

9 КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ

9.1 Равновесное излучение. Фотонный газ

Важнейшим примером бозе-газа является газ, состоящий из фотонов — частиц, которые не взаимодействуют друг с другом и обладают целочисленным спином (равным единице) [11]. Такой газ есть не что иное, как электромагнитное излучение. Отсутствие взаимодействия фотонов означает при этом принцип суперпозиции для электромагнитного поля.

В реальных условиях излучение находится не в вакууме, а в материальной среде, и потому требование идеальности фотонного газа сводится к малости взаимодействия излучения с веществом. Это требование выполняется в газах (за исключением частот излучения, близких к линиям излучения вещества); в средах же с большой плотностью оно удовлетворяется лишь при весьма высоких температурах. Наличие вещества хотя бы в небольшом количестве принципиально необходимо и для самого установления теплового равновесия в газе фотонов (лишенных непосредственных взаимодействий друг с другом).

Взаимодействие с веществом, заключающееся в поглощении и испускании им фотонов, приводит к той несвойственной ранее рассмотренным системам особенности, что число частиц N фотонного газа не является независимой переменной, а само определяется из условий теплового равновесия. Так, при заданной температуре T и объеме V фотонного газа его среднее число частиц N определяется условием $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0$ (минимум свободной энергии). Ввиду термодинамического соотношения $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$ это означает равенство нулю химического потенциала фотонного газа: $\mu = 0$. Данное обстоятельство внешне сближает фотонный газ с вырожденным бозе-газом.

Другой специфической особенностью фотонного газа является то, что его частицы имеют массу покоя, равную нулю, и движутся с предельно возможной по теории относительности скоростью c (скорость света в вакууме). Это обстоятельство приводит к тому, что энергия фотона E связана с его импульсом p релятивистским соотношением

$$E = c\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2} = cp. \quad (9.1)$$

Оно заменяет прежнее классическое соотношение. Связь p с волновым числом f , длиной волны λ и частотой w отдельного собственного колебания электромагнитного излучения определяется соотношением де Бройля

$$p = \hbar f = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \frac{\hbar w}{c}. \quad (9.2)$$

Квантовое состояние фотона задается его импульсом \vec{p} , или, что равносильно, волновым вектором $\vec{f} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$, и еще двумя направлениями поляризации (два независимых колебания в поперечной волне). Учитывая формулу (9.1) и (9.2), можем представить энергию фотона E_f в квантовом состоянии с волновым вектором \vec{f} в виде

$$E_f = \hbar w_f, \quad (9.3)$$

где

$$w_f = cf \quad (9.4)$$

— частота (от поляризации и направления волнового вектора энергия E_f не зависит).

Среднее число фотонов $\overline{N_f}$ в отдельном квантовом состоянии с заданным волновым вектором \vec{f} и заданной поляризацией будет определяться распределением Бозе, в котором следует положить $\mu = 0$ и учесть (9.3). Это дает **распределение Планка**

$$\overline{N_f} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar w_f}{kT}} - 1} \quad (9.5)$$

(от поляризации и направления волнового вектора число $\overline{N_f}$ не зависит).

Совершим квазиклассический переход, соответствующий непрерывному спектру собственных частот излучения в бесконечно большом объеме V . Число квантовых состояний частицы $d\Gamma$, приходящихся на объем $dV dp_x dp_y dp_z$ ее фазового пространства, определяется равенством

$$d\Gamma = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} dV dp_x dp_y dp_z, \quad (9.6)$$

где g учитывает возможные направления спина частицы. Интегрируя (9.6) по объему V , переходя в сферическую систему координат, учитывая затем (9.1) и (9.3), а также и $g = 2$ (два независимых направления

поляризации), получим число $d\Gamma$ квантовых состояний фотона с частотами в интервале $(w, w + dw)$:

$$d\Gamma = \frac{V}{\pi^2 c^3} w^2 dw. \quad (9.7)$$

Особенность выражения (9.7) связана с релятивистским соотношением между импульсом и энергией (9.1) для рассматриваемой элементарной частицы, т. е. фотона. Умножая число $d\Gamma$ на распределение (9.5), в котором теперь можно опустить индекс f при частоте, найдем число dN_w фотонов в данном интервале частот:

$$dN_w = \bar{N}_f d\Gamma = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{w^2 dw}{e^{\frac{\hbar w}{kT}} - 1}. \quad (9.8)$$

Умножая же (9.8) еще на $\hbar w$, получим энергию излучения, заключенную в выделенном участке спектра:

$$dE_w = \hbar w dN_w = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \frac{w^3 dw}{e^{\frac{\hbar w}{kT}} - 1}. \quad (9.9)$$

Это — знаменитая **формула Планка для спектрального распределения энергии равновесного излучения, называемого черным излучением**. Будучи выраженной через длины волн $\lambda = \frac{2\pi c}{w}$, она имеет вид

$$dE_\lambda = \frac{16\pi^2 c \hbar V}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{2\pi \hbar c}{kT \lambda}} - 1}. \quad (9.10)$$

При $\hbar w \ll kT$ экспоненту можно разложить в ряд Фурье. Тогда соотношение (9.9) переходим в формулу Рэлея — Джинса

$$dE_w = \frac{V kT}{\pi^2 c^3} w^2 dw. \quad (9.11)$$

Она соответствует чисто классическому рассмотрению электромагнитного излучения. Действительно, представив для простоты объем V как куб с длиной ребра $V^{\frac{1}{3}}$, видим, что волновые векторы отдельных собственных колебаний излучения принимают значения

$$\vec{f} = \frac{2\pi}{V^{\frac{1}{3}}} \vec{n}, \quad (9.12)$$

соответствующие значениям $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ составляющих вектора \vec{n} . Но тогда на элементарный объем $d^3\vec{f}$ приходится число $\frac{2V d^3\vec{f}}{(2\pi)^3}$ собственных колебаний, где дополнительный множитель 2 учитывает две независимые поляризации в поперечной электромагнитной волне. Интегрируя это по всем направлениям волнового вектора и учитывая $f = \frac{w}{c}$, придем к прежней формуле (9.7), где теперь $d\Gamma$ имеет смысл числа собственных колебаний на интервале частот $(w, w + dw)$. Умножив же $d\Gamma$ на классическое значение kT энергии отдельного нормального колебания, придем к формуле (9.11) (не содержащей квантовой постоянной \hbar).

В обратном предельном случае $\hbar w \gg kT$, если пренебречь 1 в знаменателе выражения (9.9), формула Планка для спектрального распределения излучения переходит в формулу Вина

$$dE_w = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} w^3 e^{-\frac{\hbar w}{kT}} dw. \quad (9.13)$$

Из выражения (9.9) видно, что частота w_m , при которой плотность спектрального распределения энергии черного излучения $\frac{dE_w}{dw}$ имеет максимум, определяется как

$$w_m = \frac{kT z_m}{\hbar}, \quad (9.14)$$

где z_m дает максимум функции $z^2(e^z - 1)^{-1}$. Можно убедиться, что $z_m = 2,822$. Отсюда следует

$$\frac{\hbar w_m}{kT} = 2,822. \quad (9.15)$$

Таким образом, при повышении температуры положение максимума распределения смещается в сторону больших частот пропорционально T , что есть закон **смещения Вина**.

Обратимся к нахождению термодинамических величин черного излучения. Основываясь на связи (9.5) между средним числом бозе-частиц $\overline{N_f}$ с волновым вектором \vec{f} и омега-потенциалом Ω_f

$$\overline{N_f} = -\frac{\partial \Omega_f}{\partial \mu}, \quad (9.16)$$

находим общую формулу для Ω -потенциала

$$\Omega = \sum_f \Omega_f = kT \sum_f \ln \left\{ 1 - e^{-\frac{E_f}{kT}} \right\}. \quad (9.17)$$

Переходя от суммирования к интегрированию, совершив квазиклассический переход согласно (9.7), получаем

$$\Omega = F = \frac{kTV}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty w^2 dw \ln \left\{ 1 - e^{-\frac{\hbar w}{kT}} \right\}. \quad (9.18)$$

Омега-потенциал Ω совпадает с потенциалом "сводная энергия" F , т. к. для фотонов $\mu = 0$.

Записывая $w^2 dw$ как $dw^3/3$, интегрируя затем по частям и учитывая обращение в нуль внеинтегрального члена, получим

$$\Omega = F = -\frac{1}{3} \frac{(kT)^4 V}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty dz \frac{z^3}{e^z - 1}, \quad z = \frac{\hbar w}{kT}. \quad (9.19)$$

Как и следовало,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu = 0. \quad (9.20)$$

Полное число фотонов N в черном излучении найдем непосредственно интегрированием (9.8) по всем частотам:

$$N = \int dN_w = \frac{V(kT)^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty dz \frac{z^2}{e^z - 1}, \quad z = \frac{\hbar w}{kT}. \quad (9.21)$$

Стоящие в (9.19) и (9.21) интегралы могут быть вычислены. В результате (9.19) и (9.21) сводятся к

$$\Omega = F = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4, \quad (9.22)$$

$$N = 0,244V \left(\frac{kT}{c\hbar} \right)^3, \quad (9.23)$$

где

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60c^2 \hbar^3} = 5,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Г}}{\text{с}^3} \cdot \text{К}^4 - \quad (9.24)$$

постоянная Стефана – Больцмана. Из (9.22) ввиду $\Omega = -pV$ или $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ имеем

$$p = \frac{4\sigma}{3c} T^4. \quad (9.25)$$

Далее с помощью $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ определяем энтропию

$$S = \frac{16\sigma}{3c} VT^3. \quad (9.26)$$

Она пропорциональна кубу температуры (такое поведение остается справедливым и при $T \rightarrow 0$, что согласуется с общим предположением о степенной температурной зависимости энтропии вблизи абсолютного нуля). Наконец, найдем еще энергию

$$E = F + TS = \frac{4\sigma}{c} VT^4. \quad (9.27)$$

(что можно также получить интегрированием формулы Планка (9.9) по всем частотам) и теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} VT^3. \quad (9.28)$$

Очевидно, сравнение (9.22) и (9.27) дает

$$\Omega = F = -\frac{1}{3}E, \quad (9.29)$$

или, ввиду $\Omega = -pV$,

$$pV = \frac{1}{3}E. \quad (9.30)$$

9.2 Термодинамические свойства твердых тел. Фононный газ

9.2.1 Твердые тела при низких температурах

Характерной особенностью твердых тел является то, что их частицы — атомы — совершают лишь малые колебания около некоторых положений равновесия. Эта простая форма движения позволяет построить статистическую теорию твердых тел, причем учитывающую их квантовую природу и охватывающую как случай простых, так и сложных молекул. Разумеется, если существенны уже и электронные степени свободы (как, например, у металлов), то рассмотрение атомов как бесструктурных частиц позволяет найти лишь "решеточную" часть термодинамических величин (связанную с колебаниями атомов).

С чисто классической точки зрения любое вещество при достаточно низких температурах должно находиться в твердом состоянии. В самом деле, при абсолютном нуле все атомы неподвижны, а занимаемая ими конфигурация соответствует минимуму энергии взаимодействия. Но тогда при температурах, при которых тепловое размытие этой конфигурации мало, атомы должны совершать лишь малые колебания, т. е. все тела должны быть твердыми. В действительности квантовые явления могут привести к отступлению от такой картины. Фактически это происходит лишь в жидком гелии (все остальные вещества затвердевают раньше, чем в них начинают проявляться квантовые эффекты).

Взаимное расположение центров, около которых колеблются атомы твердого тела в состоянии полного теплового равновесия, должно быть выделенным, а потому правильным — образующим узлы кристаллической решетки. В полном тепловом равновесии все твердые тела, следовательно, являются кристаллическими. В них существует ярко выраженный дальний порядок, характеризующийся периодическим расположением резких максимумов локальной плотности числа атомов в узлах кристаллической решетки.

Однако помимо кристаллических твердых тел в природе существуют еще аморфные твердые тела, представляющие метастабильные состояния. В таких телах атомы колеблются вокруг хаотически расположенных точек. Будучи термодинамически неустойчивыми, аморфные твердые тела должны с течением времени закристаллизоваться. Но времена их релаксации столь велики, что аморфные тела практически неограниченно долго ведут себя как устойчивые. Поэтому все последующее будет при достаточно низких температурах справедливо и для аморфных твердых тел, но с оговоркой, что к ним (вследствие неравновесности) не применима теорема Нернста: при $T \rightarrow 0$ их энтропия стремится к некоторому отличному от нуля значению S_0 . Проявляясь в виде дополнительных слагаемых S_0 и $-TS_0$ в энтропии и свободной энергии, это отличие не играет существенной роли, и мы будем полагать $S_0 = 0$.

Если ν — число атомов в молекуле, то состоящее из N молекул твердое тело будет обладать тремя поступательными, тремя вращательными и $3N\nu - 6$ колебательными степенями свободы. Не интересуясь поступательным и вращательным движениями и пренебрегая числом 6 по сравнению с $3N\nu$, можем рассматривать твердое тело как систему из

$3N\nu$ гармонических осцилляторов с частотами w_j отдельных нормальных колебаний. В общем случае это будет система квантовых осцилляторов (см. п. 4.6). Учитывая $F = -kT \ln Z_B$ и соотношение (4.86), имеем

$$F = NE_0 + kT \sum_j \ln \left\{ 1 - e^{-\frac{\hbar w_j}{kT}} \right\}. \quad (9.31)$$

Теперь нормальные колебания относятся сразу ко всей совокупности атомов тела, так что множитель N перед суммой отсутствует, но зато число ее слагаемых пропорционально N . Член NE_0 представляет энергию тела при абсолютном нуле температуры, т. е. энергию основного квантового состояния тела. Она включает в себя положение минимума потенциальной энергии взаимодействия атомов относительно некоторого фиксированного уровня и энергию "нулевых колебаний" атомов. Последняя равна половине суммы всех колебательных квантов. При сжатии или растяжении тела, состоящего из заданного числа молекул N , вместе с изменением его объема V будут меняться расстояния между атомами в механически устойчивой конфигурации. При этом будет меняться положение минимума потенциальной энергии и частоты нормальных колебаний. Оба эти фактора приводят к зависимости E_0 от объема. Поскольку NE_0 есть экстенсивная величина, то E_0 является функцией удельного объема V/N , т. е. $E_0 = E_0(V/N)$. По своему смыслу эта функция не зависит от температуры (конечно, посредством V/N величина E_0 может зависеть от T). Малость теплового размытия движения атомов, а значит, и само существование тела как твердого, требует, чтобы тепловая энергия $\sim N\nu kT$ была много меньше энергии NE_0 при абсолютном нуле. Это сводится к условию $\frac{kT}{E_0} \ll 1$, так что $\frac{kT}{E_0}$ играет роль безразмерного малого параметра статистической теории твердых тел.

Из всех возможных нормальных колебаний наиболее простыми являются колебания с малыми частотами, представляющие собой не что иное, как **звуковые волны**. В них волновое число f и частота w связаны соотношением

$$f = \frac{w}{u}, \quad (9.32)$$

где u — скорость звука, а длина волны

$$\lambda = \frac{2\pi}{f} \gg a \quad (9.33)$$

много превышает постоянную решетки a (соседние атомы колеблются в фазе, т. е. движутся как сплошная среда). Подставляя (9.32) в (9.33), видим, что малые частоты, которым соответствуют звуковые волны, определяются неравенством $w \ll u/a$. При каждой температуре в (9.31) можно (вследствие быстрого убывания экспоненты, а значит, и всего логарифма) пренебречь вкладом частот, для которых $kT \ll \hbar w_j$. При

$$kT \ll \frac{\hbar u}{a} \quad (9.34)$$

существенными в (9.31) будут лишь частоты, которые удовлетворяют неравенству $w_j \ll u/a$, т. е. соответствуют звуковым волнам. Условие (9.34) (в котором, разумеется, $\hbar u/a \ll E_0$) определяет низкие температуры в твердых телах.

В термодинамическом пределе, когда спектр значений волнового вектора \vec{f} и частоты w становится сплошным, на элемент $d^3\vec{f}$ приходится $V d^3\vec{f} (2\pi)^{-3}$ собственных колебаний определенной поляризации. Соответственно на интервал волновых чисел $(f, f + df)$ таких колебаний будет приходиться

$$\frac{V 4\pi f^2 df}{(2\pi)^3} = \frac{V f^2 df}{2\pi^2}. \quad (9.35)$$

В изотропном (аморфном) твердом теле существуют как продольные, так и поперечные звуковые волны со скоростями $u_l(V/N)$ и $u_t(V/N)$. В поперечной волне возможны два независимых направления поляризации. Полагая в (9.32) $u = u_l$ продольной волны и $u = u_t$ для двух поперечных волн, выражая затем $f^2 df$ через частоту, найдем полное число собственных звуковых колебаний всех трех возможных поляризаций в интервале частот $(w, w + dw)$:

$$d\Gamma = \frac{V}{2\pi^2} w^2 dw (u_l^{-3} + 2u_t^{-3}). \quad (9.36)$$

Вводя среднюю скорость звука $\overline{u(V/N)}$ согласно

$$3\overline{u}^{-3} = u_l^{-3} + 2u_t^{-3}, \quad (9.37)$$

имеем

$$d\Gamma = \frac{3V}{2\pi^2 \overline{u}^3} w^2 dw, \quad (9.38)$$

что справедливо также и для кристаллических твердых тел, если под $\overline{u(V/N)}$ понимать определенным образом усредненную скорость звука в кристаллах. Переходя в (9.31) с помощью (9.38) к сплошному спектру, получим

$$F = NE_0 + \frac{3kTV}{2\pi^2\bar{u}^3} \int_0^\infty dw w^2 \ln \left\{ 1 - e^{-\frac{\hbar w}{kT}} \right\}, \quad (9.39)$$

где вследствие быстрой сходимости интеграла при малых kT верхний предел заменен на ∞ .

Обратим внимание, что (9.39) (без слагаемого NE_0) отличается от выражения (9.18) для свободной энергии черного излучения лишь заменой скорости света c на скорость звука \bar{u} и добавлением множителя $3/2$. Интегрируя в (9.39) по частям и переходя к $z = \frac{\hbar w}{kT}$, находим в полном соответствии с (9.19)

$$F = NE_0 - \frac{V(kT)^4}{2\pi^2\bar{u}^3\hbar^3} \int_0^\infty dz \frac{z^3}{e^z - 1}. \quad (9.40)$$

Однако теперь химический потенциал $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$ отличен от нуля и F не совпадает с Ω . Температуру

$$T_D = \frac{\hbar w_m}{k} = \frac{\hbar v_0}{k} (6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (9.41)$$

называют температурой Дебая. По порядку величины $T_D \approx \hbar v_0 / ka \approx \approx (10^2 - 10^3) \text{ К}$.

Вычисляя интеграл в (9.40), имеем при низких температурах

$$F = NE_0 - \frac{\pi^2 V (kT)^4}{30\bar{u}^3\hbar^3}, \quad (9.42)$$

а ввиду производящих свойств находим

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{2\pi^2 k V (kT)^3}{15\bar{u}^3\hbar^3}, \quad (9.43)$$

$$E = F + TS = NE_0 + \frac{\pi^2 V (kT)^4}{10\bar{u}^3\hbar^3}. \quad (9.44)$$

Для теплоемкости получаем

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{2\pi^2 k V (kT)^3}{5\bar{u}^3\hbar^3} \quad (9.45)$$

или через температуру Дебая

$$C = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (9.46)$$

Под C в (9.45) можно понимать и C_V , и C_p , поскольку при задаваемой (9.43) кубической зависимости S от T разность $C_p - C_V$ пропорциональна T^7 и при $T \rightarrow 0$ является пренебрежимой величиной. Для элементов и простых соединений, обладающих простой кристаллической решеткой, кубическая температурная зависимость теплоемкости наблюдается уже с температур, меньших нескольких десятков градусов. Изложенные результаты по теплоемкости связаны с именами Эйнштейна и Дебая.

Поскольку $V/N \sim \nu a^3$, то отношение второго слагаемого в правой части (9.42) к первому пропорционально основному малому параметру твердых тел kT/E_0 и кубу параметра $kT/(\hbar u/a)$, являющегося малым при условии (9.34). Поэтому второе слагаемое можно рассматривать как малую добавку к невозмущенной свободной энергии $F_0 = NE_0(V/N)$. Понимая тогда под $V_0(p)$ объем, выраженный через давление с помощью уравнения нулевого приближения

$$p = -\frac{\partial F_0}{\partial V} = -N \frac{\partial E_0}{\partial V}, \quad (9.47)$$

а под $\bar{u} \equiv \overline{u(p)}$ — среднюю скорость звука, выраженную через давление с помощью того же уравнения, можем написать:

$$\Phi = \Phi_0(p) - \frac{\pi^2 V_0(p) (kT)^4}{30 \bar{u}^3 \hbar^3}, \quad (9.48)$$

где $\Phi_0(p)$ — не зависящая от температуры часть термодинамического потенциала. Из (9.48) легко находим

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial p} = V_0(p) - \frac{\pi^2 (kT)^4}{30 \hbar^3} \frac{d V_0}{dp \bar{u}^3}, \quad (9.49)$$

что определяет зависимость V от T . Для коэффициента теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{2\pi^2 k (kT)^3}{15 \hbar^3 V_0} \frac{d V_0}{dp \bar{u}^3}. \quad (9.50)$$

Возбужденное состояние осциллятора можно понимать как совокупность элементарных возбуждений, иначе — квантов возбуждения с энергиями, равными колебательному кванту $\hbar\omega$. Возбуждения могут возникать в произвольном числе, и в этом смысле они подчиняются статистике Бозе. Полное число квантов возбуждения не есть сохраняющаяся величина. В виде совокупности элементарных возбуждений, но уже со всевозможными энергиями $\hbar\omega_j$, можно представить и возбужденное состояние системы квантовых осцилляторов. Кванты возбуждения нормальных колебаний атомов тела называют фононами. При низких температурах существенными оказываются собственные колебания, являющиеся звуковыми волнами. Как и сами звуковые волны, соответствующие им фононы могут быть характеризованы заданием волнового вектора \vec{f} и одного из трех возможных направлений поляризации. Энергия фонона при этом равна

$$E_f = \hbar\omega_f, \quad (9.51)$$

где согласно (9.32)

$$\omega_f = uf, \quad (9.52)$$

причем ради простоты мы приняли, что скорость звука u одинакова для всех трех возможных значений поляризации (от направления \vec{f} энергия E_f и частота ω_f не зависят). Помимо энергии, фонон обладает скоростью движения \vec{v}_f . Последняя определяется групповой скоростью соответствующей классической волны:

$$\vec{v}_f = \frac{\partial\omega_f}{\partial\vec{f}}. \quad (9.53)$$

Из (9.52) видно, что скорость фонона направлена вдоль \vec{f} , а по величине совпадает с u . Наличие у фонона энергии и скорости позволяет рассматривать его как квазичастицу. Будучи квазичастицей, фонон может быть охарактеризован также импульсом $\vec{p} = \hbar\vec{f}$, выражающимся через волновой вектор \vec{f} с помощью обычного для частицы соотношения де Бройля

$$\vec{p}_f = \hbar\vec{f}. \quad (9.54)$$

Учитывая это и (9.51), можем представить скорость фонона как

$$\vec{v}_f = \frac{\partial E_f}{\partial\vec{p}_f}, \quad (9.55)$$

что совпадает с обычным соотношением между скоростью, энергией и импульсом частицы. В кристаллических твердых телах \vec{f} и соответственно \vec{p}_f определяются лишь с точностью до прибавления постоянного вектора, связанного с пространственными периодами кристаллической решетки. При этом о \vec{p}_f говорят как о квазиимпульсе (а не как об истинном импульсе).

Сказанного достаточно, чтобы подметить общее в поведении "газа" фононов, моделирующего твердое тело при низких температурах, и газа фотонов. В обоих случаях газ является идеальным (отсутствие взаимодействия фононов означает в классической картине гармоничность колебаний атомов в решетке). Далее, в обоих случаях газ подчиняется статистике Бозе. Наконец, соотношения (9.51), (9.52) между энергией, частотой и волновым числом для фонона имеют такой же вид, как и аналогичные соотношения (9.3), (9.4) для фотона, отличаясь лишь заменой скорости света на скорость звука и наличием трех, вместо двух, независимых направлений поляризации. Эти отличия и привели к указанному выше отклонению формулы (9.39) от аналогичной формулы (9.18) для свободной энергии.

Рассмотренное на примере фононов понятие о квазичастицах как элементарных возбуждениях играет важную роль в современной квантовой статистике. В виде совокупности элементарных возбуждений может быть представлено всякое слабо возбужденное квантовое состояние макроскопического тела. Энергия тела в таком состоянии аддитивно складывается из энергий квантов частиц, которые ведут себя как идеальный газ. Теория таких тел строится по аналогии с идеальными газами ("идеальные системы"). По мере перехода к высоковозбужденным состояниям число квазичастиц увеличивается, и между ними появляется "взаимодействие". Как и рассмотренные фононы, квазичастицы всегда являются коллективными образованиями: они не могут быть отождествлены с отдельными атомами или молекулами тела.

9.2.2 Твердые тела при высоких температурах

Рассмотрим теперь противоположный предельный случай высоких температур, определяемых обратным к (9.34) неравенством

$$kT \gg \frac{\hbar u}{a} \quad (9.56)$$

(общее условие $kT \ll E_0$ предполагается по-прежнему выполненным). Поскольку (9.56) вместе с тем означает $kT \gg \hbar w_j$, то возбуждены уже все нормальные колебания. Удерживая в (9.31) первые два члена разложения по $\hbar w_j/kT$, имеем

$$F = NE_0 + kT \sum_j \ln \left(\frac{\hbar w_j}{kT} \right), \quad (9.57)$$

где теперь NE_0 имеет чисто классическое значение (энергия нулевых колебаний $\frac{1}{2} \sum_j \hbar w_j$ скомпенсирована вторым членом разложения). Введем "среднюю геометрическую" частоту \bar{w} от частот w_j всех $3N\nu$ нормальных колебаний:

$$\ln \bar{w} = \frac{1}{3N\nu} \sum_j \ln w_j. \quad (9.58)$$

Поскольку сумма в (9.58) имеет $3N\nu$ слагаемых, то \bar{w} — интенсивная величина. Вместе с w_j она является функцией от V/N : $\bar{w} = \bar{w}(V/N)$. Учитывая (9.58), запишем (9.57) как

$$F = NE_0 - 3N\nu kT \ln \left(\frac{kT}{\hbar \bar{w}} \right). \quad (9.59)$$

Отношение зависящего от температуры слагаемого в (9.59) к члену NE_0 имеет порядок $\frac{kT}{E_0} \ln \left(\frac{kTa}{\hbar u} \right)$ и при выполнении $kT/E_0 \ll 1$ и (9.56) может рассматриваться как малая добавка к NE_0 .

Из (9.59) находим

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = NE_0 + 3N\nu kT, \quad (9.60)$$

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N\nu k. \quad (9.61)$$

При высоких температурах теплоемкость твердого тела постоянна и определяется только числом его атомов. Соответственно числом атомов в молекуле будет определяться теплоемкость

$$c \equiv \frac{C}{N} = 3\nu k. \quad (9.62)$$

В частности, при $\nu = 1$ из (9.62) следует **закон Дюлонга и Пти** о равенстве теплоемкости различных элементов постоянному значению $3k$.

Этот закон удовлетворительно выполняется при обычных температурах. Для простых соединений выполнимость (9.62) требует уже более высоких температур. Для сложных соединений плавление происходит раньше, чем достигается требуемое (9.62) предельное значение. Очевидно, (9.59)–(9.62) означают чисто классическое поведение твердого тела при высоких температурах.

Используя (9.62), перепишем (9.59) как

$$F = NE_0 - NcT \ln kT + NcT \ln \hbar \bar{w}. \quad (9.63)$$

Применяя теорему о малых добавках, получим

$$\Phi = \Phi_0(p) - NcT \ln kT + NcT \ln \hbar \bar{w}(p), \quad (9.64)$$

где средняя частота \bar{w} выражена через p с помощью уравнение нулевого приближения

$$p = -N \frac{dE_0}{dV}. \quad (9.65)$$

Из (9.64) находим

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial p} = V_0(p) + \frac{NcT}{\bar{w}} \frac{d\bar{w}}{dp}, \quad (9.66)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{Nc}{V_0 \bar{w}} \frac{d\bar{w}}{dp}, \quad (9.67)$$

так что α не зависит от температуры.

В свою очередь, используя (9.67) для определения производной $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, получим

$$C_p - C_V = - \frac{T \alpha^2 V_0^2}{\frac{\partial V_0}{\partial p}}. \quad (9.68)$$

Разность $C_p - C_V$ оказалась пропорциональной T . Это надо понимать так, что разложение $C_p - C_V$ по степеням kT/E_0 начинается с члена первого порядка. Поскольку же разложение самой теплоемкости содержит член нулевого порядка (им является найденное в (9.61) постоянное значение теплоемкости), то и при высоких температурах у твердых тел $C_p - C_V \ll C$, так что $C = C_p = C_V$.

9.2.3 Интерполяционная формула Дебая

Для перехода в (9.31) к термодинамическому пределу в промежуточной области температур необходимо знать число собственных колебаний $d\Gamma$, приходящихся на интервал $(w, w + dw)$ в произвольной точке w сплошного спектра частот. Помимо звуковой части, в которой $d\Gamma$ находится по (9.38), спектр содержит еще оптическую часть с длинами волн, соизмеримыми с межатомными расстояниями. Нахождение $d\Gamma$ в оптической части требует знания в ней соотношения между волновым вектором и частотой волны, т. е. зависимости энергии фононов от квазиимпульса (умноженного на \hbar волнового вектора).

Приближенное определение термодинамических величин можно, однако, достичь интерполяцией на промежуточные температуры их предельных значений при низких и высоких температурах [11]. С помощью

$$\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3} \int_0^{w_m} dw w^2 = 3N\nu \quad (9.69)$$

введем частоту w_m и связанную с ней по

$$kT_x = \hbar w_m \quad (9.70)$$

дебаевскую, или характеристическую, температуру T_x . Решая (9.69) относительно w_m , имеем

$$w_m = \left(\frac{6\pi^2 N\nu}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \bar{u}, \quad (9.71)$$

так что w_m и T_x являются функциями от V/N . Поскольку $N\nu/V \sim a^{-3}$, то $w_m \sim \bar{u}/a$ и $kT_x \sim \hbar u/a$. Поэтому звуковые частоты определяются неравенством $w \ll w_m$. Условия же (9.34) и (9.56) для низких и высоких температур записываются как $T \ll T_x$ и $T \gg T_x$. Для большинства твердых тел дебаевская температура оказывается порядка 10^2 К.

Приняв выражение (9.38) справедливым и в области, примыкающей к звуковым частотам, видим из (9.69), что w_m устанавливает верхний предел частот, ниже которого имеется правильное число $3N\nu$ собственных колебаний и, следовательно, выше которого колебания вообще от-

сутствуют. При этом из (9.31) имеем интерполяционную формулу Дебая

$$F = NE_0 + \frac{3VkT}{2\pi^2\bar{u}^3} \int_0^{w_m} dw w^2 \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar w}{kT}} \right). \quad (9.72)$$

Покажем, что она в предельных случаях низких и высоких температур дает правильный результат (благодаря производящим свойствам свободной энергии формула (9.72) будет тогда приводить к правильным предельным значениям и других термодинамических величин). На верхнем пределе интегрирования экспонента в (9.72) равна $e^{-\frac{T_x}{T}}$ и при $\frac{T_x}{T} \gg 1$ является очень малой величиной. В случае низких температур, следовательно, в (9.72) можно заменить верхний предел интегрирования на ∞ , что и приводит к прежней формуле (9.39). В противоположном предельном случае высоких температур во всем интервале интегрирования имеем

$$\frac{\hbar w}{kT} \leq \frac{T_x}{T} \leq 1. \quad (9.73)$$

Удерживая первые два члена разложения по $\frac{\hbar w}{kT}$, получим

$$F = NE_0 + \frac{3VkT}{2\pi^2\bar{u}^3} \int_0^{w_m} dw w^2 \ln \frac{\hbar w}{kT}, \quad (9.74)$$

где NE_0 имеет уже чисто классическое значение (энергия нулевых колебаний скомпенсирована вторым членом разложения). Выразив \bar{u} через w_m по (9.71), напомним

$$F = NE_0 + kT \frac{9N\nu}{w_m^3} \int_0^{w_m} dw w^2 \ln \frac{\hbar w}{kT}. \quad (9.75)$$

Введем среднюю частоту \bar{w} равенством

$$\ln \bar{w} = \frac{3}{w_m^3} \int_0^{w_m} dw w^2 \ln w, \quad (9.76)$$

заменяющим прежнее определение (9.58). Как и w_m , частота \bar{w} будет функцией от V/N . Выполняя интегрирование в (9.76), можем найти \bar{w} и явно:

$$\bar{w} = \frac{w_m}{e^{\frac{1}{3}}}. \quad (9.77)$$

Поскольку $w_m \sim \bar{w}/a$, то определения (9.76) и (9.58) приводят к совпадающим по порядку значениям средней частоты. Написав с помощью (9.76) тождество

$$\frac{9N\nu}{w_m^3} \int_0^{w_m} dw w^2 \ln \frac{\hbar w}{kT} = 3N\nu \ln \hbar \bar{w} - 3N\nu \ln kT, \quad (9.78)$$

видим, что по форме (9.75) в точности совпадает с прежним предельным выражением (9.59) в случае высоких температур. Численное различие в значениях средних частот не имеет существенного значения и не сказывается на выражениях (9.60) – (9.62) для энергии и теплоемкости.

Перейдем к рассмотрению интерполяционной формулы (9.72) в области промежуточных температур. Выражая \bar{u} через T_x с помощью (9.70) – (9.71) и переходя к $z = \frac{\hbar w}{kT}$, получим

$$F = NE_0 + 9N\nu kT \left(\frac{T}{T_x} \right)^3 \int_0^{\frac{T_x}{T}} dz z^2 \ln (1 - e^{-z}). \quad (9.79)$$

Полагая $x = T_x/T$ и интегрируя по частям, имеем

$$\frac{1}{x^3} \int_0^x dz z^2 \ln (1 - e^{-z}) = \frac{1}{3} \ln (1 - e^{-x}) - \frac{1}{3x^3} \int_0^x dz z^3 \frac{e^{-z}}{1 - e^{-z}}. \quad (9.80)$$

Используя это и вводя "функцию Дебая"

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x dz \frac{z^3}{e^z - 1}, \quad (9.81)$$

можем представить (9.79) в виде

$$F = NE_0 + N\nu kT \left[3 \ln \left(1 - e^{-\frac{T_x}{T}} \right) - D \left(\frac{T_x}{T} \right) \right]. \quad (9.82)$$

Для энергии отсюда получим

$$\begin{aligned} E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} &= NE_0 - N\nu kT^2 \frac{d}{dx} \left[3 \ln (1 - e^{-x}) - D(x) \right] \left(\frac{T_x}{T^2} \right) = \\ &= NE_0 + N\nu kT_x \left[\frac{3e^{-x}}{1 - e^{-x}} - D'(x) \right]. \end{aligned} \quad (9.83)$$

Но согласно (9.81)

$$D'(x) = -\frac{3}{x}D(x) + \frac{3}{e^x - 1}. \quad (9.84)$$

Учитывая это, находим

$$E = NE_0 + N\nu kT_x \frac{3}{x} D(x), \quad (9.85)$$

или

$$E = NE_0 + 3N\nu kTD(x). \quad (9.86)$$

Для теплоемкости имеем

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N\nu k \left[D\left(\frac{T_x}{T}\right) - \frac{T_x}{T} D'\left(\frac{T_x}{T}\right) \right], \quad (9.87)$$

что хорошо передает ее температурную зависимость в телах с простыми кристаллическими решетками — элементах и простых соединениях. Теория твердых тел со сложным спектром обсуждается в [5].

9.2.4 Теплоемкость металлов

Определим значение параметра

$$A_0 = \frac{n\hbar^3}{(2s+1)(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}, \quad (9.88)$$

который определяет температуру вырождения T_B какого-либо типичного металла, например серебра. Серебро — одновалентный металл, поэтому концентрация свободных электронов в нем равна концентрации атомов, $n = \rho N_A / M = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, где плотность $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$, атомный вес $M = 107,9$ и число Авогадро $N_A = 6,03 \cdot 10^{23}$. Так как масса свободного электрона $m = 0,91 \cdot 10^{-27} \text{ г}$, его спин $s = l/2$, то при комнатной температуре $kT = 26 \text{ мэВ}$ параметр $A_0 = 3 \cdot 10^3$.

Из выражения (9.88) следует, что такому большому значению параметра вырождения A_0 соответствует температура вырождения $T_B = 6 \cdot 10^4 \text{ К}$. Таким образом, свободные электроны в металлах при любых температурах, вплоть до температуры плавления, сильно вырождены. Поэтому энергия свободных электронов в металлах дается выражением (см. п. 5.5)

$$E = N \frac{3}{5} \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right], \quad (9.89)$$

где

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (9.90)$$

— химический потенциал электронов при абсолютном нуле температуры. Тогда теплоемкость в расчете на один электрон равна

$$C_{\text{эл}} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{E}{N} \right) = \frac{k\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu_0}, \quad (9.91)$$

Так как теплоемкость кристаллической решетки при высоких температурах ($T \geq T_D$) в расчете на один атом согласно (9.62) равна $C_{\text{реш}} = 3k$, то

$$\frac{C_{\text{эл}}}{C_{\text{реш}}} = \frac{\pi^2}{6} \frac{kT}{\mu_0}. \quad (9.92)$$

Оценим энергию Ферми $E_F = \mu_0$ по формуле (9.90) для серебра. При концентрации $n = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ $\mu_0 = 5,3 \text{ эВ}$. Тепловая энергия kT при комнатной температуре равна 25 мэВ, поэтому отношение (9.92) порядка 10^{-2} . Таким образом, при температурах порядка или выше дебаевской теплоемкость электронного газа не превышает нескольких процентов теплоемкости решетки.

Выражение (9.91) весьма наглядно. В самом деле, в условиях сильного вырождения в теплоемкости могут принимать участие только электроны в зоне размытости kT распределения Ферми, так как только они способны к тепловому возбуждению. Так как относительное число этих электронов равно kT/μ_0 , то теплоемкость в расчете на один электрон порядка $k(kT/\mu_0)$, что по порядку величины совпадает с (9.91).

При низких температурах ($T \ll T_D$) теплоемкость решетки пропорциональна T^3 (9.46), т. е. убывает при понижении температуры быстрее, чем (9.91), поэтому при некоторой температуре T_1 обе теплоемкости становятся равными. Как видно из рис. 9.1, при температурах $T < T_1$ теплоемкость электронов (9.91) становится больше теплоемкости решетки.

Для определения T_1 надо приравнять (9.91) и (9.46) (заменяв в нем предварительно R на k), тогда

$$T_1 = \left(\frac{5kT_D}{24\pi^2\mu_0} \right)^{\frac{1}{2}} T_D = 0.145 \sqrt{\frac{kT_D}{\mu_0}} T_D. \quad (9.93)$$

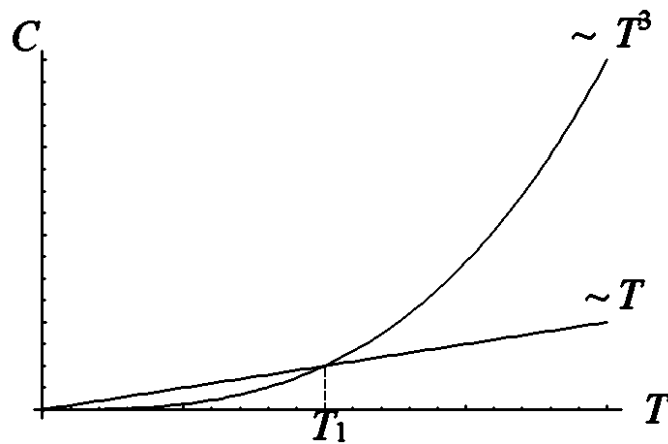


Рис. 9.1 Схематическая температурная зависимость теплоемкости C

Для $kT_D/\mu_0 \approx 10^{-2}$ имеем $T_1 \approx 10^{-2}T_D$, т. е. порядка нескольких градусов Кельвина. Рассматриваемые особенности теплоемкости металла наблюдались на опыте.

9.3 Флуктуации плотности среды. Рассеяние света

9.3.1 Идеальные системы

Рассмотрим идеальный газ, занимающий объем V и содержащий N частиц (молекул). Выделим внутри него некоторый объем v . Найдем средний квадрат отклонения числа частиц n , находящихся в объеме v , от его среднего значения \bar{n} и вероятность того, что число частиц в этом объеме равно n . Для идеального газа, в согласии с прежними выводами, попадания различных молекул в объем v представляют собой независимые события.

Заметим, что последующие выводы в равной мере могут относиться к молекулам растворенного вещества в растворе или взвешенным коллоидным частицам. Для газа (хотя бы и в поле внешних сил) эти выводы применимы также к флуктуациям числа частиц, скорости которых лежат в определенных пределах, другими словами, к флуктуациям числа частиц, находящихся в определенной области фазового пространства молекулы. В самом деле, как следует, например, из канонического выражения для вероятности состояния газа, попадания разных молекул в эту

область представляют собой независимые события (вероятность состояния равна произведению вероятностей для отдельных молекул). В этом случае \bar{n} выражается, конечно, согласно распределению Максвелла.

Вероятность того, что некоторая определенная частица находится внутри объема v , равна

$$p = \frac{v}{V}. \quad (9.94)$$

Среднее число частиц в объеме v равно

$$\bar{n} = Np. \quad (9.95)$$

В справедливости этой почти очевидной формулы можно убедиться так: пусть $\delta_k = 1$, если k -я молекула находится в v , и $\delta_k = 0$, если она там не находится. Тогда, очевидно,

$$n = \sum_{k=1}^N \delta_k, \quad \bar{n} = \sum_{k=1}^N \bar{\delta}_k. \quad (9.96)$$

Но

$$\bar{\delta}_k = 1 \cdot p + 0 \cdot (1 - p) = p, \quad (9.97)$$

поэтому

$$\bar{n} = \sum_{k=1}^N p = Np. \quad (9.98)$$

Среднее квадратичное отклонение

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 \quad (9.99)$$

можно найти тем же методом. Найдем сначала $\overline{n^2}$. Мы имеем

$$\overline{n^2} = \overline{\left(\sum_{k=1}^N \delta_k \right)^2} = \sum_{k=1}^N \overline{\delta_k^2} + \sum_{k \neq j} \overline{\delta_k \delta_j}. \quad (9.100)$$

Вторая сумма распространяется на все пары частиц, причем $k \neq j$. Она содержит $N(N - 1)$ членов. Так как δ_k равна либо единице, либо нулю, то

$$\delta_k^2 = \delta_k, \quad \overline{\delta_k^2} = \bar{\delta}_k = p, \quad (9.101)$$

а при $k \neq j$

$$\overline{\delta_k \delta_j} = 1 \cdot 1 \cdot p^2 + 2 \cdot 1 \cdot 0 \cdot (1 - p)p + 0 \cdot 0 \cdot (1 - p)^2 = p^2. \quad (9.102)$$

Поэтому

$$\overline{n^2} = Np + N(N-1)p^2 \quad (9.103)$$

и

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = Np(1-p) = \bar{n}(1-p). \quad (9.104)$$

Если вероятность $p = v/V$ очень мала и ею можно пренебречь по сравнению с единицей (другими словами, объем v очень мал по сравнению с V), то последняя формула обращается в

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \bar{n}. \quad (9.105)$$

Эта формула играет основную роль в теории всех явлений, связанных с флуктуациями.

Плотность, усредненная по объему v , равна

$$\rho = m \frac{n}{v}. \quad (9.106)$$

Относительное отклонение числа частиц от среднего равно относительному отклонению плотности ρ от средней, т. е.

$$\frac{n - \bar{n}}{\bar{n}} = \frac{\rho - \bar{\rho}}{\bar{\rho}}. \quad (9.107)$$

Средний квадрат этой величины равен

$$\frac{\overline{(n - \bar{n})^2}}{\bar{n}^2} = \frac{\overline{\Delta\rho^2}}{\bar{\rho}^2} = \frac{1}{\bar{n}} = \frac{1}{N_1 v}, \quad (9.108)$$

где N_1 — среднее число частиц в единице объема (концентрация частиц). Таким образом, относительные отклонения плотности уменьшаются с увеличением объема и концентрации N_1 .

Вероятность того, что из общего числа N частиц в объеме V находятся n каких-нибудь частиц, выражается формулой

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}. \quad (9.109)$$

В самом деле, вероятность того, что n определенных частиц находятся в объеме v , а остальные — вне v , равна по теореме умножения вероятностей $p^n (1-p)^{N-n}$. Эти n частиц могут быть выбраны $\frac{N!}{n!(N-n)!}$

способами, и на это число в силу теоремы сложения вероятностей нужно умножить $p^n (1 - p)^{N-n}$, чтобы получить вероятность $W(n)$. Пользуясь данным выражением для вероятности, можно найти уже полученные нами выше выражения для среднего числа \bar{n} и среднего квадрата отклонения $\overline{(n - \bar{n})^2}$:

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n W(n), \quad (9.110)$$

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \sum_{n=0}^N (n - \bar{n})^2 W(n). \quad (9.111)$$

Вычисление этих сумм приводит к прежним результатам. Для большинства приложений важны два предельных случая, которые мы сейчас и разберем.

а. Случай Пуассона, когда объем V значительно больше v и N очень велико по сравнению с \bar{n} и n . Этот случай имеет место, если $N \rightarrow \infty$ при постоянном (и не обязательно большом) $\bar{n} = Np$, так что p при этом предельном переходе должно стремиться к нулю. Принимая во внимание, что $p = \bar{n}/N$, и представив $W(n)$ в виде

$$\begin{aligned} W(n) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = \\ &= \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^N \frac{\bar{n}^n}{n!} \frac{\left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right)}{\left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^n}, \end{aligned} \quad (9.112)$$

при переходе к пределу $N \rightarrow \infty$ получим формулу Пуассона:

$$W(n) = e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!}. \quad (9.113)$$

Эта формула может быть использована, например, при определении вероятности того или иного числа коллоидных частиц в поле ультрамикроскопа.

б. Случай Лапласа имеет место, если $p = v/V$ произвольно, а N очень велико, так что среднее число частиц в объеме v , равное $\bar{n} = Np$, очень велико. Формула, соответствующая этому случаю, получается, если в (9.109) перейти к пределу $N \rightarrow \infty$ при постоянном p . Вывод ее приводится во всех курсах теории вероятностей. Она имеет следующий

вид:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{W(n)}{\frac{1}{\sqrt{2\pi Np(1-p)}} \exp \left[-\frac{(n-Np)^2}{2Np(1-p)} \right]} = 1. \quad (9.114)$$

Таким образом, для больших N можно пользоваться приближенной формулой

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Np(1-p)}} \exp \left[-\frac{(n-Np)^2}{2Np(1-p)} \right]. \quad (9.115)$$

На рис. 9.2 при $p = 0,25$ показан ход $W(n)$ для разных N . При $N = 100$ значения $W(n)$ уже очень хорошо соответствуют формуле (9.115). Ясно, что кривая (9.115) — "гауссовская". Она симметрична: вероятности положительных и отрицательных отклонений одинаковы.

Мы рассматривали до сих пор флуктуации числа частиц в одном определенном объеме v , выделенном в объеме V . Для многих вопросов интересно также выражение для вероятности распределения числа частиц по многим объемам v_1, v_2, \dots внутри V . Для флуктуации числа частиц в этих объемах в случае газа можно доказать следующую теорему. Если v_1 и v_2 — два достаточно малых объема внутри замкнутого сосуда объема V , то флуктуации числа частиц в них статистически независимы между собой. Не давая здесь доказательства этого положения, приведем только непосредственный вывод одного его следствия, важного для теории рассеяния света в газах. Покажем, что для двух таких малых объемов среднее значение произведения флуктуации (отклонений от среднего) чисел частиц $\overline{\Delta n_1 \Delta n_2}$ равно нулю.

Для доказательства поступаем подобно тому, как при выводе формулы (9.104). Пусть $\delta_k^{(1)} = 1$, если k -я частица находится внутри объема v_1 , и $\delta_k^{(1)} = 0$ в противном случае. Точно так же $\delta_k^{(2)}$ равна единице или нулю в зависимости от того, находится ли k -я частица внутри или вне v_2 . Тогда

$$n_1 = \sum_{k=1}^N \delta_k^{(1)}, \quad n_2 = \sum_{j=1}^N \delta_j^{(2)}, \quad (9.116)$$

а потому

$$\overline{n_1 n_2} = \overline{\sum_{k,j=1}^N \delta_k^{(1)} \delta_j^{(2)}} = \sum_{k=1}^N \overline{\delta_k^{(1)} \delta_k^{(2)}} + \sum_{k \neq j} \overline{\delta_k^{(1)} \delta_j^{(2)}}. \quad (9.117)$$

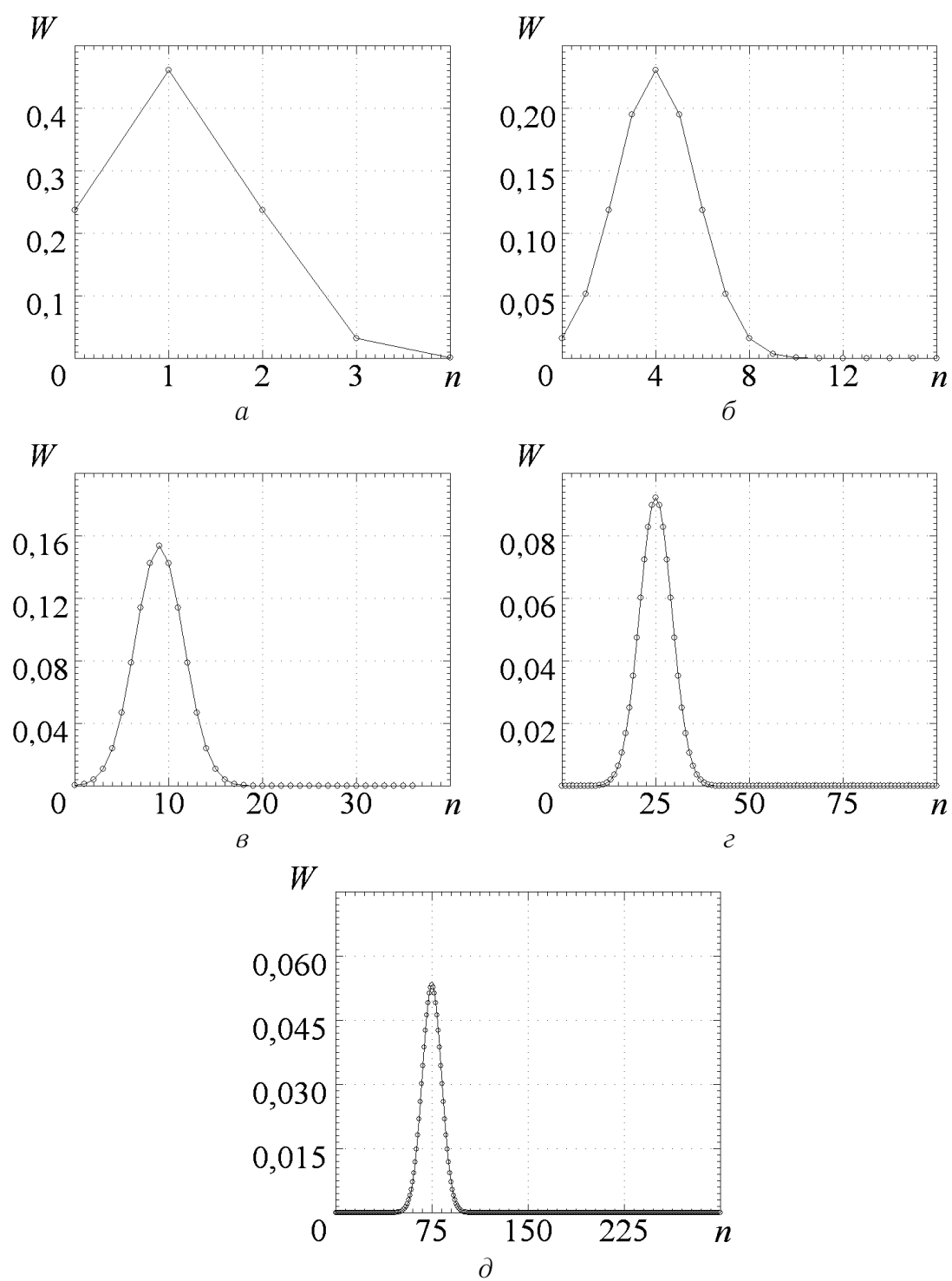


Рис. 9.2 Зависимость вероятности W от числа n :

$p = 0,25, N = 4$ (а), 16 (б), 36 (в), 100 (г) и 300 (д)

Вторая сумма распространяется на все неравные индексы k и j и содержит $N(N-1)$ членов. Обозначая вероятности попадания какой-нибудь определенной частицы в объемы v_1 и v_2 соответственно через

$$p_1 = \frac{v_1}{V} = \frac{\overline{n_1}}{N}, \quad p_2 = \frac{v_2}{V} = \frac{\overline{n_2}}{N}, \quad (9.118)$$

для средних (математических ожиданий) $\overline{\delta_k^{(1)} \delta_j^{(2)}}$ получим (при $k \neq j$) следующее:

$$\begin{aligned} \overline{\delta_k^{(1)} \delta_j^{(2)}} &= 1 \cdot 1 \cdot p_1 p_2 + 1 \cdot 0 \cdot p_1 (1 - p_2) + \\ &+ 0 \cdot 1 \cdot (1 - p_1) p_2 + 0 \cdot 0 \cdot (1 - p_1) (1 - p_2). \end{aligned} \quad (9.119)$$

Так как всегда хотя бы одна из двух величин $\delta_k^{(1)}$ или $\delta_k^{(2)}$ равна нулю, то

$$\overline{\delta_k^{(1)} \delta_k^{(2)}} = 0. \quad (9.120)$$

Поэтому

$$\overline{n_1 n_2} = N(N-1) p_1 p_2 = \overline{n_1} \overline{n_2} - \frac{\overline{n_1} \overline{n_2}}{N} \quad (9.121)$$

и

$$\overline{\Delta n_1 \Delta n_2} = \overline{(n_1 - \overline{n_1})(n_2 - \overline{n_2})} = \overline{n_1 n_2} - \overline{n_1} \overline{n_2}. \quad (9.122)$$

Если N очень велико по сравнению с $\overline{n_1}$ и $\overline{n_2}$, то $\frac{\overline{n_1} \overline{n_2}}{N}$ очень мало, и в пределе при $N \rightarrow \infty$

$$\overline{\Delta n_1 \Delta n_2} = 0. \quad (9.123)$$

При этом обращается в нуль и "коэффициент корреляции" флуктуации в объемах v_1 и v_2 , равный

$$\frac{\overline{\Delta n_1 \Delta n_2}}{\sqrt{\overline{\Delta n_1^2} \overline{\Delta n_2^2}}} = - \frac{\overline{n_1} \overline{n_2}}{N \sqrt{\overline{n_1}(1-p_1) \overline{n_2}(1-p_2)}} \approx - \frac{\sqrt{\overline{n_1} \overline{n_2}}}{N}. \quad (9.124)$$

Он представляет собой некоторую меру статистической связи между флуктуациями в этих объемах.

9.3.2 Плотные газы и жидкости

Для решения многих задач, в том числе для исследования рассеяния света, необходимо прежде всего знать выражение для среднеквадратичной флуктуации числа частиц $\overline{\Delta n^2}$ в объеме среды, размер которого мал по сравнению с длиной волны падающего света. Считаем, что

среднеквадратичная флуктуация числа частиц $\overline{\Delta n^2}$ определяет выражение для среднеквадратичной флуктуации плотности $\overline{\Delta \rho^2}$. Для решения задачи о флуктуации плотности в реальных газах и жидкостях можно использовать результаты предыдущего п. 9.3.1. Действительно, если выделим некоторую массу m жидкости в среде, то ее можно рассматривать как систему, рассмотренную в п. 9.3.1. Остальная часть жидкости будет оказывать некоторое постоянное давление на выделенный объем. Флуктуацией этого давления можно пренебречь.

Используем результаты п. 7.4. Выражение для флуктуации объема V определяется как

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (9.125)$$

Преобразуем его для флуктуации элемента объема v , выделенной массы m

$$\overline{(\Delta v)^2} = -\frac{kT v}{v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}, \quad (9.126)$$

где величина $v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$ не зависит от размеров элемента объема (v можно рассматривать как удельный объем среды). Будем считать, что при флуктуации объема v масса m остается постоянной. Тогда для $m = \rho v$ имеем

$$\Delta m = \rho \Delta v + v \Delta \rho = 0, \quad (9.127)$$

откуда

$$\Delta \rho^2 = \left(\frac{\rho}{v} \right)^2 \Delta v^2. \quad (9.128)$$

Усредняя это выражение и пренебрегая малыми изменениями ρ и v , получаем

$$\overline{\Delta \rho^2} = -\frac{\rho^2}{v} \frac{kT}{v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}. \quad (9.129)$$

Из выражения (9.129) видно, что $\overline{\Delta \rho^2}$ для плотных сред в отличие от идеального газа должна зависеть не только от самой плотности среды ρ , но и от температуры T .

9.3.3 Рассеяние света

Неоднородное распределение плотности при флуктуациях ведет к тому, что среда получается оптически неоднородной, т. е. показатели преломления ее в разных точках несколько различаются. Это вызывает рассеяние света. Изучая его, можно судить о величине флуктуации. Как мы сейчас увидим, для газов и жидкостей интенсивность света, рассеянного телом какого-либо объема, пропорциональна среднему квадрату флуктуации числа его частиц.

При вычислении интенсивности рассеянного света (видимого, ультрафиолетового или инфракрасного) можно представлять тело непрерывным и его оптические свойства описывать показателем преломления, меняющимся в среде от точки к точке из-за флуктуации. Тогда можно пользоваться макроскопическими уравнениями электромагнитного поля:

$$\vec{\dot{E}} + 4\pi\vec{\dot{P}} = c \operatorname{rot} \vec{H}, \quad \vec{\dot{H}} = -c \operatorname{rot} \vec{E}, \quad (9.130)$$

где \vec{E} — напряженность электрического поля, \vec{H} — напряженность магнитного поля, а \vec{P} — поляризация среды. Поляризация

$$\vec{P} = \frac{\varepsilon + \Delta\varepsilon}{4\pi} \vec{E}. \quad (9.131)$$

Здесь $\varepsilon = n_r^2$ — средняя оптическая диэлектрическая проницаемость среды (n_r — показатель преломления для света рассматриваемой частоты ω), ε не зависит от координат, $\Delta\varepsilon$ — изменение оптической диэлектрической проницаемости благодаря флуктуациям, это функция точки.

Решение задачи о распространении света в неоднородной среде значительно упрощается благодаря тому, что переменная часть диэлектрической проницаемости $\Delta\varepsilon$ мала. Для этого решения мы можем представить поле в среде в виде суммы векторов поля падающей волны \vec{E}_0 , \vec{H}_0 , которое только бы и имело место, если бы флуктуации не было, и векторов поля, вызванного наличием флуктуации, т. е. дополнительных векторов \vec{E}_1 , \vec{H}_1 . Таким образом, мы имеем

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1, \quad \vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_1. \quad (9.132)$$

Величины \vec{E}_1 и \vec{H}_1 представляют собой векторы поля рассеянного света, которые мы и должны вычислить. Для этого заметим, что наличие флуктуации в среде вызывает появление добавочной поляризации,

равной

$$\Delta \vec{P} = \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} \vec{E}. \quad (9.133)$$

Принимая во внимание, что флуктуации малы и поэтому напряженность поля рассеянного света \vec{E}_1 мала по сравнению с \vec{E}_0 , мы можем в этой формуле заменить \vec{E} на \vec{E}_0 , пренебрегая при этом $\frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} \vec{E}_1$, имеющим порядок величины $(\Delta \varepsilon)^2$. Таким образом, можно положить

$$\Delta \vec{P} = \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} \vec{E}_0. \quad (9.134)$$

Поскольку \vec{E}_0 и $\Delta \varepsilon$ должны считаться известными, величина \vec{P} задана так, что вопрос об определении \vec{E}_1 и \vec{H}_1 сводится к определению векторов поля в среде с диэлектрической проницаемостью ε по заданному распределению поляризации $\Delta \vec{P}$. Другими словами, поле определяется по заданному распределению электрических моментов в среде и будет, очевидно, равно сумме полей, вызванных изменением поляризации $\Delta \vec{P}$ в отдельных объемах тела. Добавочная поляризация $\Delta \vec{P}$ создает в объеме dv электрический момент

$$\vec{p} = \Delta \vec{P} dv. \quad (9.135)$$

Вызванное ею поле представляет собой поле **диполя Герца** с этим электрическим моментом.

Поле диполя может быть получено из вектора Герца

$$\vec{\Pi} = \frac{\vec{p} \left(t - r \frac{\sqrt{\varepsilon}}{c} \right)}{\varepsilon r}, \quad (9.136)$$

где $c/\sqrt{\varepsilon} = c/n_r$ — скорость света в среде. Векторы \vec{E}_1 и \vec{H}_1 находятся по формулам

$$\vec{E}_1 = \nabla \operatorname{div} \vec{\Pi} - \frac{\varepsilon}{c^2} \ddot{\vec{\Pi}}, \quad \vec{H}_1 = \frac{\varepsilon}{c} \operatorname{rot} \dot{\vec{\Pi}}. \quad (9.137)$$

Пусть падающая световая волна — монохроматическая, линейно-поляризованная с электрическими колебаниями в направлении оси z . Ее амплитуду можно принять равной единице. Тогда в точке, где находится объем dv , имеем

$$E_{0z} = e^{i\omega t}, E_{0x} = E_{0y} = 0, \quad (9.138)$$

$$p = p_z = \Delta P dv = \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} E_{0z} dv = \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} e^{i\omega t} dv. \quad (9.139)$$

Вектор Герца направлен по оси z и равен

$$\vec{P} = \vec{P}_z = \frac{\Delta \varepsilon dv}{4\pi \varepsilon r} \vec{k} \exp \left[i\omega \left(t - \frac{rn}{c} \right) \right], \quad (9.140)$$

где \vec{k} — единичный вектор вдоль оси z .

Векторы \vec{E}_1 и \vec{H}_1 получаются отсюда согласно (9.137), и на расстояниях от dv , больших по сравнению с длиной волны (в волновой зоне), вектор \vec{E}_1 направлен по меридиану сферической системы координат с полярной осью по оси z , а \vec{H}_1 — по параллели этой системы, причем

$$\vec{E}_1 = \vec{E}_{1\theta} = \frac{w^2 \Delta \varepsilon dv \sin \theta}{4\pi c^2 r} \exp \left[i\omega \left(t - \frac{rn_r}{c} \right) \right]. \quad (9.141)$$

Отношение среднего квадрата амплитуды \vec{E}_1 к квадрату амплитуды \vec{E}_0 (принятой нами за единицу) дает отношение плотности энергии рассеянного света к плотности падающего — отношение их интенсивностей. Эта величина равна

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{w^4 \sin^2 \theta}{(4\pi c^2 r)^2} \overline{\Delta \varepsilon^2} dv^2. \quad (9.142)$$

Таким образом, необходимо найти величину $\overline{\Delta \varepsilon^2}$ для объема dv .

При решении оптической задачи мы считали объем dv бесконечно малым. Однако было существенно только то, чтобы он был мал по сравнению с длиной волны. При статистическом подсчете величины $\overline{\Delta \varepsilon^2}$ мы можем поэтому считать dv конечным. Изменение диэлектрической проницаемости $\Delta \varepsilon$ в объеме dv определяется изменением плотности $\Delta \rho$ внутри него. При этом, очевидно,

$$\frac{\Delta \rho}{\bar{\rho}} = \frac{n - \bar{n}}{\bar{n}} = \frac{\Delta n}{\bar{n}}, \quad (9.143)$$

где n — число частиц, а \bar{n} — среднее число частиц в объеме dv .

Разлагая $\Delta \varepsilon$ в ряд по степеням изменения плотности $\Delta \rho$ и сохраняя только линейный член разложения, имеем

$$\Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \Delta \rho. \quad (9.144)$$

Средний квадрат ε равен

$$\overline{\Delta\varepsilon^2} = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \overline{\Delta\rho^2}. \quad (9.145)$$

Подставляя это выражение в (9.142), получим

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{w^4 \sin^2\theta}{(4\pi c^2 r)^2} \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \overline{\Delta\rho^2} dv^2. \quad (9.146)$$

Это отношение выражает интенсивность света, рассеянного объемом dv , очень малым по сравнению с длиной волны. При наблюдении же мы имеем дело с объемом, большим по сравнению с длиной волны. Вообще говоря, чтобы получить интенсивность света, рассеянного таким большим объемом, нужно сложить поля света, рассеянного разными элементами этого объема, учитывая разности фаз между ними, и затем найти интенсивность для этого результирующего поля.

Однако в интересующих нас сейчас простых случаях (рассеяние в газе или в жидкости в состояниях, не очень близких к критической точке) можно решить задачу проще. Дело в том, что в этих случаях лучи света, рассеянного двумя какими-нибудь объемами dv_1 и dv_2 , малыми по сравнению с длиной волны, некогерентны между собой. Это вытекает из того, что в этих случаях флуктуации плотности для двух объемов dv_1 и dv_2 статистически независимы между собой, а значит,

$$\overline{\Delta\rho_1 \Delta\rho_2} = 0. \quad (9.147)$$

Для идеального газа это вытекает из совершенно строго доказанной нами формулы (9.123), выражающей независимость флуктуации числа частиц в разных объемах. Принимая во внимание, что

$$\overline{\Delta\rho_1 \Delta\rho_2} = \bar{\rho}^2 \frac{\overline{\Delta n_1 \Delta n_2}}{n_1 n_2}, \quad (9.148)$$

без труда получаем (9.147).

Для плотных сред эта независимость будет иметь место, если размер объемов dv_1 и dv_2 велик по сравнению с радиусом действия молекулярных сил, т. е. величиной порядка 10^{-7} см. Следовательно, можно выбрать dv_1 и dv_2 так, чтобы это условие выполнялось и в то же время размер dv_1 и dv_2 был мал по сравнению с длиной волны видимого света (10^{-5} см).

Из выражения (9.147) непосредственно следует некогерентность света, рассеянного разными объемами dv_1 и dv_2 . Действительно, в силу (9.141), (9.144) напряженность поля \vec{E}_i света, рассеянного объемом dv_i , пропорциональна флуктуации плотности $\Delta\rho_i$ в этом объеме и может быть записана в виде

$$\vec{E}_i = \vec{A}_i \Delta\rho_i, \quad (9.149)$$

где \vec{A}_i обозначает не зависящий от $\Delta\rho_i$ множитель. Интенсивность света, рассеянного объемом v , состоящим из объемов dv_1, dv_2, \dots , пропорциональна $|\vec{E}|^2$. Здесь \vec{E} — напряженность поля света, рассеянного всем объемом v :

$$\vec{E} = \sum_i \vec{E}_i = \sum_i \vec{A}_i \Delta\rho_i. \quad (9.150)$$

Средний квадрат \vec{E} равен

$$\overline{|\vec{E}|^2} = \overline{\left| \sum_i \vec{A}_i \Delta\rho_i \right|^2} = \sum_i |\vec{A}_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2} + \sum_{i \neq k} \vec{A}_i \vec{A}_k^* \overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k}. \quad (9.151)$$

В тех случаях, когда флуктуации в разных объемах статистически независимы между собой (согласно (9.147)), $\overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k} = 0$, а следовательно,

$$\overline{|\vec{E}|^2} = \sum_i |\vec{A}_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2} = \sum_i \overline{|\vec{E}_i|^2}, \quad (9.152)$$

что и доказывает наше утверждение.

Для больших расстояний от рассеивающего объема множитель $|\vec{A}_i|^2$ при $\overline{\Delta\rho_i^2}$ в (9.152), зависящий от v , можно считать одинаковым для всех объемов dv , и поэтому суммирование выражений $|\vec{A}_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2}$ по всем объемам dv сводится к умножению их на число v/dv . Таким путем для интенсивности света, рассеянного объемом v , получим выражение

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{w^4 \sin^2 \theta}{(4\pi c^2 r)^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \frac{\overline{\Delta\rho^2} dv}{\rho^2} v. \quad (9.153)$$

9.3.4 Формула Орнштейна — Царнике

В п. 9.3.1–9.3.2 рассмотрены термодинамические выражения для флуктуаций частиц и плотности среды. Детальное представление о флуктуациях может быть получено только на микроскопическом уровне.

Для жидкостей вследствие их большой плотности среднее расстояние $\bar{r} \sim n^{\frac{1}{3}}$ между молекулами имеет порядок 10^{-8} см, т. е. сравнимо с радиусом r_0 взаимодействия молекул с их собственными размерами. Несмотря на это, молекулы жидкости достаточно подвижны. Их конфигурации могут сильно отличаться от соответствующей минимуму энергии взаимодействия. В связи с этим даже в равновесных жидкостях нельзя выделить устойчивые конфигурации молекул. Следствием этого является то, что на всех стадиях исследования жидкостей необходимо учитывать взаимодействие между молекулами.

Описание молекулярной структуры проводится с помощью частичных координатных функций распределения $f_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_s)$ (см. п. 6.1). Наибольший интерес в большинстве случаев представляет двухчастичная функция $f_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f_2(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ — радиальная функция распределения. Такая функция распределения была исследована Орнштейном и Царнике для исследования флуктуаций в изотропных жидкостях. Отправным пунктом расчетов является выражение для свободной энергии в виде

$$\Delta F = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_2(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \Delta n(\vec{r}_1) \Delta n(\vec{r}_2), \quad (9.154)$$

которое должно иметь минимальное значение для жидкости, находящейся при T и V постоянных. Как показано в [3], сферически симметричное решение для (9.154) имеет вид

$$\Delta n(r) = \text{const} \frac{e^{-\frac{r}{r_c}}}{r}, \quad (9.155)$$

где $\Delta n(r)$ представляет среднее значение отклонения концентрации от равномерного n в области ее флуктуации, r_c — корреляционный радиус, который по порядку величины $r_c \sim \bar{r} \sim r_0$.

Отметим, что просматривается аналогия представленного результата (9.155) с распределением частиц в классической плазме, представленным в п. 6.3.

9.4 Явление сверхпроводимости

9.4.1 Экспериментальные данные

Явление сверхпроводимости (Камерлинг — Оннес, 1911 г.) состоит в том, что при конечной температуре, отличной от нуля, электрическое

сопротивление в некоторых материалах исчезает. Эта температура называется критической температурой (T_k) перехода в сверхпроводящее состояние.

Самой низкой T_k среди чистых веществ обладает иридий (0,14 К), самой высокой — ниобий (9,22 К). Критическая температура зависит не только от химического состава вещества, но и от его структуры. Например, серое олово является полупроводником, а белое олово может превращаться в сверхпроводящий металл. Поэтому сверхпроводимость является свойством не отдельных атомов, а представляет собой эффект структуры самого материала.

Совершенные проводники, например серебро, золото, не обладают этим свойством, а многие другие вещества, которые в обычных условиях имеют малую электропроводность, способны переходить в сверхпроводящее состояние. Основную часть сверхпроводников составляют не чистые вещества, а их сплавы и соединения. В последние годы созданы соединения на основе керамики, критическая температура которых приближается к комнатной.

Эффект Мейснера (1933 г.) устанавливает, что магнитное поле, если оно не слишком велико, не может проникать в объем сверхпроводника, т. е. в сверхпроводящем состоянии магнитное поле в объеме равно нулю. Существует внешнее критическое магнитное поле (H_k), выше которого поле не возникает.

Аномальная температурная зависимость теплоемкости объекта в сверхпроводящем состоянии. Это, в частности, наиболее характерно проявляется для металлических сред. При низких температурах теплоемкость нормального металла имеет вид

$$C = C_e + C_p = AT + BT^3, \quad (9.156)$$

где линейный член обусловлен электронными возбуждениями, а кубический — колебаниями решетки (см. п. 9.2). При этом в области низких температур определяющим становится первое слагаемое, т. е. C_e . В сверхпроводящем состоянии теплоемкость при $T \sim T_k$ резко увеличивается, а затем с дальнейшим понижением температуры уменьшается. При этом линейная зависимость, описывающая вклад электронов в теп-

лостность, заменяется зависимостью вида

$$C_e \sim \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right), \quad (9.157)$$

где $\Delta \approx kT_k$. Такое изменение теплоемкости характерно для квантовых систем, у которых возбужденные уровни отделены от основного состояния энергией порядка Δ (см. п. 4.8).

Изотопический эффект (1950 г.) был установлен при исследовании сверхпроводимости изотопов ртути. Оказалось, что при изменении массового числа M от 199,5 до 203,4 наблюдается изменение критической температуры T_k от 4,185 К до 4,140 К. С достаточной точностью установлено соотношение

$$T_k M^{\frac{1}{2}} = \text{const.} \quad (9.158)$$

В свою очередь, можно полагать, что частота решеточных колебаний w_p связана с массой иона в виде

$$w_p \sim M^{-\frac{1}{2}}. \quad (9.159)$$

Отсюда следует, что сверхпроводимость не является собственно свойством электронного газа, а оказывается связанной, ввиду обнаружения изотопического эффекта, с состоянием кристаллической решетки. Следовательно, есть основания считать, что условием возникновения сверхпроводимости должно быть достаточно сильное взаимодействие электронов с кристаллической решеткой (электрон-фононное взаимодействие). Здесь следует отметить, что именно это взаимодействие обуславливает сопротивление прохождению электрического тока в проводниках, находящихся при нормальных условиях. Таким образом, при определенных условиях взаимодействие электронный газ — кристаллическая решетка способно приводить к исчезновению сопротивления, т. е. к явлению сверхпроводимости.

Один из эффектов Джозефсона (1961 г.) указывает, что на контакте с постоянной разностью потенциалов U возникает переменный сверхпроводящий ток с соответствующим электромагнитным излучением частоты

$$w = \frac{2eU}{\hbar}, \quad (9.160)$$

т. е. в это выражение входит удвоенный заряд e электрона. Такой результат свидетельствует, что излучение соответствует двум электронам, одновременно проходящим через барьер.

9.4.2 Модель сверхпроводимости

Выше рассмотрены некоторые экспериментальные результаты, которые послужили основой для объяснения механизма возникновения сверхпроводимости. Согласно Куперу (эффект Купера, 1956 г.), два электрона с противоположными спинами, взаимодействуя посредством кристаллической решетки, т. е. обмениваясь фононами, могут образовывать связанное состояние (куперовскую пару). Пары обладают нулевыми значениями спина и подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. В сверхпроводящем металле пары испытывают бозе-конденсацию. При $T = 0$ все электроны проводимости металла, способного быть проводником, связаны в пары. Энергия связи электронов в паре примерно kT_k . При отличной от нуля температуре должны быть определенные равновесные концентрации свободных электронов и пар. Таким образом, в состоянии сверхпроводимости **происходит образование бозонов (пар) в системе ферми-частиц (электронов)**.

Энергия связи пары определяет так называемую **щель** (принятый термин) в энергетическом спектре состояний частиц. При наличии щели в энергетическом спектре квантовые переходы в системе не всегда будут возможны (ситуация такого типа характерна для полупроводников). Электроны при достаточно низких температурах будут находиться в основном состоянии куперовских пар, и их направленное движение в кристалле при не слишком высоких электрических полях происходит без сопротивления, что соответствует состоянию сверхпроводимости.

9.4.3 Количественное описание

Существующие микроскопические теории сверхпроводимости [12] достаточно объемны, что затрудняет их методическое изложение в пределах одной темы. Ситуацию можно упростить, если рассматривать явление сверхпроводимости для области температур, близких к T_k . В этом случае применима феноменологическая теория Гинзбурга — Ландау.

Эта теория является обобщением термодинамической теории Ландау [5] для фазовых переходов. Суть теории Ландау заключается в том,

что термодинамическая система может быть охарактеризована помимо обычных величин (давление, объем и т. п.) еще дополнительно параметром порядка (X). Это может быть вектор намагничивания среды \vec{M} , вектор поляризации \vec{P} и т. п., которые испытывают существенные изменения при фазовых переходах, например типа ферромагнетик — парамагнетик, сегнетоэлектрик — параэлектрик. В области фазовых переходов по температуре T_k , когда параметр X обращается практически в нуль, термодинамические функции можно разложить по параметру X . Это дает возможность получить уравнения, определяющие X как функцию сохраняющихся величин при фазовых переходах. Отметим, что ранее рассмотренное определение фазовых переходов (см. п. 1.9) трактуется как частный случай теории Ландау.

Переход вещества из нормального состояния в сверхпроводящее можно рассматривать как фазовый переход. Гинзбург и Ландау предложили, что сверхпроводящее состояние следует характеризовать комплексным параметром порядка $\psi(\vec{r})$, величина которого определяет степень сверхпроводящего состояния в точке \vec{r} при температуре ниже T_k и который обращается в нуль выше T_k . Параметр $\psi(\vec{r})$ интерпретируется как одночастичная волновая функция, описывающая положение центра масс куперовской пары.

Отправным пунктом последующих выражений является представление свободной энергии F сверхпроводника в виде функционала от $\psi(\vec{r})$. Разложение F по степеням $\psi(\vec{r})$ записывается в виде

$$F_c = F_n + \int \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla\psi|^2 + a |\psi|^2 + \frac{b}{2} |\psi|^4 \right] dV, \quad (9.161)$$

где F_n — свободная энергия нормального состояния, a и b — коэффициенты разложения, при этом $b > 0$, $a = \alpha(T - T_k)$ и $\alpha > 0$, m — масса электрона.

В случае однородного параметра порядка из выражения (9.161) имеем

$$F_c = F_n + \alpha V (T - T_k) |\psi|^2 + \frac{bV}{2} |\psi|^4. \quad (9.162)$$

Равновесному состоянию, как известно, должно соответствовать минимальное значение F и, соответственно, должно выполняться

$$\frac{\partial F}{\partial |\psi|^2} = 0. \quad (9.163)$$

Отсюда получаем

$$|\psi|^2 = -\frac{a}{b} = \frac{\alpha}{b}(T_k - T). \quad (9.164)$$

Подставляя (9.164) в (9.162), находим

$$F_c - F_n = V \frac{\alpha^2}{2b} (T - T_k)^2. \quad (9.165)$$

Выражение (9.165) позволяет, по крайней мере, качественно получить информацию о свойствах объекта в области фазового перехода. Рассмотрим некоторые из них.

Беря производную по температуре T , получаем выражение для энтропии $S_c - S_n$. При повторном дифференцировании находим разность (скачок) теплоемкости в точке перехода

$$C_c - C_n = V \frac{\alpha^2}{2b} T_k. \quad (9.166)$$

Предположим, что объект помещают во внешнее магнитное поле \vec{H} . Разность $F_c - F_n$ должна соответствовать значению $-\frac{H_k^2}{8\pi}$. Тогда для критического поля H_k получаем

$$H_k = \frac{4\pi\alpha^2}{b} (T - T_k). \quad (9.167)$$

9.5 Статистика электронов и дырок в полупроводниках

В состоянии термодинамического равновесия для данного образца кристалла при заданной температуре существует определенное распределение электронов по различным квантовым состояниям. В результате в кристалле устанавливается определенная концентрация свободных электронов n в зоне проводимости и концентрация свободных дырок p в валентной зоне. Кроме того, в кристалле, содержащем локальные уровни энергии (примесные атомы и структурные дефекты), могут быть еще отрицательно заряженные акцепторы, на которых в каждой единице объема находится некоторое количество связанных электронов, и положительно заряженные доноры, содержащие некоторую концентрацию связанных дырок. Вычисление этих концентраций подвижных и связанных

носителей заряда составляет основную задачу статистики электронов и дырок в полупроводниках.

Решение указанной задачи необходимо для понимания многих электрических и оптических явлений в полупроводниках [13, 14]. В частности, оно позволяет выяснить зависимость основных электрических свойств полупроводника (электропроводности, подвижности и др.) от количества и состава примесей и от температуры. И наоборот, анализируя с помощью теоретических соотношений статистики экспериментальные данные о температурной зависимости концентраций электронов и дырок, оказывается возможным найти энергетические уровни, создаваемые примесными атомами и структурными дефектами, а также их концентрации.

9.5.1 Статистика электронов на примесных уровнях

При выводе функций распределения используем метод наиболее вероятного распределения, изложенный в п. 5.7. Сделаем следующие допущения: 1) электроны неотличимы друг от друга; 2) каждый уровень зоны может быть занят не более чем двумя электронами с противоположно направленными спинами (это ограничение связано с принципом Паули, первоначально сформулированным для электронов и атомов); 3) ограничиваясь для простоты лишь однократно ионизованными примесями, постулируем также, что каждый примесный уровень может быть занят только одним электроном. Все эти допущения легко переносятся на случай дырок.

Зоны, содержащие N электронов, могут состоять из N_m уровней E_1, E_2, \dots, E_{N_m} с g_1, g_2, \dots, g_{N_m} состояниями соответственно, как это схематически изображено на рис. 9.3.

Допустим, что $N_j < g_j$ состояний занято одним электроном каждое и соответственно $g_j - N_j$ состояний не заполнено. Вычислим теперь термодинамическую вероятность Больцмана W . Число перестановок между g_j -состояниями равно $g_j!$ и часто обозначается через гамма функцию $\Gamma(g_j + 1)$. Однако вследствие неразличимости электронов надо учитывать только те перестановки, при которых переставляются занятое и свободное состояния. Следовательно, из общего числа перестановок $g_j!$ нужно исключить $N_j!$ перестановок между занятыми состояниями и $(g_j - N_j)!$ перестановок между свободными состояниями. В результате

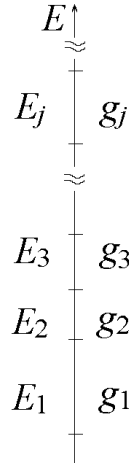


Рис. 9.3 Уровни энергии E_1, E_2, \dots в энергетических зонах с g_1, g_2, \dots состояниями соответственно

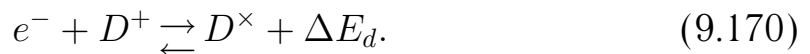
для числа различных распределений получим

$$W_j = \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!}. \quad (9.168)$$

Перебирая все N_m наборов состояний, получаем полное число различных перестановок

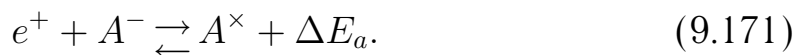
$$W_e = \prod_{j=1}^{N_m} W_j = \prod_{j=1}^{N_m} \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!}. \quad (9.169)$$

Рассмотрим теперь легированный полупроводник. Предположим, что один атом примеси, например четырехвалентный атом углерода, замещен пентавалентным атомом фосфора. Для связи с четырьмя соседними атомами углерода нужны только четыре из пяти валентных электронов фосфора. Пятый же электрон связан крайне слабо. Энергия связи его ΔE_d значительно меньше энергии связи валентного электрона с атомом углерода. Примесь, которая подобным образом отдает один из нескольких электронов, называется донором D . Если нейтральный донор обозначить D^\times , а однократно ионизованный — D^+ , то уравнение реакции записывается следующим образом:



Если в алмазе четырехвалентный атом углерода заменить трехвалентным атомом бора, то будет недоставать одного валентного электро-

на. Отдавая энергию ΔE_a , электрон из атома углерода переходит в атом бора и тем самым порождает подвижную дырку. Атом бора становится отрицательно заряженным. Бор в алмазе является акцептором A . Обозначая нейтральный акцептор через A^\times , а однократно ионизованный — A^- , можно записать уравнение реакции



При высоких температурах все доноры и акцепторы термически ионизованы.

Допустим теперь, что запрещенная зона полупроводника IV группы содержит N_d донорных уровней, из которых N_d^\times заняты одним электроном каждый и, таким образом, являются нейтральными.

На первый взгляд число различных перестановок N_d^\times электронов на N_d уровнях должно быть равно

$$W'_d = \frac{N_d!}{N_d^\times!(N_d - N_d^\times)!}. \quad (9.172)$$

На самом деле это число больше. Свободное место на незанятом донорном уровне может быть занято электроном с произвольно направленным спином, но если на этом уровне уже находится электрон, то другой электрон попасть на него не может. Две возможности ориентации спина электрона учитываются в выражении для числа перестановок множителем $g_d = 2$. В случае N_d^\times электронов этот множитель равен $(g_d)^{N_d^\times}$. Тогда получаем

$$W_d = (g_d)^{N_d^\times} \frac{N_d!}{N_d^\times!(N_d - N_d^\times)!}. \quad (9.173)$$

Получим термодинамическую вероятность для акцепторов W_a . Число нейтральных акцепторов

$$N_a^\times = N_a - N_a^-, \quad (9.174)$$

где N_a — полное число акцепторов, а N_a^- — число незанятых акцепторов. Тогда выражение для W_a имеет вид

$$W_a = (g_a)^{N_a^\times} \frac{N_a!}{N_a^\times!(N_a - N_a^\times)!} = (g_a)^{N_a - N_a^-} \frac{N_a!}{(N_a - N_a^-)!N_a^-!}, \quad (9.175)$$

где $g_a = 2$. Если есть и доноры и акцепторы, то полное число различных перестановок есть

$$W = W_e \cdot W_d \cdot W_a = \prod_{j=1}^{N_m} \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!} \times \\ \times (g_d)^{N_d^\times} \frac{N_d!}{N_d^\times!(N_d - N_d^\times)!} \cdot (g_a)^{N_a - N_a^-} \frac{N_a!}{(N_a - N_a^-)!N_a^-!}. \quad (9.176)$$

Наиболее вероятное распределение электронов по всем состояниям находится из уравнения

$$\frac{dW}{dN_j} = 0. \quad (9.177)$$

При этом необходимо дополнительно учесть условие сохранения полного числа электронов, равное сумме числа электронов на энергетических уровнях, донорных и акцепторных уровнях

$$N = \sum_{j=1}^{N_m} N_j + N_d^\times + N_a^-. \quad (9.178)$$

Также должна сохраняться полная энергия

$$E = \sum_{j=1}^{N_m} N_j E_j + N_d^\times E_d + N_a^- E_a. \quad (9.179)$$

Чтобы продифференцировать величину $N_j!$, воспользуемся формулой Стирлинга, справедливой при $N_j \gg 1$:

$$\ln N_j! = N_j \ln N_j - N_j, \quad \frac{d \ln N_j!}{d N_j} = \ln N_j. \quad (9.180)$$

Очевидно, что дифференцировать $\ln W$ удобнее, чем W . Введем сумму Σ

$$\Sigma = \ln W - \alpha \left(N - N_d^\times - N_a^- - \sum_{j=1}^{N_m} N_j \right) + \\ + \beta \left(E - N_d^\times E_d - N_a^- E_a - \sum_{j=1}^{N_m} N_j E_j \right), \quad (9.181)$$

где α и β — неопределенные множители Лагранжа, E_d и E_a — энергии активации донорного и акцепторного уровней соответственно. Заметим, что ввиду соотношений (9.179) и (9.178) коэффициенты при α и β равны нулю. Используя метод неопределенных множителей Лагранжа и выражения (9.176), (9.177) и (9.181), получаем

$$0 = \frac{d\Sigma}{dN_d^\times} = \ln g_d - \ln N_d^\times + \ln (N_d - N_d^\times) - \alpha - \beta E_d, \quad (9.182)$$

$$0 = \frac{d\Sigma}{dN_a^-} = -\ln g_a - \ln N_a^- + \ln (N_a - N_a^-) - \alpha - \beta E_a, \quad (9.183)$$

$$0 = \frac{d\Sigma}{dN_j} = -\ln N_j - \ln (g_j - N_j) - \alpha - \beta E_j. \quad (9.184)$$

Решая эти уравнения относительно N_d^\times , N_a^- и N_j , получаем

$$N_d^\times = \frac{N_d}{1 + g_d^{-1} \exp(\alpha + \beta E_d)}, \quad (9.185)$$

$$N_a^- = \frac{N_a}{1 + g_a \exp(\alpha + \beta E_a)}, \quad (9.186)$$

$$N_j = \frac{g_j}{1 + \exp(\alpha + \beta E_j)}. \quad (9.187)$$

Максимальное значение W_{max} , называемое термодинамической вероятностью, определяется при подстановке (9.185) – (9.187) в (9.176):

$$\begin{aligned} \ln W_{max} = & \alpha \left(N_d^\times - N_a^\times + \sum_{j=1}^{N_m} N_j \right) + \\ & + \beta \left(N_d^\times E_d - N_a^\times E_a + \sum_{j=1}^{N_m} N_j E_j \right) + \end{aligned} \quad (9.188)$$

$$\begin{aligned} & + N_d \ln [1 + g_d \exp(-\alpha - \beta E_d)] + N_a \ln [1 + g_a \exp(\alpha + \beta E_a)] + \\ & + \sum_{j=1}^{N_m} g_j \ln [1 + \exp(-\alpha - \beta E_j)]. \end{aligned}$$

Согласно Больцману, энтропия S определяется следующим образом:

$$S = k \ln W_{max}, \quad (9.189)$$

где k — постоянная Больцмана. Свободная энергия F есть

$$F = E - TS, \quad (9.190)$$

где температура T определяется уравнением

$$\frac{1}{kT} = \left. \frac{\partial \ln W_{max}}{\partial E} \right|_{N=\text{const}}, \quad (9.191)$$

а N и E находятся из выражений (9.178), (9.179).

Химический потенциал μ (в физике полупроводников его еще называют уровнем Ферми) определяется выражением

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T=\text{const}}. \quad (9.192)$$

В этих обозначениях, как будет показано ниже, неопределенные множители Лагранжа α и β имеют следующий физический смысл:

$$\frac{1}{kT} = \beta, \quad (9.193)$$

$$\frac{\mu}{kT} = -\alpha. \quad (9.194)$$

Убедимся сначала в справедливости (9.193). Из выражений (9.188) и (9.191) следует

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT} = \frac{\partial \alpha}{\partial E} (N - N_a) + \beta + \frac{\partial \beta}{\partial E} (E - N_a E_a) - \\ - N_d \frac{g_d \exp(-\alpha - \beta E_d)}{1 + g_d \exp(-\alpha - \beta E_d)} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial E} + \frac{\partial \beta}{\partial E} E_d \right) + \\ + N_a \frac{g_a \exp(\alpha + \beta E_a)}{1 + g_a \exp(\alpha + \beta E_a)} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial E} + \frac{\partial \beta}{\partial E} E_a \right) - \\ - \sum_{j=1}^{N_m} \frac{g_j \exp(-\alpha - \beta E_j)}{1 + \exp(-\alpha - \beta E_j)} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial E} + \frac{\partial \beta}{\partial E} E_j \right). \end{aligned} \quad (9.195)$$

Полученное выражение можно упростить, используя выражения (9.185)–(9.187):

$$\begin{aligned} \frac{1}{kT} = & \frac{\partial \alpha}{\partial E} N + \beta + \frac{\partial \beta}{\partial E} E - \frac{\partial \alpha}{\partial E} \left(N_d^\times + N_a^- + \sum_{j=1}^{N_m} N_j \right) - \\ & - \frac{\partial \beta}{\partial E} \left(E_d N_d^\times + E_a N_a^- + \sum_{j=1}^{N_m} E_j N_j \right). \end{aligned} \quad (9.196)$$

Множители при последних двух членах есть n и U соответственно, что доказывает справедливость формулы (9.193).

Аналогично с помощью (9.192) и (9.188) доказывается справедливость (9.194).

С учетом соотношений (9.193)–(9.194) выражения (9.185)–(9.187) принимают вид

$$N_d^\times = \frac{N_d}{1 + g_d^{-1} \exp\left(\frac{E_d - \mu}{kT}\right)}, \quad (9.197)$$

$$N_a^- = \frac{N_a}{1 + g_a \exp\left(\frac{E_a - \mu}{kT}\right)}, \quad (9.198)$$

$$N_j = \frac{g_j}{1 + \exp\left(\frac{E_j - \mu}{kT}\right)}. \quad (9.199)$$

Отношение n_j/g_j называется вероятностью заполнения в тепловом равновесии состояния с энергией E_j . Как следует из выражения (9.199), это отношение равно

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_j - \mu}{kT}\right) + 1} = f(E_j) \quad (9.200)$$

и определяет функцию распределения Ферми – Дирака $f(E_j)$. График этой функции, а также функций распределения для электронов на уровнях доноров (9.197) и акцепторов (9.198) при различных температурах представлен на рис. 9.4.

Для функции распределения $f(E)$ при конечной температуре T ступенька при $E = \mu$ имеет размытие порядка kT , а хвост функции распределения хорошо аппроксимируется экспонентой:

$$\frac{n_j}{g_j} \approx \exp\left(-\frac{E_j - \mu}{kT}\right) \sim \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right). \quad (9.201)$$

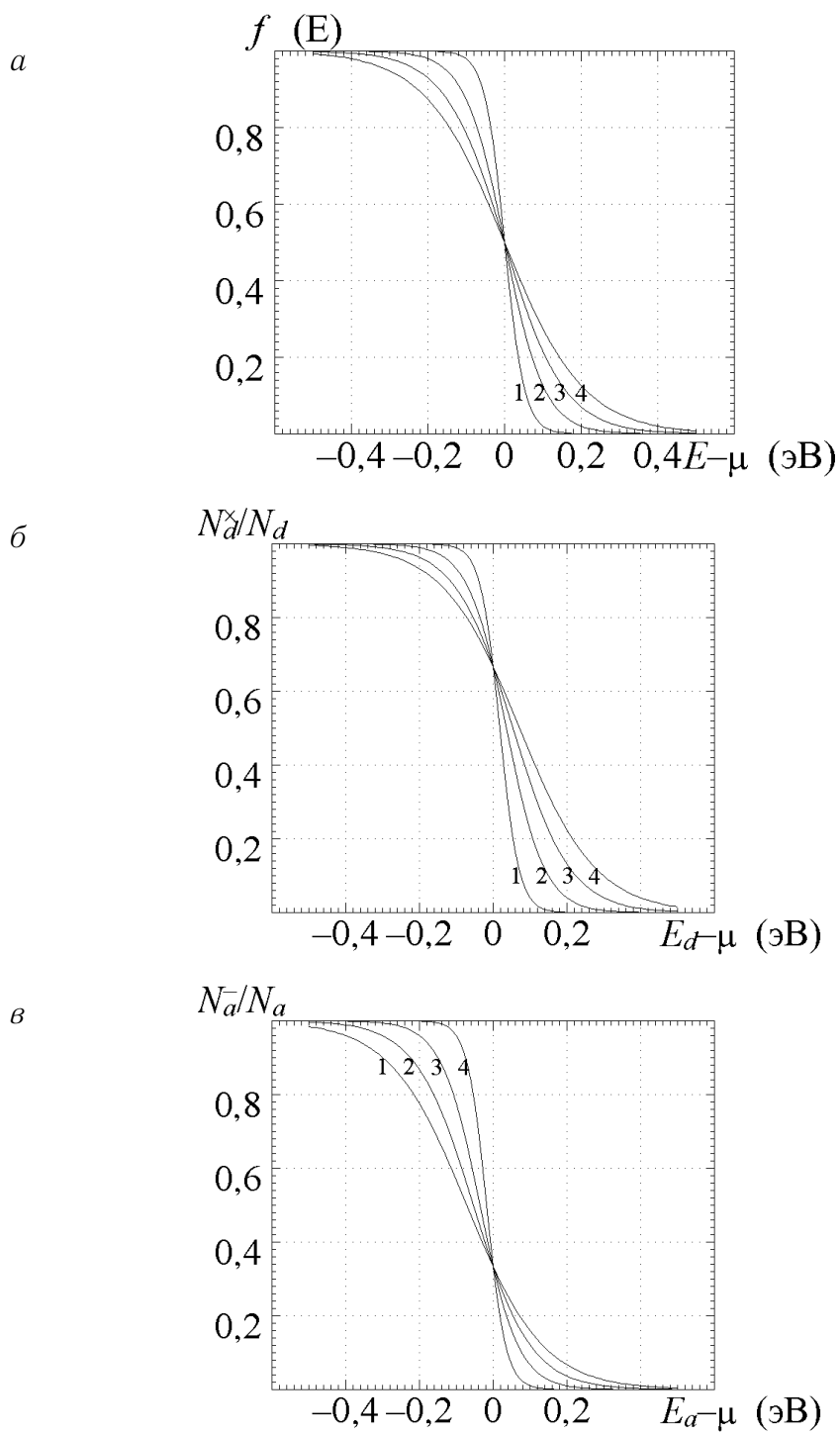


Рис. 9.4 Графические зависимости функций распределения для электронов на энергетических уровнях (*a*), уровнях доноров (*б*) и акцепторов (*в*):

$T = 300$ (1), 600 (2), 900 (3) и 1200 К (4); $g_d = g_a = 2$

Это не что иное, как функция распределения Максвелла — Больцмана. Если уровень Ферми находится внутри запрещенной зоны и расстояние между ним и краем любой из зон больше $4kT$, то полупроводник называется невырожденным и для описания "газа" носителей можно пользоваться функцией распределения (9.201).

Следует отметить, что в общем случае уровни доноров и акцепторов представляют собой энергетические примесные зоны со своим набором уровней доноров E_{d1}, E_{d2}, \dots и акцепторов E_{a1}, E_{a2}, \dots с кратностями вырождения g_{d1}, g_{d2}, \dots и g_{a1}, g_{a2}, \dots соответственно. В этом случае результирующие кратности вырождения для доноров и акцепторов являются функциями температуры и определяются как

$$g_d = g_{d1} + \sum_{i=2,3,\dots} g_{di} \exp\left(-\frac{E_{di} - E_d}{kT}\right), \quad (9.202)$$

$$g_a = g_{a1} + \sum_{i=2,3,\dots} g_{ai} \exp\left(-\frac{E_a - E_{ai}}{kT}\right), \quad (9.203)$$

где E_d и E_a — основные уровни для доноров и акцепторов. Кратности вырождения (9.202) и (9.203) необходимо подставить в выражения для определения числа электронов на донорных (9.197) и акцепторных (9.198) уровнях. Так как расстояние между уровнями в примесных зонах очень мало, то кратности вырождения значительно отличаются от 2 только при низких температурах $T < 10$ К, когда они могут достигать величины порядка 4.

9.5.2 Плотность энергетических состояний, концентрация носителей заряда и энтропия

Предположим теперь, что состояния с энергией E_j образуют энергетическую зону. Сумму по всем состояниям необходимо заменить интегралом. Рассмотрим зону проводимости полупроводника, закон дисперсии которой в приближении параболических зон имеет вид

$$E = E_{c0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}, \quad (9.204)$$

где эффективная масса электрона m_c — скалярная величина. Изоэнергетические поверхности в \vec{k} -пространстве являются концентрическими сферами. Поскольку квазиимпульс кристалла есть $\hbar\vec{k}$, элементарный

объем в фазовом пространстве равен $dx dy dz d(hk_x) d(hk_y) d(hk_z)$. Согласно принципам квантовой статистики фазовое пространство можно представить совокупностью ячеек с объемом $h^3 = (2\pi\hbar)^3$, каждая из которых содержит не более двух электронов с противоположно направленными спинами. Интегрируя по координатам, получаем объем кристалла V . Значит, число состояний в интервале энергии dE с учетом закона дисперсии (9.204) равно

$$g(E)dE = 2 \frac{V\hbar^3}{(2\pi\hbar)^3} d^3k = 2 \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_{c0})^{\frac{3}{2}} dE, \quad (9.205)$$

где множитель 2 учитывает две возможные ориентации спина. Тогда объемная плотность состояний в зоне проводимости $\rho_c(E)$ определяется как

$$\rho_c(E) = \frac{g(E)}{V} = \frac{(2m_c)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} (E - E_{c0})^{\frac{3}{2}}. \quad (9.206)$$

С учетом закона дисперсии для дырок в валентной зоне

$$E = E_{v0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v}, \quad (9.207)$$

где E_{v0} — потолок валентной зоны, m_v — эффективная масса дырок, получаем аналогичное (9.206) выражение для объемной плотности состояний в валентной зоне $\rho_v(E)$

$$\rho_v(E) = \frac{(2m_v)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} (E_{v0} - E)^{\frac{3}{2}}. \quad (9.208)$$

Следует отметить, что при наличии нескольких валентных зон (случай вырождения) с различными эффективными массами необходимо просуммировать плотность состояний по всем зонам. На рис. 9.5 представлена зонная диаграмма полупроводника на основе GaAs. Как видно из рисунка, валентная зона состоит из двух зон: тяжелых (более пологая кривая) и легких (более крутая кривая) дырок. Массы электронов и дырок представлены в единицах массы свободного электрона $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

Полная концентрация электронов в зоне проводимости и концентрация дырок в валентной зоне равны

$$n = \int_{E_{c0}}^{\infty} f(E) \rho_c(E) dE, \quad (9.209)$$

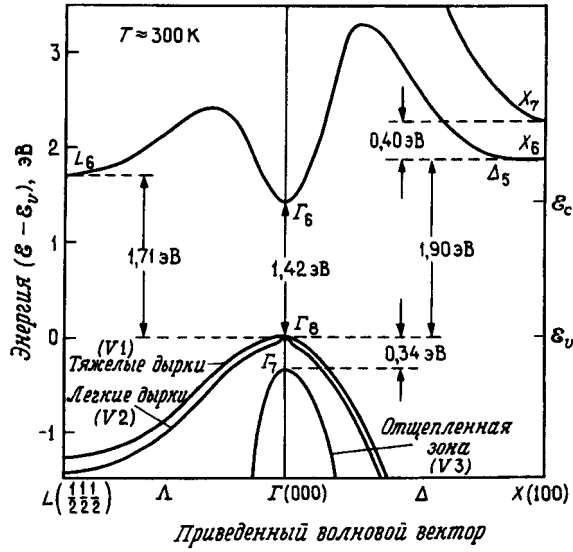


Рис. 9.5 Зонная диаграмма полупроводника на основе GaAs:

$$m_c = 0,067m_e, \quad m_{v1} = 0,094m_e, \quad m_{v2} = 0,34m_e$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_{v0}} (1 - f(E)) \rho_v(E) dE, \quad (9.210)$$

где $f(E)$ — функция распределения Ферми — Дирака, определяемая выражением (9.200), $1 - f(E)$ — вероятность того, что данное состояние с энергией E не занято электроном.

Подставляя $\rho_c(E)$ из (9.206), получаем

$$n = \frac{(2m_c)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \int_{E_{c0}}^{\infty} \frac{(E - E_{c0})^{\frac{1}{2}} dE}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1} = N_c \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\xi_c}{kT}\right). \quad (9.211)$$

Аналогичное выражение получается для концентрации дырок при подстановке $\rho_v(E)$ из (9.208) в (9.210)

$$p = \frac{(2m_v)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \int_{-\infty}^{E_{v0}} \frac{(E_{v0} - E)^{\frac{1}{2}} dE}{\exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right) + 1} = N_v \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\xi_v}{kT}\right). \quad (9.212)$$

Введенные обозначения имеют следующий смысл: $\xi_c = \mu - E_{c0}$ и $\xi_v = E_{v0} - \mu$ — уровни Ферми относительно края зоны проводимости и валентной зоны,

$$N_c = \frac{(2m_c kT)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \left(\frac{1}{2}\right)! = 2 \left(\frac{m_c kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (9.213)$$

— эффективная плотность состояний в зоне проводимости,

$$N_v = \frac{(2m_vkT)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} \left(\frac{1}{2}\right)! = 2 \left(\frac{m_vkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (9.214)$$

— эффективная плотность состояний в валентной зоне,

$$\mathcal{F}_j(\eta) = \frac{1}{j!} \int_0^\infty \frac{x^j dx}{\exp(x - \eta) + 1} \quad (9.215)$$

— интеграл Ферми с индексом $j = 1/2$. Здесь учтено, что $\frac{1}{2}! = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Следует отметить, что в общем случае для зоны проводимости и валентной зоны химические потенциалы, или уровни Ферми μ , отличаются. Тогда говорят о квазиуровне Ферми для электронов μ_e в зоне проводимости и дырок μ_h в валентной зоне.

Интеграл Ферми табулирован, при $\eta > 1,25$ он аппроксимируется выражением

$$\mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\eta) = \frac{4\eta^{\frac{3}{2}}}{3\pi^{\frac{1}{2}}} + \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{6\eta^{\frac{1}{2}}} \quad (9.216)$$

с погрешностью меньше 1,5 %. При $\eta < -4$, что соответствует невырожденному полупроводнику (статистика Максвелла — Больцмана), приближенное значение $\mathcal{F}_j(\eta)$ равно

$$\mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\eta) = \exp(\eta). \quad (9.217)$$

Величины $\eta_c = \xi_c/kT$ и $\eta_v = \xi_v/kT$ называют приведенными энергиями Ферми для электронов и дырок соответственно.

В собственном невырожденном полупроводнике $n = p$, и из выражений

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_{c0} - \mu}{kT}\right), \quad p = N_v \exp\left(\frac{E_{v0} - \mu}{kT}\right) \quad (9.218)$$

находим химический потенциал μ (энергия Ферми)

$$\mu = \frac{1}{2}(E_{c0} + E_{v0}) + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_v}{m_c}. \quad (9.219)$$

Величина $\frac{1}{2}(E_{c0} + E_{v0})$ соответствует середине запрещенной зоны полупроводника E_g , определяемой как разность энергий края зоны проводимости и валентной зоны

$$E_g = E_{c0} - E_{v0}, \quad (9.220)$$

как показано на рис. 9.5.

При равенстве эффективных масс электронов и дырок уровень Ферми не зависит от температуры и расположен посередине запрещенной зоны. Если $m_c \ll m_v$, уровень Ферми с ростом температуры приближается к краю зоны проводимости.

Вычислим плотность энтропии S_ρ (энтропия в расчете на единицу объема), определяемую выражениями (9.188) и (9.189), в которых суммы заменяем соответствующими интегралами:

$$\sum_j \frac{N_j}{V} = N_c \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\eta_c), \quad (9.221)$$

$$\begin{aligned} \sum_j \frac{N_j E_j}{V} &= \frac{N_c}{\frac{1}{2}!} \int_{E_{c0}}^{\infty} \frac{(E - E_{c0})^{\frac{1}{2}} (E - E_{c0}) dE}{\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1} = \\ &= N_c \frac{3}{2} kT \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\eta_c), \end{aligned} \quad (9.222)$$

а также

$$\begin{aligned} \sum_j g_j \ln \left[1 + \exp\left(\frac{\mu - E_j}{kT}\right) \right] &= \\ &= \frac{N_c}{\frac{1}{2}!} \int_0^{\infty} dx x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + \exp(\eta_c - x)) = N_c \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\eta_c). \end{aligned} \quad (9.223)$$

Последнее равенство получается с помощью интегрирования по частям с учетом того, что $\frac{3}{2}! = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$. Тогда для полной концентрации электронов с учетом концентраций на донорных $n_d^\times = N_d^\times/V$ и акцепторных $n_a^- = N_a^-/V$ уровнях получаем выражение

$$n = n_d^\times + n_a^- + N_c \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\eta_c). \quad (9.224)$$

Для плотности внутренней энергии $E_{\rho c}$ находим

$$E_{\rho c} = n_d^\times E_d + n_a^- E_a + N_c \frac{3}{2} kT \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\eta_c). \quad (9.225)$$

Подставляя выражения (9.221)–(9.225) в формулы (9.188) и (9.189),

находим следующее выражение для плотности энтропии $S_{\rho c}$:

$$\begin{aligned}
S_{\rho c} = & -\frac{\mu}{T} \left(n_d^{\times} - n_a^{\times} + N_c \mathcal{F}_{\frac{1}{2}}(\eta_c) \right) + \\
& + \frac{1}{T} \left(n_d^{\times} E_d - n_a^{\times} E_a + N_c \frac{3}{2} kT \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\eta_c) \right) + \\
& + k n_d \ln \left[1 + g_d \exp \left(\frac{\mu - E_d}{kT} \right) \right] + k n_a \ln \left[1 + g_a \exp \left(\frac{E_a - \mu}{kT} \right) \right] + \\
& + k N_c \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\eta_c).
\end{aligned} \tag{9.226}$$

Выражение (9.227) упрощается, если пренебречь донорами и акцепторами:

$$S_{\rho c} = -\frac{\mu}{T} n + \frac{E_{\rho c}}{T} + k N_c \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\eta_c) = \frac{\frac{5}{3} E_{\rho c} - n\mu}{T}. \tag{9.227}$$

Из выражения (9.190) определяется свободная энергия

$$F_{\rho c} = E_{\rho c} - T S_{\rho c} = n\mu - \frac{2}{3} E_{\rho c}. \tag{9.228}$$

Для случая дырок выражения для плотности энергии, энтропии и свободной энергии имеют сходный вид:

$$E_{\rho v} = -N_v \frac{3}{2} kT \mathcal{F}_{\frac{3}{2}}(\eta_v), \tag{9.229}$$

$$S_{\rho v} = -\frac{\frac{5}{3} E_{\rho v} - p\mu}{T}, \tag{9.230}$$

$$F_{\rho v} = E_{\rho v} - T S_{\rho v} = \frac{2}{3} E_{\rho v} - p\mu. \tag{9.231}$$

Эти выражения аналогичны соотношениям (9.225), (9.227) с той лишь разницей, что знаки перед энергией и уровнем Ферми заменены на обратные.

Для смешанной проводимости полная плотность энтропии S_{ρ} выражается в виде

$$S_{\rho} = S_{\rho c} + S_{\rho v}. \tag{9.232}$$

9.5.3 Низкоразмерные структуры

Современное развитие физики полупроводников непосредственно связано с исследованием низкоразмерных структур, которые нашли широкое применение в микро- и нанoeлектронике. Под низкоразмерными системами подразумевают системы, в которых движение электронов ограничено в пространстве. Структуры, в которых движение электронов ограничено в одном и свободно в двух других направлениях (**двухмерный электронный газ**), называют **структурами с квантовыми ямами** или **квантоворазмерными структурами**. Если ограничено движение электронов в двух направлениях и свободно в третьем (**одномерный электронный газ**), то такие структуры получили название **квантовых проволок**. В случае, когда движение электронов ограничено по всем трем направлениям (**нульмерный электронный газ**), это **квантовые ячейки**.

Квантоворазмерные структуры формируются, например, путем чередования сверхтонких слоев полупроводников с различной запрещенной зоной. Возникающие на границах раздела разрывы краев зон служат потенциальными барьерами для электронов и дырок, носители тока оказываются в квантовых ямах. Квантовые проволоки создаются при использовании инверсионных слоев в очень узких каналах транзисторных структур либо путем пространственного ограничения с помощью литографии и травления слоистых структур с квантовыми ямами.

Схематическое представление полупроводниковых структур показано на рис. 9.6. При ограничении движения электронов в одном из направлений размеры ограничивающей области составляют порядка длины свободного пробега электрона (~ 20 нм) и меньше.

С переходом от объемного случая к одно-, двух- и трехмерному квантовому ограничению плотность состояний носителей заряда изменяется от корневой до ступенчатообразной, обратнокорневой и дельтаобразной соответственно, как показано на рис. 9.7.

Основы теории полупроводниковых низкоразмерных структур изложены, например, в [15]. Рассмотрим некоторые особенности полупроводниковых структур пониженной размерности.

Квантоворазмерные структуры. Если движение электронов ограничено в одном направлении, например вдоль оси z , то энергетиче-

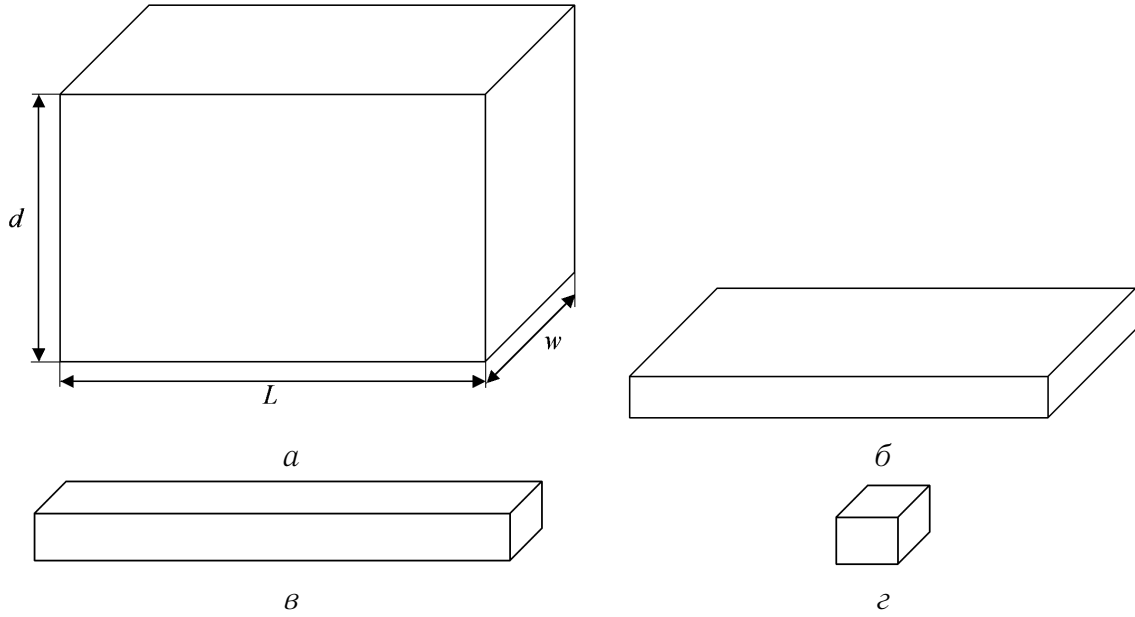


Рис. 9.6 Схематическое изображение полупроводниковых структур обычного типа (а), с квантовой ямой (б), в виде квантовой проволоки (в) и квантовой ячейки (г): d — толщина, w — ширина, L — длина структуры

ческий спектр электронов разбивается на подзоны. В случае изотропной эффективной массы собственные значения энергии электрона равны

$$E = E_{c0} + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_c} + E_{cn}, \quad (9.233)$$

где E_{c0} — дно зоны проводимости, k_x и k_y — проекции волнового вектора на оси x и y соответственно, m_c — эффективная масса электрона, E_{cn} — начальные уровни подзон с квантовым числом $n = 1, 2, 3 \dots$. Значение E_{cn} находится из решения уравнения Шредингера для квантовой ямы с высотой барьеров U_0 и шириной d , которое сводится к трансцендентному уравнению

$$E_{cn} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_c d^2} \left(n - \frac{2}{\pi} \operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{U_0}{E_{cn}} - 1} \right)^2. \quad (9.234)$$

В предельном случае бесконечно больших потенциальных барьеров (9.234) сводится к выражению

$$E_{cn} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_c d^2} n^2. \quad (9.235)$$

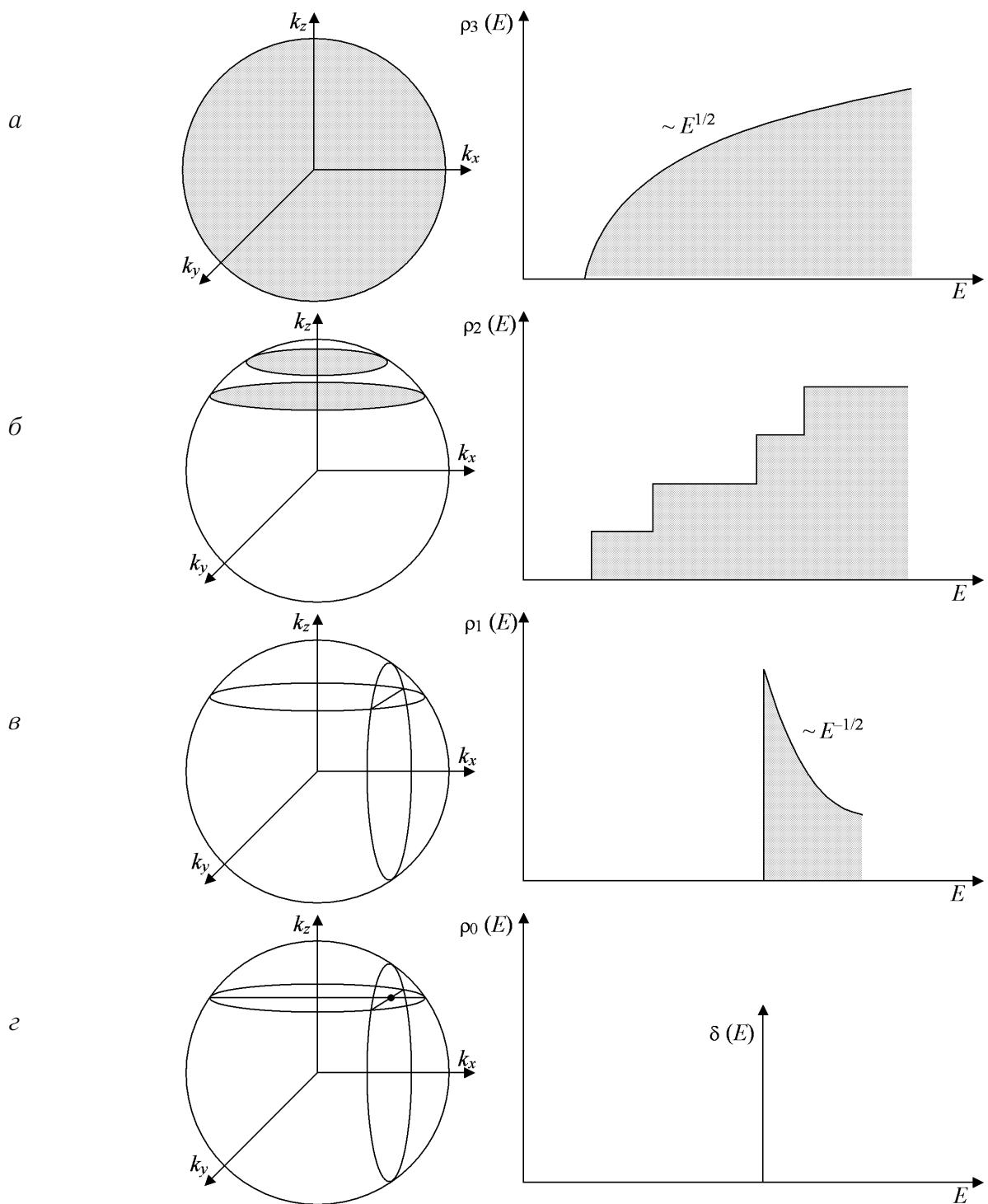


Рис. 9.7 Области пространства волнового вектора \vec{k} разрешенных состояний (закрашенные области) и плотности энергетических состояний в случае трех- (а), двух- (б), одно- (в) и нульмерного пространства (г)

При этом волновые функции электрона имеют вид

$$\psi_{cn} = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{\pi n}{d} z\right) e^{i(k_x x + k_y y)} u(\vec{r}), \quad (9.236)$$

где $u(\vec{r})$ — периодическая часть блоховской функции. Поскольку в рассматриваемом случае волновой вектор электрона имеет компоненты лишь в плоскости xy , плотность состояний приобретает ступенчатообразный характер, как показано на рис. 9.7, б, и находится как

$$\rho_{c2}(E)dE = 2 \sum_n \frac{S\hbar^2}{S \cdot d (2\pi\hbar)^2} dk_x dk_y = \frac{m_c}{\pi\hbar^2 d} \sum_n H_n(E) dE, \quad (9.237)$$

$$\rho_{c2}(E) = \frac{m_c}{\pi\hbar^2 d} \sum_n H_n(E) dE. \quad (9.238)$$

Здесь H_n — функция Хевисайда: $H_n(E) = 1$ при $E \geq E_{c0} + E_{cn}$ и $H_n(E) = 0$ при $E < E_{c0} + E_{cn}$.

Подставляя выражение для двумерной плотности состояний (9.238) в соотношение 9.209, находим двумерную концентрацию электронов

$$n_2 = N_{c2} \sum_n \ln \left(1 + \exp \frac{\mu_e - E_{c0} - E_{cn}}{kT} \right). \quad (9.239)$$

Здесь эффективная плотность состояний

$$N_{c2} = \frac{m_c kT}{\pi\hbar^2 d} \quad (9.240)$$

обратно пропорциональна толщине активного слоя d , T — температура электронного газа, μ_e — квазиуровень Ферми для электронов. Вводя квазиуровень Ферми для дырок F_h и учитывая наличие тяжелых и легких дырок с эффективными массами m_{vh} и m_{vl} соответственно, для концентрации дырок в квантовой яме находим

$$p_2 = \sum_i N_{vi2} \sum_m \ln \left(1 + \exp \frac{E_{v0} - E_{vim} - \mu_h}{kT} \right). \quad (9.241)$$

Здесь $N_{vi2} = m_{vi} kT / \pi\hbar^2 d$, E_{v0} — потолок валентной зоны, E_{vim} — начальные уровни подзон в валентной зоне, а индекс $i = h, l$ относится к тяжелым и легким дыркам соответственно. Концентрации электронов и дырок связаны между собой условием электронейтральности $p_2 = n_2 + N_2$, где через N_2 обозначена разность двумерных концентраций ионизованных акцепторов и доноров.

В выражениях (9.239) и (9.241) суммирование производится по подзонам, возникающим в квантовых ямах. При достаточно большой величине потенциальных барьеров уравнения для уровней подзон имеют вид (9.235).

Квантовые проволоки. Если движение электронов ограничено барьерами в направлениях y и z , то уровни энергии в приближении эффективной массы составляют

$$E = E_{c0} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_c} + E_{cnl}. \quad (9.242)$$

В предельном случае бесконечно больших барьеров начальные уровни подзон представляются суммой

$$E_{cnl} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_c} \left(\frac{n^2}{d^2} + \frac{l^2}{w^2} \right), \quad (9.243)$$

где $n, l = 1, 2, 3, \dots$ — квантовые числа, w — ширина квантовой проволоки. Полупроводниковые квантовые проволоки могут иметь также круглое сечение.

В этом случае плотность состояний, как видно из рис. 9.7, ν , в пределах отдельной подзоны уменьшается с энергией электронов $\sim 1/\sqrt{E}$ и определяется как:

$$\rho_{c1}(E)dE = 2 \sum_{n,l} \frac{L\hbar}{L \cdot dw (2\pi\hbar)} dk_x = \frac{\sqrt{2m_c}}{\pi\hbar dw} \sum_{n,l} \frac{1}{\sqrt{E - E_{c0} - E_{cnl}}} dE, \quad (9.244)$$

$$\rho_{c1}(E) = \frac{\sqrt{2m_c}}{\pi\hbar dw} \sum_{n,l} \frac{1}{\sqrt{E - E_{c0} - E_{cnl}}}. \quad (9.245)$$

Здесь E_{cnl} — начальные уровни подзон зоны проводимости с квантовыми числами $n, l = 1, 2, 3, \dots$. Если $d = w$, то уровни подзон с квантовыми числами $n = l$ оказываются дважды вырожденными. При анизотропной эффективной массе носителей вырождение может сниматься.

Заполнение подзон электронами описывается интегралом Ферми $\mathcal{F}_{-\frac{1}{2}}$ от соответствующего аргумента. Действительно, подставляя $\rho_{c1}(E)$ в соотношение 9.209, имеем

$$n_1 = N_{c1} \sum_{n,l} \mathcal{F}_{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu_e - E_{c0} - E_{cnl}}{kT} \right), \quad (9.246)$$

где $N_{c1} = \sqrt{2m_c kT/\pi/\hbar} dw$. Аналогичное выражение легко получить и для концентрации дырок p_1

$$p_1 = \sum_i N_{v1i} \sum_{m,k} \mathcal{F}_{-\frac{1}{2}} \left(\frac{E_{v0} - E_{vimk} - \mu_h}{kT} \right), \quad (9.247)$$

где $N_{v1i} = \sqrt{2m_v i kT/\pi/\hbar} dw$, E_{vimk} — начальные уровни подзон валентной зоны с квантовыми числами $m, k = 1, 2, 3 \dots$

Квантовые ячейки. При трехмерном квантовом ограничении носителей тока зонный энергетический спектр вырождается в набор дискретных уровней. Решение уравнения Шредингера в прямоугольном потенциальном ящике с размерами $d \times w \times L$ имеет вид

$$E_{cnlm} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_c} \left(\frac{n^2}{d^2} + \frac{l^2}{w^2} + \frac{m^2}{L^2} \right), \quad (9.248)$$

где $n, l, m = 1, 2, 3 \dots$ — квантовые числа, а соответствующие волновые функции представляются произведением периодической части блоховской функции $u(\vec{r})$ и огибающих функций для квантовых ям в направлениях x, y и z .

Для нульмерного электронного газа плотность состояний, как показано на рис. 9.7, \mathcal{g} , имеет вид δ -функции и определяется как

$$\rho_{c0}(E) = 2 \sum_{n,l,m} \frac{1}{Ldw} \delta(E - E_{c0} - E_{cnlm}). \quad (9.249)$$

Учитывая дискретный характер уровней в квантовой ячейке для концентрации электронов, имеем

$$n_0 = N_{c0} \sum_{n,l,m} \left(1 + \exp \frac{E_{c0} + E_{cnlm} - \mu_e}{kT} \right)^{-1}, \quad (9.250)$$

где $N_{c0} = 2/dwL$, E_{cnlm} — уровни энергии с квантовыми числами $n, l, m = 1, 2, 3 \dots$

Аналогичным образом находим выражение концентрации p_0 дырок

$$p_0 = \sum_i N_{v0i} \sum_{r,k,p} \left(1 + \exp \frac{-E_{v0} + E_{virkp} + \mu_h}{kT} \right)^{-1}, \quad (9.251)$$

где $N_{c0} = 2/dwL$, E_{virkp} — уровни энергии в валентной зоне с квантовыми числами $r, k, p = 1, 2, 3 \dots$

Если $d = w = L$, то некоторые уровни могут быть трех- или шестикратно вырождены.