством Поггендорф (ФРГ). В этих изданиях охвачен период более 100 лет. Наиболее полезным библиографическим пособием по современным работам является Scientific Citation Index. Конкретные библиографические справки, касающиеся свойств конкретных материалов, читатель может найти при помощи указателей к реферативным журналам Chemical Abstracts, Physics Abstracts, Solid State Abstracts. Хорошо составленные тематические библиографии часто даются к обзорам в таких журналах, как Reports on Progress in Physics, Critical Reviews in Solid State Science, Solid State Physics (см. выше), Springer Tracts in Modern Physics, Reviews of Modern Physics, Успехи физических наук (СССР), Comments on Solid State Physics и Advances in Physics.

К ГЛАВЕ 1

1. *Haüy R. J.*, Essai d'une théorie sur la structure des cristaux, Paris, 1784.
2. *Haüy R. J.*, Traité de cristallographie, Paris, 1801.
3. *Haüy R. J.*, Traité de cristallographie, Paris, 1822.
4. *Huyghens C.*, Traité de la lumière, 1690.
5. *Seeber A. L.*, Versuch einer Erklärung des inneren Baues der festen Körper. Ann. der Physik (Gilbert) 76, 229—248, 349—372 (1824).
6. *Friedrich W., Knipping P., Laue M.*, Interferenz-Erscheinungen bei Roentgenstrahlen. Sitzungsberichte der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Math.-phys. Klasse, S. 303—322, 1912.
7. Ostwald's «Klassiker der exakten Wissenschaften», Bd. 204, Leipzig, 1923.
8. *Ewald P. P., ed.*, Fifty years of x-ray diffraction, Utrecht, 1962.
9. *Barlow W.*, Nature 29, 186, 205, 404 (1883).
10. *Bragg W. L.*, Proc. Roy. Soc. (London) A89, 248 (1913).
11. *Samson S.*, Nature 195, 259 (1962).
12. *Bravais A.*, Etudes crystallographiques, Paris, 1866.
13. Ostwald's «Klassiker der exakten Wissenschaften», Bd. 90, 1897.
14. *Seitz F., Z. Krist.* 88, 433 (1934); 90, 289 (1935); 91, 336 (1935); 94, 100 (1936).
15. International tables for x-ray crystallography, vol. 1—3, Birmingham, 1952—1962.
16. *Phillips F. C.*, An Introduction to Crystallography, 3rd ed., N. Y., 1963.
17. *Kepler J.*, Gesammelte Werke, Bd. 6, München, 1940.
18. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, перевод с англ., М., 1961.
19. *Nicholas J. F.*, Atlas of models of crystal surfaces, N. Y., 1965.
20. *Holden A., Singer P.*, Crystals and crystal growing, N. Y., 1960.
21. *Moffatt W. G., Pearsall G. W., Wulff J.*, Structure and properties of materials, vol. 1 (Structure), London, 1964.
22. *Hanneman R. E., Strong H. M., Bundy F. P.*, Science 155, 955 (1967).
23. *Berry L. G., Mason B.*, Mineralogy, N. Y., 1959.
24. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal structures, 2nd ed., N. Y., 1963.
25. *Bagley B. G.*, Nature 208, 674 (1965).
26. *Milman G., Uzman B. G., Mitchell A., Langridge R.*, Science 152, 1381 (1966).
27. *Crick F. H. C., Watson J. D.*, Structure of small viruses. Nature 177, 473—475 (1956).
28. *Caspar D. L. D., Klug A.*, Physical principles in the construction of regular viruses. Cold Spring Harbor Sym. Quant. Biol. 27, 1 (1962).
29. *Verma A. R., Krishna P.*, Polymorphism and polytypism in crystals, N. Y., 1966.
30. *O'Connor J. R., Smiltenes J., eds.*, Silicon carbide, London, 1960.
31. *Hume-Rothery W.*, Structure of metals and alloys, Institute of Metals, London, 4th ed., 1962. (Имеется перевод 1-го издания: Юм-Розери В., Структура металлов и сплавов, М., 1938.)
32. *Barrett C. S., Massalski T. B.*, Structure of metals: crystallographic methods, principles, data, 3rd ed., N. Y., 1966. (Имеется перевод 1-го издания: Барретт К., Структура металлов, М., 1948.)
33. *Barrett C. S.*, Acta Cryst. 9, 671 (1955).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 1

Элементарные пособия:

Холден А., Что такое ФТТ, перевод с англ., М., 1967.

Chalmers B., Holland J. G., Jackson K. A., Williamson R. B., Crystallography: A programmed course in three dimensions, Books 1—6, N. Y., 1965.

См. также [20] и [23].

Кристаллография:

Buerger M. J., Elementary crystallography, N. Y., 1963.

См. также [16].

Геометрия:

Гильберт Д., Кон-Фоссен С., Наглядная геометрия, изд. 2, перевод с нем., М.—Л., 1951.
Coxeter H. S. M., Regular polytopes, London, 1948.

Рост кристаллов:

Lawson W. D., Nielsen S., Preparation of single crystals, London, 1958. (Имеется перевод в сб. «Процессы роста и выращивание монокристаллов», М., 1963.)

Smakula A., Einkristalle, Berlin, 1962.

Гилман Дж., Теория и практика выращивания кристаллов, перевод с англ., М., 1968.

Пфанн В., Зонная плавка, перевод с англ., М., 1970. Процесс зонной плавки позволяет получать кристаллы высокой степени чистоты. См. также статью:
Pfann W. G., Scientific American, Dec. 1967.

Journal of Crystal Growth, Amsterdam, North Holland, выходит с 1967 г.

Kristall und Technik (A journal), Berlin, Akademie-Verl., выходит с 1966 г.

Табличные данные и справочники:

Groth P. H., Chemische Krystallographie, Bd. 1—5, Leipzig, 1906.

Дэна Дж., Дэна Э. и др., Система минералогии, тома 1—3, перевод с англ., М., 1950—1966.

Pearson W. B., Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, vol. 1, London, 1958; vol. 2, London, 1967.

Donnay J. D. H., Donnay G., Crystal data, determinative tables, 2nd ed., Amer. Cryst. Assoc., 1963.

См. также [15, 24, 32].

К ГЛАВЕ 2

1. Ewald P. P., ed., Fifty years of x-ray diffraction, Utrecht, 1962.
2. Good R. H., Müller E. W., Handbuch der Physik, Bd. 21, Berlin, 1956, S. 176—231.
- 2a. Müller E. W., ASTM Special Techn. Publ., № 340, p. 80—98 (1962).
3. Crewe A. V., Wall J., Langmore J., Science **168**, 1338 (1970).
4. Bragg W. L., Proc. Cambridge Phil. Soc. **17**, 43 (1913).
5. Wollan E. O., Shull C. G., Phys. Rev. **73**, 830 (1948).
6. Bacon G. E., Neutron diffraction, Oxford, 1962. (Имеется перевод 1-го издания: Бэкон Дж., Дифракция нейтронов, М., 1957.)
7. Batterman B. W., Chipman D. R., De Marco J. J., Phys. Rev. **122**, 68 (1961).
8. Jennings L. D. et al., Phys. Rev. **135**, 1612 (1964).
9. Carpenter G. B., J. Chem. Phys. **32**, 525 (1960).
10. Göttlicher S. et al., Z. phys. Chemie **21**, 133 (1959).
11. Flinn P. A., McManus G. M., Rayne J. A., Phys. Rev. **123**, 809 (1961).
12. Ч. Киттель, Квантовая теория твердых тел, М., 1967.
13. Nicklow R. M., Young R. A., Phys. Rev. **152**, 591 (1966).
14. Гайтлер В., Квантовая теория излучения, перевод с англ., М., 1956.
15. Göttlicher S., Wölfel E., Z. Elektrochemie **63**, 891 (1959).
16. Cochran W., Crick F. H. C., Vand V., Acta Cryst. **5**, 581 (1952).
17. Klug A., Crick F. H. C., Wyckoff H. W., Acta Cryst. **11**, 199 (1958).
18. Kittel C., Amer. J. Physics **36**, 610 (1968).
19. Germer L. H., Structure of crystal surfaces. Scientific American, March 1965, p. 32.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 2

Дифракция рентгеновских лучей:

Barrett C. S., Massalski T. B., Structure of metals: crystallographic methods, principles, data, 3rd ed., N. Y., 1966. Очень хорошее руководство по практическому применению дифракционных методов.

Bragg W. H., Bragg W. L., Structure of the diamond. Proc. Roy. Soc. (London) A89, 277 (1913).

Bragg W. L., Structure of some crystals as indicated by their diffraction of x-rays. Proc. Roy. Soc. (London) A89, 248 (1913). Полезная трактовка и анализ; здесь даны первые правильно определенные структуры.

Buerger M. J., Crystal structure analysis, N. Y., 1960.

Guinier A., X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, San Francisco, 1963.

Hamilton W. C., The revolution in crystallography. Science 169, 133 (1970).

Holmes K. C., Blow D. M., Use of x-ray diffraction in the study of protein and nucleic acid structure, N. Y., 1966.

James R. W., The optical principles of the diffraction of x-rays, new ed., London, 1950. (Имеется перевод 1-го издания: Джеймс Р., Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, М., 1950.)

James R. W., Dynamical theory of x-ray diffraction. Solid state physics, vol. 15, N. Y., 1963, p. 53—220.

Lipson H., Cochran W., The determination of crystal structures, 3rd revised and enlarged ed., London, 1966. (Имеется перевод 1-го издания: Липсон Г., Кокрен В., Определение структуры кристаллов, М., 1956.)

Muldawer L., Resource letter XR-1 on x-rays. Amer. J. Phys. 37, 132 (1969). Аннотированная библиография.

Zachariasen W. H., Theory of x-ray diffraction in crystals, N. Y., 1945.

Дифракция нейтронов:

См. [6].

Дифракция электронов:

Gevers R., in «Interaction of radiation in solids», ed. by R. Strumane et al., Amsterdam, 1964.

К ГЛАВЕ 3

1. Dobbs E. R., Jones G. O., Reports on Progr. Phys. 20, 516 (1957).
2. Moore C. E., Atomic energy levels. Circular of the National Bureau of Standards 467, vol. I, p. XL.
3. Bernardes N., Phys. Rev. 112, 1534 (1958).
4. Nosanow L. H., Shaw G. L., Phys. Rev. 128, 546 (1962).
5. Margenau H., Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939).
6. Advances in chemical physics, vol. 12: Intermolecular forces (J. O. Hirschfelder, ed.), N. Y., 1967.
7. Doniach S., Phil. Mag. 8, 129 (1963).
8. De Groot S. R., ten Seldam C. A., Physica 12, 669 (1946).
9. Pauling L., Wilson E. B., Introduction to quantum mechanics, N. Y., 1935.
10. Tosi M. P., Solid state physics, vol. 16, N. Y., 1964, p. 1.
11. Гиришфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, перевод с англ., М., 1961.
12. Fumi F. G., Tosi M. P., J. Phys. Chem. Solids 25, 31, 45 (1964).
13. Lennard-Jones J. E., Ingham A. E., Proc. Roy. Soc. (London) A107, 636 (1925).
14. Koehler T. R., Phys. Rev. Letters 17, 89 (1966).
15. Barron T. A. K., Domb C., Proc. Roy. Soc. (London) A227, 447 (1955).
16. Bullough R., Glyde H. R., Venables J. A., Phys. Rev. Letters 17, 249 (1966).
17. Batchelder D. N., Losee D. L., Simmons R. O., Phys. Rev. 173, 873 (1968).
18. Schoknecht G., Naturforsch. 12a, 983 (1957).
19. Moiseiwitsch B. L., Advances in atomic and molecular physics, vol. 1, N. Y., 1965, p. 61.
20. Madelung E., Phys. Z. 19, 524 (1918).
21. Ewald P. P., Ann. der Physik 64, 253 (1921).
22. Evjen H. M., Phys. Rev. 39, 675 (1932).
23. Frank F. C., Phil. Mag. 41, 1287 (1950).

24. Phillips J. C., Phys. Rev. Letters **22**, 705 (1969).
25. Phillips J. C., Physics Today, Feb. 1970, p. 23.
26. De Marco J. J., Weiss R. J., Physics Letters **13**, 209 (1964).
27. Wigner E. P., Seitz F., Solid state physics, vol. 1, N. Y., 1955, p. 97.
28. Pimentel G., McClellan A., Hydrogen bond, N. Y., 1960.
29. Полинг Л., Общая химия, перевод с англ., М., 1975.
30. Crick F. H. C., Watson J. D., Proc. Roy. Soc. (London) **A223**, 80 (1954).
31. Stahl F. W., Mechanics of inheritance, N. Y., 1964.
32. Стент Г., Молекулярная биология вирусов бактерий, перевод с англ., М., 1965.
33. Pauling L., The nature of the chemical bond, N. Y., 1960, 3rd ed. (Имеется перевод 2-го издания: Паулинг Л., Природа химической связи, перевод с англ., М., 1947.)
34. Landolt-Börnstein, Physikalische-chemische Tabellen, Bd. 1—4, Berlin, 1950.
35. Slater J. C., J. Chem. Phys. **41**, 3199 (1964).
36. Austin B. J., Heine V., J. Chem. Phys. **45**, 928 (1966).
37. Parsons R. G., Weisskopf V. F., Z. Phys. **202**, 492 (1967).
38. Geller S., Z. Krist. **125**, 1 (1967).
39. Winkler H. G. F., Struktur und Eigenschaften der Kristalle, 2 Aufl., Berlin, 1955 (табл. 2).
40. Shannon R. D., Prewitt C. T., Acta Cryst. **B25**, 925 (1969).
41. Runnels L. K., Scientific American, Dec. 1966, pp. 118, 156.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 3

Борн М., Хуан Куинь, Динамическая теория кристаллических решеток, перевод с англ., М., 1958. Классическая работа по ионным кристаллам.
Leibfried G., in Handbuch der Physik, 2 Aufl., Bd. 7/1, Berlin, 1955. Очень хороший обзор по свойствам кристаллических решеток.
Horton G. K., Ideal rare gas crystals. Amer. J. Phys. **36**, 93 (1968). Хороший обзор свойств кристаллической решетки кристаллов инертных газов.
См. также [10, 6, 11]. В [33] приведены данные о размерах ионов и о структуре ионных кристаллов, описаны методы определения структуры сложных ионных кристаллов.

К ГЛАВЕ 4

1. Bridgman P. W., Endeavour **10**, 68 (1951).
2. Gschneidner K., Jr., Solid state physics, vol. 16, N. Y., 1964, pp. 275—426.
3. Birch F., Handbook of physical constants. Geological Society of America, Memoir, vol. 97, N. Y., 1966, pp. 107—173.
4. Stevenson R. W. H., ed., Phonons, N. Y., 1966.
5. Neighbours J. R., Alers G. A., Phys. Rev. **111**, 707 (1958).
6. Gerlich D., Phys. Rev. **135**, A1331 (1964).
7. Huntington H. B., Solid state physics, vol. 7, N. Y., 1958, p. 213.
8. Bolef D. I., Menes M., J. Appl. Physics **31**, 1010 (1960).
9. Hearmon R. F. S., Advances in Physics **5**, 323 (1956).
10. Александров К. С., Рыжова Т. В., Кристаллография **6**, 2289 (1961).
11. Mason W. P., Physical acoustics and the properties of solids, Amsterdam, 1958.
12. Hearmon R. F. S., Revs. Mod. Phys. **18**, 409 (1946).
13. Huntington G., Phys. Rev. **72**, 321 (1947).
14. Galt J. K., Phys. Rev. **73**, 1460 (1948).
15. Alers G. A., Neighbours J. R., J. Phys. Chem. Solids **7**, 58 (1958).
16. Bak T. A., ed., Phonons and phonon interactions, N. Y., 1964.
17. Bömmel H. E., Dransfeld K., Phys. Rev. **117**, 1245 (1960).
18. Woodruff T. O., Ehrenreich H., Phys. Rev. **123**, 1553 (1961).
19. Brugger K., Phys. Rev. **133**, A1611 (1964).
20. Thurston R. N., Brugger K., Phys. Rev. **133**, A1604 (1964).

21. Корн Г., Корн Т., Справочник по математике для научных работников и инженеров, перевод с англ., М., 1970, раздел 13.5-6.
 22. Testardi L. R. et al., Phys. Rev. Letters **15**, 250 (1965).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 4

- Най Дж.*, Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц, перевод с англ., М., 1970.
Love A. E. H., A treatise on the mathematical theory of elasticity, N. Y., 1944. (Имеется перевод 1-го издания: *Ляв А.*, Математическая теория упругости, перевод с англ., М., 1935.)
 «Физическая акустика», под ред. У. Мэзона, том I, части А и Б, Методы и приборы ультразвуковых исследований, перевод с англ., М., 1964 (ч. А), 1967 (ч. Б). (Вышли и последующие тома этой серии. — Ред.)
Zener C., Elasticity and anelasticity of metals, Chicago, 1948. (Имеется перевод в сборнике «Упругость и неупругость металлов», перевод с англ., М., 1952.)
 См. также [7, 11, 16].

К ГЛАВЕ 5

1. *Walker C. T., Slack G. A.*, Am. J. Phys. **38**, 1380 (1970).
2. *Leibfried G.*, Gittertheorie der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle. Handbuch der Physik, 2 Aufl., Bd. 7/1, Berlin, 1955, S. 104.
3. *Süssman G.*, Z. Naturf. **11a**, 1 (1956).
4. *Beck G.*, Anals. Acad. Brasil. Ci. **26**, 64 (1954).
5. *Chiao R. Y., Townes C. H., Stoicheff B. P.*, Phys. Rev. Letters **12**, 592 (1964).
6. *Brillouin L.*, Ann. de physique, **17**, 88 (1922).
7. *Loudon R.*, Adv. in Physics **13**, 424—482 (1964).
8. *Benedek G. B. et al.*, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 1284 (1964).
9. *Баранский К. Н.*, Soviet Phys. Doklady **2**, 237 (1957).
10. *Bömmel H. E., Dransfeld K.*, Phys. Rev. Letters, **1**, 234 (1958).
11. *Walker C. B.*, Phys. Rev. **103**, 547 (1956).
12. *Киттель Ч.*, Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1967.
13. *Brockhouse B. N., Hautecler S., Stiller H.*, см. «Interaction of radiation with solids» (eds. Strumane et al.), Amsterdam, 1963.
14. *Woods A. D. B., Brockhouse B. N., et al.*, Proc. Phys. Soc. London **79**, pt. 2, 440 (1962).
15. *Woods A. D. B., Brockhouse B. N., et al.*, Phys. Rev. **131**, 1025 (1963).
16. *Woods A. D. B., Cochran W., Brockhouse B. N.*, Phys. Rev. **119**, 980 (1960).
17. *Dick B. J., Overhauser A. W.*, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
18. *Hanlon J. E., Lawson A. W.*, Phys. Rev. **113**, 472 (1959).
19. *Rowe J. M., Brockhouse B. N., Svensson E. C.*, Phys. Rev. Letters **14**, 554 (1965).
20. *Foreman A. J. E., Lomer W. M.*, Proc. Phys. Soc. (London) **B70**, 1143 (1957).
21. *Brockhouse B. N. et al.*, Phys. Rev. **128**, 1099 (1962).
22. *Harrison W. A.*, Phys. Rev. **129**, 2512 (1963).
23. *Koenig S. H.*, Phys. Rev. **135**, A1693 (1964).
24. *Warren J. L., Wenzel R. G., Yarnell J. L.*, Inelastic scattering of neutrons, IAEA, Vienna, 1965.
25. *Barker A. S., Jr.*, Infrared dielectric behavior of ferroelectric crystals, см. «Ferroelectricity» (E. F. Weller, ed.), Amsterdam, 1967.
26. *Waugh J. L. T., Dolling G.*, Phys. Rev. **132**, 2410 (1963).
27. *Mitsuishi A. et al.*, J. Opt. Soc. Am. **52**, 14 (1962).
28. *Barnes R. B.*, Z. Physik **75**, 723 (1932).
29. *Bereman D. W.*, Phys. Rev. **130**, 2193 (1963).
30. *Hohls H. W.*, Ann. der Physik **29**, 433 (1937).

31. Jones G. O. et al., Proc. Roy. Soc. (London) **A261**, 10 (1961).
32. Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж., Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, перевод с англ., М., 1965.
33. Schaefer G., J. Phys. Chem. Solids **12**, 233 (1960).
34. Sievers A. J., Maradudin A. A., Jaswal S. S., Phys. Rev. **138**, A272 (1965).
35. Renk K. F., Z. Physik **201**, 445 (1967).
36. Weber R., Thesis, Freiburg, 1967.
37. Kohn W., Phys. Rev. Letters **2**, 393 (1959).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 5

- Mitra S. S., Vibrational spectra of solids. Solid state physics, vol. 13, N. Y., 1962, pp. 1—80.
- Cochran W., Lattice vibrations, Repts. Prog. Phys. **26**, 1 (1963).
- Борн М., Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, перевод с англ., М., 1958.
- Бриллюэн М., Пароди М., Распространение волн в периодических структурах, М., 1959.
- Bak T. A., ed., Phonons and phonon interactions, N. Y., 1964.
- Wallis R. F., ed., Lattice dynamics (Copenhagen conference 1963), London, 1965.
- Kruse P. W., McGlauchlin L. D., McQuistan R. B., Elements of infrared technology, N. Y., 1962.
- McCarthy D. E., Reflection and transmission of infrared materials: 1, Spectra from 2—50 microns; 2, Bibliography. Applied Optics **2**, 591, 596 (1963).
- Г. Лейбфрид, В. Людвиг, Теория ангармонических эффектов в кристаллах, перевод с нем., М., 1963.
- Stevenson R. W. H., ed., Phonons (Aberdeen 1965 summer school), N. Y., 1966.
- Enns R. H., Haering R. R., eds., Phonons and their interactions, N. Y., 1969.
- Hadni A., L'infrarouge lointain, Presse Universitaires, 1969. Обзор исследований с использованием дальнего ИК излучения.
- См. также [2, 32].

К ГЛАВЕ 6

1. Киттель Ч., Статистическая термодинамика, перевод с англ., М., 1977.
2. Einstein A., Ann. der Physik **22**, 180 (1907).
3. Klein M. J., Physics today, Jan. 1965, p. 38.
4. Van Hove L., Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).
5. Rosenstock H. P., Phys. Rev. **97**, 290 (1955).
6. Phillips J. C., Phys. Rev. **104**, 1263 (1956).
7. Walker C. B., Phys. Rev. **103**, 547 (1956).
8. Stedman R., Almqvist L., Nilsson G., Phys. Rev. **162**, 549 (1967).
9. Blackman M., Reports on Progr. Phys. **8**, 11 (1941).
10. Alers G. A., Neighbours J. R., Rev. Mod. Phys. **31**, 675 (1959).
11. American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., N. Y., 1965.
12. Shireen N. S., Phys. Rev. Letters, **11**, 3 (1963).
13. Rollins F. R., Jr., Taylor L. H., Todd P. H., Jr., Phys. Rev. **136**, A597 (1964).
14. Киттель Ч., Найт У., Рудерман М., Берклеевский курс физики, том I, Механика, перевод с англ., М., 1971.
15. Peterson O. G., Batchelder D. N., Simmons R. O., Phys. Rev. **150**, 703 (1966).
16. Pearson W. B., A handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys, London, 1958.
17. Andres K., Phys. kondens. Materie **2**, 294 (1964).
18. Debye P., Zustandsgleichung und Quantenhypothese mit einem Anhang über Wärmeleitung. «Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität» (M. Plank et al., Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen, VI), Leipzig, 1914, S. 19—60.

19. Peierls R., Ann. der Physik **3**, 1055 (1929).
20. Herring C., Phys. Rev. **95**, 954 (1954).
21. Callaway J., Phys. Rev. **113**, 1046 (1959).
22. Nettleton R. E., Phys. Rev. **132**, 2032 (1963).
23. Holland M. G., Phys. Rev. **132**, 2461 (1963).
24. Erdős P., Phys. Rev. **138**, A1200 (1965).
25. Пайерлс Р., Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1956, гл. 2.
26. de Haas W. J., Biermasz T., Physica **2**, 673 (1935); **4**, 752 (1937); **5**, 47, 320, 619 (1938).
27. Jackson H. E., Walker C. T., McNelly T. F., Phys. Rev. Letters **25**, 26 (1970).
28. Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1967.
29. Berman R., Proc. Roy. Soc. (London) **A208**, 90 (1951).
30. Casimir H. B. G., Physica **5**, 495 (1938).
31. Mackinson R. E. B., Proc. Cambridge Phil. Soc. **34**, 474 (1938).
32. Займан Дж., Электроны и фононы, перевод с англ., М., 1962, гл. 8.
33. Geballe T. H., Hull G. W., Phys. Rev. **110**, 773 (1958).
34. Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).
35. Warren B. E., J. Appl. Phys. **8**, 645 (1937); **13**, 602 (1942).
36. Condon E. U., Am. J. Phys. **22**, 43, 132, 224, 310 (1954) (цикл статей «Physics of the glassy state»).
37. Berman R., Phys. Rev. **76**, 315 (1949).
38. Berman R., MacDonald D. K. C., Proc. Roy. Soc. (London) **A211**, 122 (1952).
39. Boughton R. I., Yaqub M., Phys. Rev. Letters **20**, 108 (1968).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 6

- Марадудин А. А., Монтролл Э., Вейсс Дж., Динамика кристаллической решетки в гармоническом приближении, перевод с англ., М., 1965.
 Лейбфрид Г., Людвиг В., Теория ангармонических эффектов в кристаллах, перевод с англ., М., 1963.

Теплопроводность:

- Займан Дж., Электроны и фононы, перевод с англ., 1962, гл. 8.
 Klemens P. G., Thermal conductivity and lattice vibration modes. Solid state physics, vol. 7, N. Y., 1958, pp. 1—98; Handbuch der Physik, 2 Aufl., Bd. 14, Berlin, 1956, S. 198.
 Mendelsohn K., Rosenberg H. M., Thermal conductivity of metals at low temperatures. Solid state physics, vol. 12, N. Y., 1961, pp. 223—274.
 Rosenberg H. M., Low temperature solid state physics, Oxford, 1963, ch. 3.

К ГЛАВЕ 7

1. Киттель Ч., Статистическая термодинамика, перевод с англ., М., 1977.
2. Lien W. H., Phillips N. E., Phys. Rev. **133**, A1370 (1964).
3. Allen P. B., Cohen M. L., Falicov L. M., Kasowski R. V., Phys. Rev. Letters **21**, 1794 (1968).
4. Ландау Л. Д., ЖЭТФ **11**, 581 (1941); **30**, 1058 (1956); **32**, 59 (1957).
5. Пайерлс Р., Нозерь Ф., Теория квантовых жидкостей, перевод с англ., М., 1967.
6. Rice T. M., Phys. Rev. **175**, 858 (1968); Ann. of Physics **31**, 100 (!965).
7. MacDonald D. K. C., Mendelsohn K., Proc. Roy. Soc. (London) **A202**, 103 (1950).
8. Bardeen J., J. Appl. Phys. **11**, 88 (1940).
9. Meaden G. T., Electrical resistance of metals, N. Y., 1965.
10. Hasegawa A., J. Phys. Soc. Japan **19**, 504 (1964).
11. Berman R., MacDonald D. K. C., Proc. Roy. Soc. (London) **A211**, 122 (1952).

12. Rosenberg H. M., Phil. Trans. Roy. Soc. (London) **A247**, 441—497 (1955).
13. Powell R. L., Blanpied W. A., Thermal conductivities of metals and alloys at low temperatures, National Bureau of Standards, Circular 556.
14. Wilks J., Properties of liquid and solid helium, London, 1967.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 7

Rosenberg H. M., Low temperature solid state physics, Oxford, 1963, chaps. 4 and 5.

Займан Дж., Электроны и фононы, перевод с англ., М., 1962.

Langenberg D. N., Resource letter OEPM-1 on the ordinary electronic properties of metals. Am. J. Phys. **36**, 777 (1968). Здесь имеется великолепная библиография по кинетическим явлениям, аномальному скрин-эффекту, азбель-канеровскому циклотронному резонансу, магнитоплазменным волнам, размерным эффектам, электронно-спиновому резонансу, оптическим спектрам и фотоэмиссии, квантовым осцилляциям, магнитному пробою, ультразвуковым явлениям и эффекту Конга.

См. также [9] и статью: Meaden G. T., Conduction electron scattering and the resistance of the magnetic elements. Contemp. Phys. **12**, 313 (1971).

К ГЛАВЕ 8

1. Wood R. W., Phys. Rev. **44**, 353 (1933).
2. Wood R. W., Lukens C., Phys. Rev. **54**, 332 (1938).
3. Ives H. E., Briggs H. B., J. Opt. Soc. Am. **26**, 238 (1936).
- 3a. Ives H. E., Briggs H. B., J. Opt. Soc. Am. **27**, 181 (1937).
4. Givens M. P., Solid state physics, vol. 6, N. Y., 1958, p. 313.
5. Zener C., Nature **132**, 968 (1933).
6. Пайнс Д., Элементарные возбуждения в твердых телах, перевод с англ., М., 1965.
7. Raether H., Ergebni. d. exakt. Naturwiss., Bd. 38, Berlin, 1965, S. 84.
8. Powell C. J., Swan J. B., Phys. Rev. **115**, 869 (1959).
9. Powell C. J., Swan J. B., Phys. Rev. **116**, 81 (1959).
10. Philipp H. R., Ehrenreich H., Phys. Rev. **129**, 1550 (1963).
11. Kunz C., Physics Letters **15**, 312 (1965).
12. Swan J. B., Phys. Rev. **135**, A1467 (1964).
13. Robins J. L., Best F. E., Proc. Phys. Soc. (London) **79**, 110 (1962).
14. Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1967, гл. 6.
15. Morel P., Nozières P., Phys. Rev. **126**, 1909 (1962).
16. Garland J. C., Bowers R., Phys. Rev. Letters **21**, 1007 (1968).
17. Fawcett E., Advances in Physics **13**, 139 (1964).
18. Landolt-Börnstein, Physikalische-chemische Tabellen, Bd. II. 6, Berlin, 1959, S. 161.
19. Goodman J. M., Phys. Rev. **171**, 641 (1968).
20. Bennett H. E., Silver M., Ashley E. J., J. Opt. Soc. Am. **53**, 1089 (1963).
21. Ritchie R. H., Phys. Rev. **106**, 874 (1957).
22. Stern E. A., Ferrell R. A., Phys. Rev. **120**, 130 (1960).
23. Kreibig V., Zacharias P., Z. Phys. **231**, 128 (1970).
24. Kunz C., Z. Phys. **196**, 311 (1966).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 8

Pines D., Electron interaction in metals, Solid state physics, vol. 1, N. Y., 1955, p. 367.

Raether H., Solid state excitations by electrons; plasma oscillations and single electron transitions. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften (Springer tracts in modern Physics), Bd. 38, Berlin, 1965, S. 84.

Givens M. P., Optical properties of metals. Solid state physics, vol. 6, N. Y., 1958, p. 313.

Stern F., Elementary theory of the optical properties of metals. Solid state physics, vol. 15, N. Y., 1963, p. 300.

Smith A. C., Janak J. F., Adler R. B., Electronic conduction in solids, N. Y., 1967.

Kaner E. A., Skobov V. G., Electromagnetic waves in metals in a magnetic field. Adv. in Physics **17**, 605 (1968).

Stewart A. T., Positron annihilation in metals, in «Positron annihilation», eds. A. T. Stewart and L. O. Roellig, N. Y., 1966.

История электронной теории:

Lorentz H. A., Collected papers, vol. 8, Hague, 1935. Хороший обзор исторического развития доквантовой теории металлов.

Drude P., Zur Electronentheorie der Metalle. Ann. der Physik **1**, 566 (1900); **3**, 369 (1900). Две основополагающие работы по электронной теории процессов переноса в металлах; первая работа содержит созданный впервые вывод закона Видемана — Франца.

Campbell L. L., Galvanomagnetic and thermomagnetic effects, London, 1923. Дан обзор ранней истории эффекта Холла.

К ГЛАВЕ 9

1. *Mackintosh A. R.*, Fermi surface of metals. Scientific American, July 1963.
2. Займан Дж., Электроны в металлах (введение в теорию поверхностей Ферми), перевод с англ., УФН **78**, 291, 679 (1962); **79**, 319 (1963); **80**, 505, 665 (1963).
3. Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1967.
4. *Bethe H.*, Ann. der Physik **87**, 55 (1928).
5. Займан Дж., Принципы теории твердого тела, 2-е изд., перевод с англ., М., 1974.
6. *Parker G. H., Mead C. A.*, Energy-momentum relationship in InAs. Phys. Rev. Letters **21**, 605 (1968).
7. *Kurtin S., McGill T. C., Mead C. A.*, Phys. Rev. **25**, 756 (1970).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 9

Mott N. F., Jones H., Theory of the properties of metals and alloys, Oxford, 1936.

См. также [5] и литературу по зонной теории к гл. 10.

К ГЛАВЕ 10

1. Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1967, гл. 12.
2. *Kroemer H.*, Phys. Rev. **109**, 1856 (1955).
3. *Kittel Ch.*, Proc. Nat. Acad. Sci. **45**, 744 (1959).
4. *Slater J. C.*, Rev. Mod. Phys. **6**, 209 (1934).
5. *Wigner E., Seitz F.*, Phys. Rev. **34**, 804 (1933).
6. *Overhauser A. W.*, Phys. Rev. **156**, 844 (1967).
7. *Phillips J. C., Kleinman L.*, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
8. *Antončík E.*, J. Phys. Chem. Solids **10**, 314 (1959).
9. *Austin B. J., Heine V., Sham L. J.*, Phys. Rev. **127**, 276 (1962).
10. *Cohen M. L., Heine V.*, Solid state physics, vol. 24, N. Y., 1970, p. 37.
11. *Hellmann H.*, Acta Physicochimica URSS **1**, 913 (1935).
12. *Hellmann H., Kassatotschkin W.*, J. Chem. Phys. **4**, 324 (1936).
13. *Pippard A. B.*, Dynamics of conduction electrons, N. Y., 1965.
14. *Harrison W. A., Webb M. B., eds.*, The Fermi surface, N. Y., 1960.
15. *Kip A. F., Langenberg D. N., Moore T. W.*, Phys. Rev. **124**, 359 (1961).
16. *Goy P., Weisbuch G.*, Phys. kondens. Materie **9**, 200 (1969).
17. *Grimes C. C., Kip A. F.*, Phys. Rev. **132**, 1991 (1963).

18. Shoenberg D., Proc. Phys. Soc. (London) **79**, 1—9 (1962).
19. Mackintosh A. R., Fermi surface of metals. Scientific American, July 1963.
20. Harrison W. A., Phys. Rev. **118**, 1182 (1960).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 10

Solid state physics, vol. 24, N. Y., 1970. Здесь три отличные статьи по псевдо-потенциалам: Heine V., «The pseudopotential concept»; Cohen M. L., Heine V., «Fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application»; Heine V., Weaire D., «Pseudopotential theory of cohesion and structure».

Займан Дж., Принципы теории твердого тела, 2-е изд., перевод с англ., М., 1974.

Anderson P. W., Concepts in solids, N. Y., 1963.

Харрисон У., Теория твердого тела, перевод с англ., М., 1972.

March N. H., Liquid metals, London, 1968.

Ziman J., ed., Electrons, vol. I, Physics of metals, Cambridge, 1969.

Duke C. B., Tunneling in solids, N. Y., 1969.

Cochran J. F., Haering R. R., eds., Electrons in metals, N. Y., 1968.

См. также [13] (геометрическое описание явлений на поверхности Ферми) и [14].

Классические курсы:

Mott N. F., Jones H., Theory of the properties of metals and alloys, Oxford, 1936.

Пайерлс Р., Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1956.

Зейтц Ф., Современная теория твердого тела, перевод с англ., М., 1948.

Wannier G. H., Elements of solid state theory, Cambridge, 1959.

Wilson A. H., Theory of metals, 2nd ed., Cambridge, 1959. (Имеется перевод 1-го издания: Вильсон А., Квантовая теория металлов, перевод с англ., М., 1941.)

К ГЛАВЕ 11

1. Wilson A. H., Proc. Roy. Soc. (London) **A133**, 458 (1933).
2. Morin F. J., Maita J. P., Phys. Rev. **96**, 28 (1954).
3. Long D., Energy bands in semiconductors, N. Y., 1968.
4. American Institute of Physics Handbook, 3rd ed., N. Y., 1965.
5. Groves S., Paul W., Phys. Rev. Letters **11**, 194 (1963).
6. Киттель Ч., Статистическая термодинамика, перевод с англ., М., 1977.
7. Kittel C., Amer. J. Phys. **35**, 483 (1967).
8. Ahrenkiel R. K., Brown F. C., Phys. Rev. **136**, A223 (1964).
9. Luttinger J. M., Kohn W., Phys. Rev. **98**, 915 (1955).
10. Lampert M., Phys. Rev. **97**, 352 (1955).
11. Kittel C., Mitchell A. H., Phys. Rev. **96**, 1488 (1954).
12. Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел., перевод с англ., М., 1967.
13. Lipari N. O., Baldereschi A., Phys. Rev. Letters **25**, 1660 (1970).
14. Conwell E. M., Proc. I. R. E., **40**, 1327 (1952).
15. Debye P. P., Conwell E. M., Phys. Rev. **93**, 693 (1954).
16. Cardona M., Modulation spectroscopy. Solid state physics, Suppl. vol. 11, N. Y., 1969.
17. Levinger B. W., Frankel D. R., J. Phys. Chem. Solids **20**, 281 (1961).
18. Dresselhaus G., Kip A., Kittel C., Phys. Rev. **100**, 618 (1955).
19. Kuper C. G., Whitfield G. D., eds., Polarons and excitons, N. Y., 1963.
20. Austen I. G., Mott N. F., Adv. in Physics **18**, 41 (1969).
21. Hodby J. W., Borders J. A., Brown F. C., Foner S., Phys. Rev. Letters **19**, 952 (1967).
22. Langreth D. C., Phys. Rev. **159**, 717 (1967).
23. Holstein T., Ann. of Physics **8**, 343 (1959).
24. Appel J., Solid state physics, vol. 21, N. Y., 1968, p. 193.

25. Cohen M. H., Falicov L. M., Golin S., IBM J. Res. Develop. **8**, 215 (1964).
26. Priestley M. G., Windmiller L. R., Ketterson J. B., Eckstein Y., Phys. Rev. **154**, 671 (1967).
27. Windmiller L. R., Phys. Rev. **149**, 472 (1966).
28. Bhargava R. N., Phys. Rev. **156**, 785 (1967).
29. McClure J. W., Phys. Rev. **108**, 612 (1957).
30. Sussman J. A., Phys. kondensierte Materie **2**, 146 (1964).
31. Eigen M., De Maeyer L., Proc. Roy. Soc. (London) **247A**, 565 (1958).
32. Owens B. B., Argue G. R., Science **157**, 308 (1967).
33. Geller S., Science **157**, 310 (1967).
34. Mott N. F., Adv. Phys. **16**, 49 (1967); Phil. Mag. **17**, 1259 (1968).
35. Cohen M. H., Fritzsch H., Ovschinsky S. R., Phys. Rev. Letters **22**, 1065 (1969).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. II

- Спrouл P.**, Современная физика, изд. 2-е, перевод с англ., М., 1974. Содержит хорошее элементарное описание полупроводниковых приборов.
- Mott J. L.**, Physics of semiconductors, N. Y., 1964. Изложена физика полупроводниковых приборов.
- Wang S.**, Solid state electronics, N. Y., 1966. Хорошее введение в физику приборов.
- Adler R. B., Smith A. C., Longini R. L.**, Introduction to semiconductor physics, N. Y., 1964.
- Смит Р.**, Полупроводники, перевод с англ. М., 1962.
- Smith R. A., ed.**, Semiconductors (Italian Physical Society Course 22), N. Y., 1963.
- Sélected constants related to semiconductors (Constantes selectionées 12), London, 1961.
- Гутман Ф., Лайонс Л. Е.**, Органические полупроводники, перевод с англ., М., 1970.
- Long D.**, Energy bands in semiconductors, N. Y., 1968.
- Putley E. H.**, Hall effect and related phenomena, London, 1960.
- Owen A. E.**, Semiconducting glasses. Contemp. Physics **11**, 227, 257 (1970).
- Gibson A. F., Aigrain P., Burgess R. E., eds.**, Progress in semiconductors, London. Серия сборников, выходящих с 1956 г.
- Willardson R. K., Beer A. C., eds.**, Semiconductors and semimetals, N. Y. Серия сборников, выходящих с 1966 г.
- Отлично подобранный библиография по теме этой главы имеется в статье:
Handler P., Am. J. Phys. **32**, 329 (1964).

К ГЛАВЕ 12

1. Kamerlingh Onnes H., Akad. van Wetenschappen (Amsterdam) **14**, 113, 818 (1911).
2. Gorter C. J., Rev. Mod. Phys. **36**, 1 (1964).
3. File J., Mills R. G., Phys. Rev. Letters **10**, 93 (1963).
4. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R., Phys. Rev. **106**, 162 (1957); **108**, 1175 (1957). (Имеется перевод в сб. «Теория сверхпроводимости», ИЛ, 1960.)
5. Cohen M. L., Phys. Rev. **134**, 511 (1964); Rev. Mod. Phys. **36**, 240 (1964).
6. Schooley J. F. et al., Phys. Rev. Letters **14**, 305 (1965).
7. Matthias B. T., Geballe T. H., Compton V. B., Rev. Mod. Phys. **35**, 1–22 (1963).
8. Carbotte J. P., Dynes R. C., Phys. Rev. **172**, 476 (1968).
9. Wittig J., Phys. Rev. Letters **24**, 812 (1970).
10. Suhl H., Matthias B. T., Phys. Rev. Letters **2**, 5 (1959).

11. Meissner W., Ochsenfeld R., *Naturwiss.* **21**, 787 (1933).
12. Pippard A. B., *Dynamics of conduction electrons*, N. Y., 1965.
13. Berlincourt T. G., Hake R. R., *Phys. Rev.* **131**, 140 (1963).
14. Shapira Y., Neuringer L. J., *Phys. Rev.* **140**, A1638 (1965).
15. Foner S., McNiff E. J., Jr., Matthias B. T., Geballe T. H., Willens R. H., Corenzwit E., *Physics Letters* **31A**, 349 (1970).
16. Phillips N. E., *Phys. Rev.* **134**, 385 (1964).
17. Douglass D. H., Jr., Falicov L. M., *Progress in low temperature physics*, vol. 4, N. Y., 1964, pp. 97—193. (Имеется перевод в сб. «Сверхпроводимость», М., 1967.)
18. Richards P. L., Tinkham M., *Phys. Rev.* **119**, 575 (1960).
19. Biondi M. A., Garfunkel M. P., *Phys. Rev. Letters*, **2**, 143 (1959).
20. Maxwell E., *Phys. Rev.* **78**, 477 (1950).
21. Reynolds C. A., Serin B., Wright W. H., Nesbitt L. V., *Phys. Rev.* **78**, 487 (1950).
22. Reynolds C. A., Serin B., Nesbitt L. B., *Phys. Rev.* **84**, 691 (1951).
23. Garland J. W., Jr., *Phys. Rev. Letters* **11**, 114 (1963).
24. McMillan W. L., *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
25. Van Laer P. H., Keesom W. H., *Physica* **5**, 993 (1938).
26. Gorter C., Casimir H. B. G., *Physica* **1**, 306 (1934).
27. Киртэль Ч., Статистическая термодинамика, перевод с англ., М., 1977.
28. Clogston A. M., *Phys. Rev. Letters* **9**, 266 (1962).
29. Chandrasekhar B., *Appl. Phys. Letters* **1**, 7 (1962).
30. London F., London H., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A149**, 72 (1935); *Physica* **2**, 341 (1935).
31. Lock J. M., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A208**, 391 (1951).
32. Киртэль Ч., Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1967.
33. Deaver H. S., Fairbank W. M., *Phys. Rev. Letters* **7**, 43 (1961).
34. Doll R., Näbauer M., *Phys. Rev. Letters* **7**, 51 (1961).
35. Rickayzen G., *Theory of superconductivity*, N. Y., 1965.
36. Hansen E. B., «Infinite conductivity of ordinary and gapless superconductors», *Physica* **39**, 271 (1968).
37. Maki K., Gapless superconductivity, in «Superconductivity» (R. D. Parks, ed.), N. Y., 1969, p. 1035.
38. Giaever I., Megerle K., *Phys. Rev.* **122**, 1101 (1961).
39. Bardeen J., *Phys. Rev. Letters* **6**, 57 (1961).
40. Giaever I., *Phys. Rev. Letters* **5**, 147, 464 (1960).
41. Севастьянов Б. К., *ЖЭТФ* **40**, 52 (1961).
42. Абрикосов А. А., *ЖЭТФ* **32**, 1442 (1957).
43. Kleiner W. H., Roth L. M., Autler S. H., *Phys. Rev.* **133**, A1226 (1964).
44. Cribier D. et al., *Proceedings International Conference on Magnetism*, Institute of Physics, London, 1965, p. 285.
45. Träuble H., Essmann U., *J. Appl. Phys.* **39**, 4052 (1968).
46. Jahrbuch Akad. Wiss. Göttingen, 1967, S. 48.
47. Kim Y. B., *Physics Today*, September 1964, pp. 21—30.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 12

- Lynton E. A., *Superconductivity*, 3rd ed., Methuen, 1969. (Имеется перевод 1-го издания: Линтон Э. А., Сверхпроводимость, М., 1964.) Великолепное краткое введение.
- Parks R. D., ed., *Superconductivity*, N. Y., 1969. Полезный обзор оригинальных работ.
- Rickayzen G., *Theory of superconductivity*, N. Y., 1965. Прекрасное введение в теорию.
- Tinkham M., *Superconductivity*, in *de Witt et al., ed.*, *Low temperature physics*, N. Y., 1962.
- Шриффер Дж., Теория сверхпроводимости, перевод с англ., М., 1970.
- Shoenberg D., *Superconductivity*, 2nd ed., Cambridge, 1960. (Имеется перевод 1-го издания: Шенберг Д., Сверхпроводимость, М., 1955.)

Roberts B. W., Superconducting materials. Progress in cryogenics **4**, 161 (1964);

Nat. Bur. Standards Tech. Note 408 (1966). Таблицы свойств.

Blatt J. M., Theory of superconductivity, N. Y., 1964.

Nozières P., Superfluidity in Bose and Fermi fluids, in *D. F. Brewer, ed.*, Quantum fluids, Amsterdam, 1966. Особенno хорошее обсуждение эффекта Мейснера.

Wallace P. R., ed., Supereconductivity (2 volumes), N. Y., 1969.

Kuper C. G., Introduction to the theory of superconductivity, Oxford, 1968.

Сверхпроводимость II рода:

Сан Жам Д., Сарма Дж., Томас Э., Сверхпроводимость второго рода, перевод с англ., М., 1970.

Де Жен П., Сверхпроводимость металлов и сплавов, перевод с англ., М., 1968.

Приборы:

Newhouse V. L., Applied superconductivity, N. Y., 1964.

Chester P. F., Superconducting magnets. Reports on Prog. Phys. **30**, pt. II, 561—614 (1967).

История:

Mendelssohn K., Quest for absolute zero, N. Y., 1966.

London F., Superfluids, vol. I, N. Y., 1950.

К ГЛАВЕ 13

1. *Van Vleck J. H.*, Theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford, 1932.
2. *Парселя Э.*, Электричество и магнетизм, перевод с англ., М., 1971.
3. *Becker R.*, Electromagnetic fields and interactions, Blaisdell, 1964, pp. 102—107.
4. *Osborn J. A.*, Phys. Rev. **67**, 351 (1945).
5. *Stoner E. C.*, Phil. Mag. **36**, 803 (1945).
6. *Mueller H.*, Phys. Rev. **47**, 947 (1935); **50**, 547 (1936).
7. *McKeehan L. W.*, Phys. Rev. **43**, 1022, 1025 (1933).
8. *Tessman J., Kahn A., Shockley W.*, Phys. Rev. **92**, 890 (1953).
9. *Kartheuser E., Deltour J.*, Physics Letters **19**, 548 (1965).
10. *Pauling L.*, Proc. Roy. Soc. (London) **A114**, 181 (1927).
11. *Pirenne J., Kartheuser E.*, Physica **20**, 2005 (1964).
12. *Sanger R.*, Phys. Z. **27**, 556 (1926).
13. *Jahnke — Emde — Lösch*, Tables of higher functions, 6th ed., N. Y., 1960, table 51.
14. *Smyth C. P., Hitchcock J.*, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1084 (1934).
15. *Smyth C. P., Hitchcock J.*, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4631 (1932).
16. *Дебай П.*, Полярные молекулы, перевод с англ., М., 1935.
17. *Van Vleck J. H., Weisskopf V. F.*, Rev. Mod. Phys. **17**, 227 (1945).
18. *Breckenridge R. G.*, in «*Impurities in nearly perfect crystals*», eds. W. Shockley et al., N. Y., 1952.
19. *Volger J.*, Progress in Semiconductors, vol. 4, N. Y., 1959, p. 207.
20. *van Houten S., Bosman A. J.*, Proc. 1963 Buhl Int. Conf. Transition Metal Compounds, pp. 123—136.
21. *Shepherd I., Feher G.*, Phys. Rev. Letters **15**, 194 (1965).
22. *Киттель Ч.*, Элементарная статистическая физика, перевод с англ., М., 1960.
23. *Wagner K. W.*, Arch. Elektrotech. **2**, 371 (1941).
24. *Allgaier R. S., Scanlon W. W.*, Phys. Rev. **111**, 1029 (1958).
25. *Cochran W.*, Phys. Letters **13**, 193 (1964).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 13

Фрелих Г., Теория диэлектриков, перевод с англ., М., 1960.

Smyth C. P., Dielectric behavior and structure, N. Y., 1955.

- Хиппель А., Диэлектрики и волны, перевод с англ., М., 1960.
von Hippel A. R., ed., Dielectric materials and applications, N. Y., 1954.
 Браун У., Диэлектрики, перевод с англ., М., 1961.
Daniel V., Dielectric relaxation, N. Y., 1967.
 Progress in dielectrics, ed. by J. B. Birks (серия сборников, издаваемых Chemical Rubber Co.).
 См. также [1].

К ГЛАВЕ 14

1. Busch G., Scherrer P., *Naturwiss.* **23**, 737 (1935).
2. Mayer R. J., Bjorkstam J. L., *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 619 (1962).
3. Иона Ф., Ширане Д., Сегнетоэлектрические кристаллы, перевод с англ., М., 1965.
4. Nakamura E., Mitsui T., Furuichi J., *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 1477 (1963).
5. Sawyer C. B., Tower C. H., *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
6. Pirenne J., *Physica* **15**, 1019 (1949).
7. Slater J. C., *J. Chem. Phys.* **9**, 16 (1941).
8. Nagamiya T., *Progr. Theor. Phys.* **7**, 275 (1952).
9. Silsbee H. B., Uehling E. A., Schmidt V. H., *Phys. Rev.* **133**, A165 (1964).
10. Frazer B. C., Pepinsky R., *Acta Cryst.* **6**, 273 (1953).
11. Pease R. S., Bacon G. E., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A220**, 397 (1953); **A236**, 359 (1955).
12. Pawley G. S., Cochran W., Cowley R. A., Dolling G., *Phys. Rev. Letters* **17**, 753 (1966).
13. Merz W. J., *Phys. Rev.* **76**, 1221 (1949).
14. Shirane G., Danner H., Pepinsky R., *Phys. Rev.* **105**, 856 (1957).
15. Anderson P. W., Moscow dielectric conference, 1960.
16. Cochran W., *Adv. in Physics* **9**, 387 (1960).
17. Гинзбург В. Л., *Sov. Phys. Solid State* **2**, 1824 (1960).
18. Slater J. C., *Phys. Rev.* **78**, 748 (1950).
19. Rupprecht G., Bell R. O., *Phys. Rev.* **135**, A748 (1964).
20. Slater J. C., *Introduction to chemical physics*, N. Y., 1939.
21. Ландау Л. Д., Лишиц Е. М., *Статистическая физика*, М., 1964.
22. Киттель Ч., *Статистическая термодинамика*, М., 1977.
23. Proceedings of the Second International Conference on Ferroelectricity, Kyoto, 1969, *J. Phys. Soc. Japan* **28**, Suppl. (1970).
24. Gonzalo J. A., *Phys. Rev.* **144**, 662 (1966).
25. Craig P. P., *Physics Letters* **20**, 140 (1966).
26. Ballantyne J. M., *Phys. Rev.* **136**, A429 (1964).
27. Cowley R. A., *Phys. Rev.* **134**, A981 (1964).
28. Mitsui T., Westphal W. B., *Phys. Rev.* **124**, 1354 (1961).
29. Cowley R. A., *Phys. Rev. Letters* **9**, 159 (1962).
30. Perry C. H., Agrawal D. K., *Solid State Comm.* **8**, 225 (1970).
31. Sawaguchi F., *J. Phys. Soc. Japan* **8**, 615 (1953).
32. Holden A., Singer P., *Crystals and crystal growing*, N. Y., 1960.
33. Merz W. J., *Phys. Rev.* **95**, 690 (1954).
34. Landauer R., *J. Appl. Phys.* **28**, 227 (1957).
35. Miller R. C., Savage A., *Phys. Rev.* **115**, 1176 (1959).
36. Miller R. C., Weinreich G., *Phys. Rev.* **117**, 1460 (1960).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 14

- Барфут Дж., Введение в физику сегнетоэлектрических явлений, перевод с англ., М., 1970.
- Fatuzzo E., Merz W. J., *Ferroelectricity*, Amsterdam, 1967.
- Weller E. F., ed., *Ferroelectricity*, Amsterdam, 1967.
- «Ferroelectrics», IEEE Transaction on Electron Devices, vol. ED-16, № 6, June 1969.

- Devonshire A. F.*, Theory of ferroelectrics. Adv. in Physics **3**, 85—130 (1954).
 Мэзон Ю., Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультраакустике, перевод с англ., М., 1952.
Cochran W., Crystal stability and the theory of ferroelectricity. Adv. in Physics **9**, 387 (1960); **10**, 401—420 (1961).
Känzig V., Ferroelectrics and antiferroelectrics. Solid state physics, vol. 4, N. Y., 1957, pp. 1—197.
Fcrsbergh P. W., Piezoelectricity, electrostriction and ferroelectricity. Handbuch der Physik, Band 17, Berlin, 1956, S. 264—392.
 См. также [3, 23].

К ГЛАВЕ 15

1. *Van Vleck J. H.*, The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford, 1932, pp. 94—104.
2. Голдстейн Г., Классическая механика, перевод с англ., М., 1957.
3. *Van Vleck J. H.*, *Frank A.*, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. **15**, 539 (1929).
4. Борн М., Атомная физика, перевод с англ., М., 1965.
5. *Henry W. E.*, Phys. Rev. **88**, 559 (1952).
6. *Jackson L. C.*, *Kamerlingh Onnes H.*, Leiden Communications **168a**.
7. *Pipes P. B.*, *Fairbanks W. M.*, Phys. Rev. Letters **23**, 520 (1969).
8. *Pauling L.*, *Wilson E. B.*, Introduction to quantum mechanics, N. Y., 1935, pp. 239—246.
9. Лазарев Б., Шубников Л., Phys. Z. d. Sowjetunion **11**, 445 (1937).
10. *Evans D. F.*, Phil. Mag. **1**, 370 (1956).
11. *Debye P.*, Ann. der Physik **81**, 1154 (1926).
12. *Giauque W. F.*, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1864 (1927).
13. *Wheatley J. C.*, Amer. J. Phys. **36**, 181 (1968).
14. *Zemansky M. W.*, Heat and thermodynamics, 5th ed., N. Y., 1968.
15. *Kurti N. et al.*, Nature **178**, 450 (1956).
16. *Walstedt R. E. et al.*, Proc. Roy. Soc. (London), **A284**, 499 (1965).
17. *Kurti N.*, Cryogenics **1**, 2 (1960); Adv. in Cryogenic Engineering **8**, 1 (1963).
18. *Hobden M. V.*, *Kurti N.*, Phil. Mag. **4**, 1092 (1959).
19. *Pauli W.*, Z. Physik **41**, 81 (1927).
20. Ландау Л. Д., Z. Physik **64**, 629 (1930).
21. *Silverstein S. D.*, Phys. Rev. **130**, 1703 (1963).
22. *Schumacher R. T.*, *Vehso W. E.*, J. Phys. Chem. Solids **24**, 297 (1963).
23. *Phillips N. E.*, Phys. Rev. **134**, 385 (1964).
24. *Känzig W.*, *Hart H. R., Jr.*, *Roberts S.*, Phys. Rev. Letters **13**, 543 (1964).
25. *Sheperd I.*, *Fecher G.*, Phys. Rev. Letters **15**, 194 (1965).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 15

- Bates L. F.*, Modern magnetism, 4th ed., Cambridge, 1961.
 Селюнд П., Магнетохимия, 2-е изд., перевод с англ., М., 1958.
Orgel L., Introduction to transition metal chemistry, 2nd ed., N. Y., 1966.
Casimir H. B. G., Magnetism and very low temperatures, Cambridge, 1940.
 Классический труд.
Kurti N., Nuovo Cimento (Supplement) **6**, 1101—1139 (1957).
de Klerk D., Adiabatic demagnetisation. Handbuch der Physik, Bd. 15, Berlin, 1956, S. 38—209. В этой работе имеются подробные данные об энтропии многих парамагнитных солей.
Little W. A., Magnetic cooling. Progress in cryogenics **4**, 101 (1964).
Weinstock H., Thermodynamics and statistical aspects of magnetic cooling. Amer. J. Physics **36**, 36 (1968). Элементарный обзор.
White G. K., Experimental techniques in low temperature physics, 2nd ed., Oxford, 1968. [Имеется перевод 1-го издания: Уайт Г. К., Экспериментальная техника в физике низких температур (справочное руководство), М., 1961.]

- Sanford R. L., Cooter I. L.*, Basic magnetic quantities and the measurement of the magnetic properties of materials, NBS Monograph 47 (1962).
- Уайт Дж., Квантовая теория магнетизма, перевод с англ., М., 1972.
- Knoepfel H.*, Pulsed high magnetic fields, Amsterdam, 1970.
- Abragam A., Bleaney B.*, Electron paramagnetic resonance of transition ions, London, 1970.
- См. также [1].

К ГЛАВЕ 16

1. *Domb C.*, Magnetism (eds. G. T. Rado and H. Suhl), vol. 2A, N. Y., 1965.
2. *Kedzie R. W., Lyons D. H.*, Phys. Rev. Letters 15, 632 (1965).
3. *Van Vleck J. H.*, Rev. Mod. Phys. 17, 27 (1945).
4. *Anderson P. W.*, Magnetism (eds. G. T. Rado and H. Suhl), vol. I, N. Y., 1963, p. 25.
5. *Herring C.*, Magnetism (eds. G. T. Rado and H. Suhl), vol. IV, N. Y., 1966.
6. *Kouvel J. S., Fischer M. E.*, Phys. Rev. 136, A1626 (1964).
7. *Rushbrooke G. S., Wood P. J.*, Molecular Phys. 1, 257 (1958).
8. *Weiss P., Forrer R.*, Ann. de phys. 5, 153 (1926).
9. American Institute of Physics Handbook, 2nd ed., Sec. 5g, N. Y., 1963.
10. Landolt-Börnstein Physikalische-chemische Tabellen, Bd. 2, Teil 9, 6 Aufl., Berlin, 1962.
11. *Argyel B. E., Charap S., Pugh E. W.*, Phys. Rev. 132, 2051 (1963).
12. *Stoner E. C.*, Repts. Progr. Phys. 11, 43 (1948); Proc. Roy. Soc. (London) A165, 372 (1938).
13. *Herring C., Kittel C.*, Phys. Rev. 81, 869 (1951).
14. *Mattus Э.*, Теория магнетизма, перевод с англ., М., 1967.
15. *Argyres P., Kittel C.*, Acta Met. 1, 241 (1953).
16. *McGuire T. R., Shafer M. W.*, J. Appl. Phys. 35, 984 (1964).
17. *Davis H. L., Narath A.*, Phys. Rev. 134, A433 (1964).
18. *Киттель Ч.*, Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1967.
19. *Bloch F.*, Z. Phys. 61, 206 (1931).
20. *Bloch M.*, Phys. Rev. Letters 9, 286 (1962); J. Appl. Phys. 34, 1151 (1963).
21. *Shull C. G., Wollan E. O., Koehler W. C.*, Phys. Rev. 84, 912 (1951).
22. *Collins M. F., Forsyth J. B.*, Phil. Mag. 8, 401 (1963).
23. *Sinclair R. N., Brockhouse B. N.*, Phys. Rev. 120, 1638 (1960).
24. *Néel L.*, Ann. de phys. 3, 137 (1948).
25. *Geller S. et al.*, Phys. Rev. 131, 1080 (1963).
26. *Néel L., Pauthenet R., Dreyfus B.*, Progress in low temperature physics, vol. 4, Amsterdam, 1964, pp. 344—383.
- 26a. *Geller S. et al.*, Phys. Rev. 137, 1034 (1965).
27. *Nagamiya T., Yosida K., Kubo R.*, Adv. in Physics 4, 1—112 (1955).
28. *Shull C. G., Strauser W. A., Wollan E. O.*, Phys. Rev. 83, 333 (1951).
29. *Anderson P. W.*, Phys. Rev. 79, 350, 705 (1950).
30. *Luttinger J. M.*, Phys. Rev. 81, 1015 (1951).
31. *Keffer F., Kaplan H., Yafet Y.*, Amer. J. Phys. 21, 250 (1953).
32. *Windsor C. G., Stevenson R. W. H.*, Proc. Phys. Soc. (London) 87, 501 (1966).
33. *Kanamori J.*, Magnetism (eds. G. T. Rado and H. Suhl), vol. I, N. Y., 1963, p. 127.
34. *Ландау Л. Д., Лишинц Е. М.*, Phys. Z. d. Sowjetunion 8, 153 (1935).
35. *Kittel C., Galt J. K.*, Ferromagnetic domains. Solid state physics, vol. 3, N. Y., 1956, p. 437. (Имеется перевод первой части этого обзора в сб. «Физика ферромагнитных областей», М., 1951.)
36. *Néel L.*, Compt. Rend. 224, 1488 (1947).
37. *Kittel C.*, Phys. Rev. 70, 965 (1946).
38. *Luborsky F. E.*, Electro-Technology 70, № 1, p. 100; № 2, p. 94; № 3, p. 107 (1962).
39. *Brown W. F., Jr.*, Annals N. Y. Acad. Sci. 147, 461 (1969).

40. Becker J. J., J. Appl. Phys. **41**, 1055 (1970).
41. Henderson A. J. et al., Phys. Rev. **185**, 1218 (1969).
42. Shinozaki S., Phys. Rev. **122**, 388 (1961).
43. Eastman D. E., Phys. Rev. **148**, 530 (1966).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 16

- Rado G. T., Suhl H., eds., Magnetism, N. Y., 1963—1966. Несколько томов. Энциклопедический труд.
- Chikazumi S., Physics of magnetism, N. Y., 1964. Элементарное изложение ферромагнетизма.
- Morrish A. H., Physical principles of magnetism, N. Y., 1965.
- Бозорт Р., Ферромагнетизм, перевод с англ., М., 1956.
- Craik D. J., Tebble R. S., Ferromagnetism and ferromagnetic domains, Amsterdam, 1966.
- Смит Дж., Вейн Г., Ферриты, перевод с англ., М., 1962.
- Keffler F., Spin waves. Handbuch der Physik, Bd. 18/2, Berlin, 1966.
- Herpin A., Théorie du magnétisme, Paris, 1968.
- Goodenough J. B., Magnetism and chemical bond, N. Y., 1963.
- Лакс Б., Баттон К., Сверхвысокочастотные ферриты и ферримагнетики, перевод с англ., М., 1965.
- Kneller E., Ferromagnetismus, Berlin, 1962.
- Маттис Д., Теория магнетизма, перевод с англ., М., 1967.
- См. также [27, 35].

К ГЛАВЕ 17

1. Завойский Е. К., J. Phys. USSR **9**, 211, 245, 447 (1945).
2. Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V., Phys. Rev. **69**, 37 (1946).
3. Bloch F., Hansen W. W., Packard M., Phys. Rev. **69**, 127 (1946).
4. Varian Associates NMR Tables, 4th ed., N. Y., 1964.
5. Finn C. B. P., Orbach R., Wolf W. P., Proc. Phys. Soc. (London) **77**, 261 (1961).
6. Scott P. L., Jeffries C. D., Phys. Rev. **127**, 32 (1962).
7. Holcomb D. F., Norberg R. E., Phys. Rev. **98**, 1074 (1955).
8. Gutowsky H. S., McGarvey B. R., J. Chem. Phys. **20**, 1472 (1952).
9. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
10. Kip A. F., Kittel C., Levy R. A., Portis A. M., Phys. Rev. **91**, 1066 (1953).
11. Feher G., Phys. Rev. **105**, 1122 (1957).
12. Markham J. J., F-centers in alkali halides, N. Y., 1966.
13. Wolf H. C., Haussner K. H., Naturwissenschaften **46**, 646 (1959).
14. Fletcher R. C., Yager W. A., Pearson G. L., Merritt F. R., Phys. Rev. **95**, 844 (1954).
15. Feher G., Phys. Rev. **114**, 1219 (1959).
16. Kohn W., Solid state physics, vol. 5, N. Y., 1957, p. 257.
17. Drain L. E., Nuclear magnetic resonance in metals. Metallurgical Reviews, Review 119 (1967).
18. Сликтер Ч., Основы теории магнитного резонанса, перевод с англ., М., 1967.
19. Griffiths J. H. E., Nature **158**, 670 (1946).
20. Kittel C., Phys. Rev. **71**, 270 (1947); **73**, 155 (1948).
21. Kittel C., Phys. Rev. **110**, 1295 (1958).
22. Seavey M. H., Tannenwald P. E., Phys. Rev. Letters **1**, 108 (1958).
23. Pincus P., Phys. Rev. **118**, 658 (1960).
24. Okochi M., J. Phys. Soc. Japan **28**, 897 (1970).
25. Lykken G. I., Phys. Rev. Letters **19**, 1431 (1967).
26. Weber R., IEEE Transactions on Magnetics, MAG-4 : 1, March 1968.
27. Nagamiya T., Prog. Theor. Phys. **6**, 342 (1951).
28. Kittel C., Phys. Rev. **82**, 565 (1951).
29. Keffler F., Kittel C., Phys. Rev. **85**, 329 (1952).

30. Johnson F. M., Nethercot A. H., Jr., Phys. Rev. **104**, 847 (1956); **114**, 705 (1959).
31. Foner S., Phys. Rev. **107**, 683 (1957).
32. Richards P. L., J. Appl. Phys. **34**, 1237 (1963).
33. Van Vleck J. H., Phys. Rev. **74**, 1168 (1948).
34. Keffer F., Phys. Rev. **88**, 686 (1952).
35. Holden A. N., Kittel C., Yager W. A., Phys. Rev. **75**, 1443 (1949).
36. Holden A. N., Kittel C., Yager W. A., Phys. Rev. **77**, 147 (1950).
37. Foner S., Magnetism (ed. by G. Rado and H. Suhl), vol. I. N. Y., 1963.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 17

Основы магнитного резонанса:

Сликтер К., Основы теории магнитного резонанса с примерами из физики твердого тела, перевод с англ., М., 1967. Отличный вводный курс.

Pake G. E., Nuclear magnetic resonance. Solid state physics, vol. 2, N. Y., 1956, p. 1—56.

Пейк Дж., Парамагнитный резонанс, перевод с англ., М., 1965.

Маненков А. А., Orbach R. (eds.), Spin-lattice relaxation in ionic solids, N. Y., 1966. Сборник классических работ.

Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. Phys. Rev. **73**, 679—712 (1948).

Ядерный магнитный резонанс:

Абрагам А., Ядерный магнетизм, перевод с англ., М., 1963. Обстоятельная и четко написанная монография.

Das T. P., Hahn E. L., Nuclear quadrupole resonance spectroscopy, Solid state physics, Supplement 1, N. Y., 1958

Jaccarino V., Nuclear resonance in antiferromagnets, in «Magnetism» (ed. by G. T. Rado and H. Suhl), vol. II A, N. Y., 1965.

Portis A. M., Lindquist R. H., Nuclear resonance in ferromagnetic materials, in «Magnetism» (ed. by G. T. Rado and H. Suhl), vol. III A, N. Y., 1965.

Hahn E. L., Spin echoes. Physics today **6**, 4 (Nov. 1953).

Электронный резонанс:

Bleaney B., Stevens K. W. H., Paramagnetic resonance. Repts. Progr. Phys. **16**, 108 (1953).

Bowers K. D., Owen J., Paramagnetic resonance. II. Repts. Progr. Phys. **18**, 304 (1955).

Orton J. W., Paramagnetic resonance data. Repts. Progr. Phys. **22**, 204 (1959).

Лоу У., Парамагнитный резонанс в твердых телах, перевод с англ., М., 1962.

Альтшуллер С. А., Козырев Б. М., Электронный парамагнитный резонанс, М., 1972.

Standley K. J., Vaughan R. A., Electron spin relaxation in solids, London, 1969.

Ферро- и антиферромагнитный резонанс:

Sparks M., Ferromagnetic relaxation theory, N. Y., 1964.

Foner S., Antiferromagnetic and ferrimagnetic resonance, in «Magnetism» (ed. by G. T. Rado and H. Suhl), vol. I, N. Y., 1963, p. 384.

Haas C. W., Callen H. B., Ferromagnetic relaxation and resonance line widths, in «Magnetism» (ed. by G. T. Rado and H. Suhl), vol. I, N. Y., 1963, p. 450.

Damon R. W., Ferromagnetic resonance at high power, in «Magnetism» (ed. by G. T. Rado and H. Suhl), vol. I, N. Y., 1963, p. 552.

К ГЛАВЕ 18

1. Frenkel J., Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).
2. Frenkel J., Phys. Z. d. Sowjetunion **9**, 158 (1936).
3. Peierls R., Ann. der Physik **13**, 905 (1932).
4. Slater J. C., Shockley W., Phys. Rev. **50**, 705 (1936).
5. Wannier G. H., Phys. Rev. **52**, 191 (1937).

6. Heller W. R., Marcus A., Phys. Rev. **84**, 809 (1951).
7. Mott N. F., Trans. Faraday Soc. **34**, 500 (1938).
8. Dexter D. L., Heller W. R., Phys. Rev. **84**, 377 (1951).
9. Давыдов А. С., ЖЭТФ **18**, 210 (1948).
10. Bachrach R. Z., Brown F. C., Phys. Rev. Letters **21**, 685 (1968).
11. Mahanli S. D., Varma C. M., Phys. Rev. Letters **25**, 1115 (1970).
12. Sturge M. D., Phys. Rev. **127**, 768 (1962).
13. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Рейнов Н. М., Доклады АН СССР **92**, 265 (1953).
14. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Рейнов Н. М., Доклады АН СССР **97**, 57, 221 (1954).
15. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Рейнов Н. М., Доклады АН СССР **99**, 231, 527 (1954).
16. Nikitine S., Perny G., Sieskind M., Compt. rend. (Paris), **238**, 67 (1954).
17. Apfel J. H., Hadley L. N., Phys. Rev. **100**, 1689 (1955).
18. Самойлович А. Г., Корнблит Л. Л., Доклады АН СССР **100**, 43 (1955).
19. Nikitine S., Helv. Phys. Acta **28**, 307 (1955).
20. Baumeister P. W., Phys. Rev. **121**, 359 (1961).
21. Kuper C. G., Whitfield G. D., eds., Polarons and excitons, N. Y., 1963.
22. Thomas D. G., Hopfield J., Phys. Rev. **124**, 657 (1961).
23. Hilsch R., Pohl R. W., Z. Phys. **57**, 145 (1929).
24. Hilsch R., Pohl R. W., Z. Phys. **59**, 812 (1930).
25. Мотт H., Герни P., Электронные процессы в ионных кристаллах, перевод с англ., М., 1950.
26. Eby J. E., Teegarden K. J., Dutton D. B., Phys. Rev. **116**, 1099 (1959).
27. Apker L., Taft E., Phys. Rev. **79**, 964 (1950).
28. Apker L., Taft E., Phys. Rev. **81**, 698 (1951).
29. Apker L., Taft E., Phys. Rev. **82**, 814 (1951).
30. Phillips J. C., Phys. Rev. Letters **12**, 142 (1964).
31. Knox R. S., Inchauspé N., Phys. Rev. **116**, 1093 (1959).
32. Overhauser A. W., Phys. Rev. **101**, 1702 (1956).
33. Fox D., Schnepf O., J. Chem. Phys. **23**, 767 (1955).
34. Winston H., J. Chem. Phys. **19**, 156 (1951).
35. Kepler R. G., Caris J. C., Avakian P., Abramson E., Phys. Rev. Letters **10**, 400 (1963).
36. Avakian P., Merrifield R. E., Phys. Rev. Letters **13**, 541 (1964).
37. Chesnut D. B., Phillips W. D., J. Chem. Phys. **35**, 1002 (1961).
38. Chesnut D. B., J. Chem. Phys. **40**, 405 (1964).
39. Bloembergen N., Phys. Rev. **104**, 329 (1956).
40. Maiman T. H., Phys. Rev. Letters **4**, 564 (1960).
41. Maiman T. H., Phys. Rev. **123**, 1145 (1961).
42. Schawlow A. L., Townes C. H., Phys. Rev. **112**, 1940 (1958).
43. Hall R. N., Fenner G. E., Kingsley J. D., Soltys T. J., Carlson R. O., Phys. Rev. Letters **9**, 366 (1962).
44. Nathan M. I., Dumke W. P., Burns G., Dill F. H., Lasher G., Appl. Phys. Letters **1**, 62 (1962).
45. Quist T. M., Rediker R. H., Keyes R. J., Krag W. E., Lax B., McWhorter A. L., Zeigler H. J., Appl. Phys. Letters **1**, 91 (1962).
46. Rose A., Concepts in photoconductivity, N. Y., 1963.
47. Williams F. E., Advances in Electronics, vol. 5, N. Y., 1953, p. 137.
48. Seitz F., J. Chem. Phys. **6**, 150 (1938).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 18

- Knox R. S., Theory of excitons. Solid state physics, Supplement 5, N. Y., 1963.
- McClure D. S., Electronic spectra of molecules and ions in crystals. Solid state physics, vol. 8. N. Y., 1959, p. 1.
- Wolf H. C., The electronic spectra of aromatic molecular crystals. Solid state physics, vol. 9, N. Y., 1959, p. 1.
- Davydov A. S., Theory of molecular excitons, N. Y., 1962.

- Klick C. C., Schulman J. S.*, Luminescence in solids. Solid state physics, vol. 5, N. Y., 1957, p. 97.
Fox D., Davis M. M., Weissburger A., Physics and chemistry of the organic solid state, N. Y., vol. I, 1963; vol. II, 1965; vol. III, 1967.
Wallis R. F., ed., Localized excitations in solids, N. Y., 1968.
Tauc J., ed., Optical properties of solids, N. Y., 1966.
Yariv A., Quantum electronics, N. Y., 1967.
Ross D., Lasers, light amplifiers and oscillators, N. Y., 1969.
Smith W. V., Sorokin P. P., The laser, N. Y., 1966.
Gooch C. H., ed., Gallium arsenide lasers, N. Y., 1969.
Orton J. W., Paxman D. H., Walling J. C., Solid state maser, London, 1970.
 См. также [21, 46].

К ГЛАВЕ 19

1. *Simmons R. O., Balluffi R. W.*, Phys. Rev. **117**, 52 (1960).
2. *Kittel C.*, Am. J. Physics **35**, 483 (1967).
3. *Christy R. W., Lawson A. W.*, J. Chem. Phys. **19**, 517 (1951).
4. *Breckenridge R. G.*, J. Chem. Phys. **16**, 959 (1948).
5. *Bardeen J., Herring C.*, Diffusion in alloys and the Kirkendall effect. Imperfections in nearly perfect crystals, N. Y., 1952.
6. *Lord A. E., Jr., Beshers D. N.*, Acta Metal. **14**, 1659 (1966).
7. *Johnson W. A.*, Trans. AIME **147**, 331 (1943).
8. *Lomer W. M.*, Prog. metal. physics, vol. 8, 1959.
9. *Holcomb D. F., Norberg R. E.*, Phys. Rev. **93**, 919 (1954).
10. *Swank R. K., Brown F. C.*, Phys. Rev. **130**, 34 (1963).
11. *Lüty F., Pick H.*, J. Phys. Soc. Japan **18**, Suppl. II, 240 (1963).
12. *Känzig W.*, Phys. Rev. **99**, 1890 (1955).
13. *Castner T. G., Känzig W.*, J. Phys. Chem. Solids **3**, 178 (1957).
14. *Cohen M. H.*, Phys. Rev. **101**, 1432 (1958).
15. *Das T. P., Jette A. N., Knox R. S.*, Phys. Rev. **134**, A1079 (1964).
16. *Daly D. F., Mieher R. L.*, Phys. Rev. Letters **19**, 637 (1967).
17. *Сликтер Ч.*, Основы теории магнитного резонанса, перевод с англ., М., 1967.
18. *Bassani F., Brust D.*, Phys. Rev. **131**, 1524 (1963).
19. *Friedel J.*, Adv. in Physics **3**, 446 (1954).
20. International colloquium on optical properties and electronic structure of metals and alloys (F. Abeles, ed.), Amsterdam, 1966.
21. *Kittel C.*, Solid state physics, vol. 22, N. Y., 1968, p. 1.
22. *Kondo J.*, Theory of dilute magnetic alloys. Solid state physics, vol. 23, N. Y., 1969, p. 184.
23. *Heeger A. J.*, Localized moments and nonmoments in metals: the Kondo effect. Solid state physics, vol. 23, N. Y., 1969, p. 248.
24. *MacDonald D. K. C., Pearson W. B., Templeton I. M.*, Proc. Roy. Soc. (London) **A266**, 161 (1962).
25. *Kondo J.*, Prog. Theor. Phys. **32**, 37 (1964).
26. *Strässler S., Kittel C.*, Phys. Rev. **139**, A758 (1965).
27. *Нукс Ф., Шокли В.*, УФН **20**, 344, 536 (1938).
28. *Bethe H. A.*, Proc. Roy. Soc. (London) **A150**, 552 (1935).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 19

- Schulman J. H., Compton W. D.*, Color centers in solids, London, 1962.
Girifalco L. A., Atomic migration in crystals, N. Y., 1964. Элементарное изложение.
Shewmon P. G., Diffusion in solids, N. Y., 1963.
Lazarus D., Diffusion in metals. Solid state physics, vol. 10, N. Y., 1960, p. 71.
Klick C. C., Point defects in insulators. Science **150**, 451 (1965).
Friedel J., Electronic structure of primary solid solutions in metal. Adv. in Physics **3**, 446 (1954).

- Hume-Rothery W.*, Electrons, atoms, metals and alloys, 3rd ed., London, 1963.
Guttman L., Order-disorder phenomena in metals. Solid state physics, vol. 3, N. Y., 1956, p. 145.
Markham J. J., F-centers in alkali halides, N. Y., 1966.
Hannay N. B., Solid state chemistry, N. Y., 1967.
 Calculations of the properties of vacancies and interstitials, National Bureau of Standards Misc. Publ. 287.
Quéré Y., Défauts ponctuels dans les métaux, Paris, 1967.
Hasiguti R. R., ed., Lattice defects in semiconductors, Pennsylvania State University Press, 1967.

К ГЛАВЕ 20

1. *Griffith A. A.*, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) **A221**, 163 (1921).
2. *Frenkel J.*, Z. Phys. **37**, 572 (1926).
3. *Mackenzie J. K.*, Thesis, Bristol, 1949.
4. *Bragg W. L.*, *Lomer W. M.*, Proc. Roy. Soc. (London) **196**, 171 (1949).
5. *Bragg W. L.*, *Nye J. F.*, Proc. Roy. Soc. (London) **A190**, 474 (1947).
6. *Burgers J. M.*, Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. **42**, 293 (1939).
7. *Burgers J. M.*, Proc. Phys. Soc. (London) **52**, 23 (1940).
8. *Read W. T.*, *Shockley W.*, Phys. Rev. **78**, 275 (1950).
9. *Руд В.*, Дислокации в кристаллах, перевод с англ., М., 1957.
10. *Vogel F. L.*, *Pfann W. G.*, *Corey H. E.*, *Thomas E. E.*, Phys. Rev. **90**, 489 (1953).
11. *Vogel F. L.*, Acta Met. **3**, 245 (1955).
12. *Washburn J.*, *Parker E. R.*, J. Met. **4**, 1076 (1952).
13. *Johnston W. G.*, Prog. Ceramic Sci. **2**, 1 (1961).
14. *Амелинкс С.*, Методы прямого наблюдения дислокаций, перевод с англ., М., 1968.
15. *Thomas G.*, J. of Metals, Apr. 1964.
16. *Dash W. C.*, Dislocations and Mechanical Properties of Crystals (Fisher et al., eds.), N. Y., 1957, pp. 57—68.
17. *Zackay V. F.*, Strength of steel, Scientific American **209**, August 1963, p. 71.
18. *Neugebauer*, ed., Growth and perfection of crystals, N. Y., 1959.
19. *Фридель Ж.*, Дислокации, перевод с англ., М., 1967.
20. *Keller A.*, Physics Today **23**, 42 (May 1970).
21. *Herring C.*, *Galt J. K.*, Phys. Rev. **85**, 1060 (1952).
22. *Piper W. W.*, *Roth W. L.*, Phys. Rev. **92**, 503 (1953).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА К ГЛ. 20

- Weertman J.*, *Weertman J. R.*, Elementary dislocation theory, London, 1964. Хорошее элементарное введение.
Thomas G., *Washburn J.*, eds., Electron microscopy and strength of crystals, N. Y., 1963.
Томас Г., Электронная микроскопия металлов. Прямое исследование металлов в просвечивающем электронном микроскопе, перевод с англ. М., 1963.
Barrett C. S., *Massalski T. B.*, Structure of metals, 3rd ed., N. Y., 1966.
Хурт Дж., *Лоте Н.*, Теория дислокаций, перевод с англ., М., 1972.
Nabarro F. R. N., Theory of crystal dislocations, Oxford, 1967.
 См. также [14, 19].

К ПРИЛОЖЕНИЯМ

1. *Forsterling K.*, Ann. der Physik **19**, 261—289 (1934).
2. *Fues B.*, Z. Physik **109**, 14—24, 236—259 (1938).
3. *Casimir H. G. B.*, Proc. Amsterdam Acad. Sci. **51**, 793 (1948).
4. *Дерягин Б. Н.*, Scientific American, July 1960, pp. 47—53.

5. Pauling L., Wilson E. B.. Introduction to quantum mechanics, N. Y., 1935.
6. Casimir H. B. G., Polder D., Phys. Rev. **73**, 360 (1948).
7. Van Hove L., Phys. Rev. **89**, 1189 (1953).
8. Займан Дж., Принципы теории твердого тела, 2-е изд., перевод с англ., М., 1974, гл. 5.
9. Kittel C., Solid state physics, vol. 22, N. Y., 1968, p. 1, Sec. 6.
10. Киттель Ч., Статистическая термодинамика, перевод с англ. М., 1977.
11. Mott N. F., Canadien J. Phys. **34**, 1356 (1956); Phil. Mag. **6**, 287 (1961).
12. Austin I. G., Mott N. F., Science **168**, 71 (1970).
13. Бете Г., Зоммерфельд А., Электронная теория металлов, М., 1938.
14. Блатт Дж., Вейсконф Б., Теоретическая ядерная физика, перевод с англ., М., 1954.
15. Нокс Р., Теория экситонов, перевод с англ., М., 1966.
16. Парселя Э., Электричество и магнетизм, перевод с англ., М., 1971.
17. Deaver B. S., Jr., Fairbank W. M., Phys. Rev. Letters **7**, 43 (1961).
18. Doll R., Nähbauer M., Phys. Rev. Letters **7**, 51 (1961).
19. Parker W. H., Taylor B. N., Langenberg D. N., Phys. Rev. Letters **18**, 287 (1967).
20. Jaklevic R. C., Lambe J., Mercereau J. E., Silver A. H., Macroscopic quantum interference in superconductors. Phys. Rev. **140**, A1628 (1965).
21. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R., Phys. Rev. **106**, 162 (1957); **108**, 1175 (1957).
22. Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел, перевод с англ., М., 1967.
23. Van Vleck J., The theory of electric and magnetic susceptibilities, Oxford, 1932.
24. Orgel L., Introduction to transition metal chemistry, N. Y., 1960.
25. Sturge M. D., Phys. Rev. **140**, A880 (1965).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА (К ПРИЛОЖЕНИЮ К)

- Joscpson B. D., Physics Letters **1**, 251 (1962).
Фейнмановские лекции по физике, перевод с англ., Квантовая механика (II), гл. 19, § 9, М., 1967.
- Clarke J., The Josephson effect and e/h . Amer. J. Phys. **38**, 1071 (1970).
- Жарков Г. Ф., УФН **9**, 198 (1966).
- Anderson P. W., Lectures on the many-body probleme (ed. E. R. Caianiello), vol. 2, N. Y., 1964, p. 113—135.
- Anderson P. W., Rowell J. M., Probable observation of the Josephson superconducting tunnel effect. Phys. Rev. Letters **10**, 230 (1963).
- Jaklevic R. C., Lambe J., Silver A. H., Mercereau J. E., Quantum interference effects in Josephson tunneling, Phys. Rev. Letters **12**, 159 (1964); Quantum interference from a static vector potential in a field-free region, Phys. Rev. Letters **12**, 274 (1964).
- О нестационарном эффекте Джозефсона:
Shapiro S., Phys. Rev. Letters **11**, 80 (1963).
Eck R. E., Scalapino D. J., Taylor B. N., Phys. Rev. Letters **13**, 15 (1964).
Coon D. D., Fiske M. D., Phys. Rev. **138**, A744 (1965).
Richards P. L., Shapiro S., Grimes C. C., Student laboratory demonstration of flux quantization and the Josephson effect in superconductors. Am. J. Phys. **36**, 690 (1968).