

В. И. Шиманский    Е. П. Туромша  
Н. Н. Кольчевский

# ОСНОВЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

*Рекомендовано*

*Учебно-методическим объединением  
по естественно-научному образованию  
в качестве учебно-методического пособия  
для студентов учреждений высшего образования,  
обучающихся по специальностям  
1-31 04 01 «Физика (по направлениям)»,  
1-31 04 06 «Ядерная физика и технологии»*

УДК 538.9(075.8)

ББК 22.37я73-1

Ш61

Рецензенты:

кафедра микро- и нанoeлектроники

Белорусского государственного университета

информатики и радиоэлектроники (заведующий кафедрой

доктор физико-математических наук, профессор *В. Е. Борисенко*);

доктор физико-математических наук, доцент *Б. Б. Хина*

**Шиманский, В. И.**

Ш61 Основы физики твердого тела : учеб.-метод. пособие /  
В. И. Шиманский, Е. П. Туромша, Н. Н. Кольчевский. — Минск :  
БГУ, 2021. — 207 с.

ISBN 978-985-881-125-9.

Изложены основные положения физики твердого тела, в том числе элементы кристаллографии, а также упругие, тепловые, электрические и магнитные свойства твердых тел. Особое внимание уделено зонной теории кристаллов. Рассмотрено практическое применение законов физики твердого тела на примере решения типовых задач, приведены задания для самостоятельного выполнения, контрольные вопросы.

Для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по специальностям 1-31 04 01 «Физика (по направлениям)», 1-31 04 06 «Ядерные физика и технологии».

УДК 538.9(075.8)

ББК 22.37я73-1

ISBN 978-985-881-125-9

© Шиманский В. И.,

Туромша Е. П.,

Кольчевский Н. Н., 2021

© БГУ, 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Твердое тело представляет одно из агрегатных состояний существования вещества, которое, в отличие от других состояний, характеризуется конечной жесткостью по отношению к деформациям сдвига. Именно благодаря этому свойству твердые тела нашли широкое применение в практических целях: от бытового использования до космических и ядерных технологий. Однако применение того или иного твердого тела в конкретной области невозможно без описания и предсказания его физических свойств, которые, в свою очередь, определяются его составом и структурой. Физика твердого тела — это наука о строении, структуре и свойствах твердых тел. Она основывается на квантово-статистических подходах к описанию взаимодействия частиц, которые формируют единую кристаллическую решетку, определяющую многие свойства кристаллов.

Учебно-методическое пособие состоит из пяти глав, логически связанных друг с другом и включающих теоретическое объяснение физических законов и понятий, а также подробно разобранные задачи, задачи для самостоятельного решения и контрольные вопросы для самопроверки знаний. В конце приведен список литературы, использование которой позволит студентам более подробно ознакомиться с интересующими их вопросами.

Материал в книге выстроен таким образом, что в первых двух главах дается общее представление о кристаллическом строении твердых тел и физических свойствах, обусловленных исключительно ионной подсистемой кристаллов. В третьей главе описываются свойства свободного электронного газа, присутствующего во многих кристаллах, а также те явления, которые объясняются электронной подсистемой. В четвертой и пятой главах рассматриваются свойства кристаллов, связанные со взаимодействием кристаллической решетки и электронной подсистемы.

Учебно-методическое пособие написано на основе курса лекций, который читается на физическом факультете БГУ для специальности «физика (научно-исследовательская деятельность)». Авторы благодарны студентам, прослушавшим данный курс и сделавшим ряд замечаний, которые позволили усовершенствовать метод подачи и объяснения материала.

Книга будет полезна для студентов, магистрантов, аспирантов физических и технических специальностей, интересующихся не только физикой твердого тела или физическим материаловедением, но и смежными областями.

# Глава 1

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

### 1.1. Кристаллическая решетка

Сегодня известно более 100 000 различных, как природных, так и искусственно созданных, структур, находящихся в твердом состоянии. Главным отличием всех твердых тел друг от друга является тип структурных единиц, из которых они состоят, а также их взаимное расположение в пространстве. Под структурными единицами понимаются атомы, молекулы, ионы, атомные конгломераты, закономерно расположенные в пространстве.

Большинство твердых тел имеют кристаллическую структуру, т. е. обладают закономерным расположением структурных единиц (атомов, молекул ионов) в пространстве. Эти частицы периодически повторяются через строгие промежутки. О таких твердых телах, которые обладают кристаллическим строением, говорят как о кристаллах. В дальнейшем будем говорить о структурных частицах твердого тела как об атомах, подразумевая любой из возможных типов.

Геометрической схемой, описывающей взаимное расположение атомов в кристалле, является пространственная, или кристаллическая, решетка. Она строится на трех некопланарных трансляциях (векторах), или параметрах, решетки:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Зная три основные трансляции и положение одного атома в решетке, можно полностью восстановить пространственную решетку во всех трех направлениях. Точки пересечения трансляций, определяющих пространственную решетку, называются узлами решетки. Следует отметить, что узел может находиться как в цен-

тре масс атома решетки, так и в точке между атомами, т. е. не соответствовать никакому определенному атому.

Три элементарные трансляции решетки определяют элементарную ячейку кристалла. В 1848 г. О. Браве показал, что все многообразие кристаллических структур можно описать с помощью 14 решеток, отличающихся типом элементарных ячеек. Такие ячейки называются ячейками Браве.

Однако выбор элементарных трансляций может быть неоднозначен. Для выбора ячейки Браве пользуются следующими условиями:

1) симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла;

2) элементарная ячейка должна содержать максимально возможное число прямых углов (или равных углов) и равных ребер;

3) элементарная ячейка должна обладать минимальным объемом.

Следует иметь в виду, что руководствоваться вышеперечисленными правилами необходимо в строго приведенном порядке, т. е. самое строгое правило 1.

На рис. 1.1 представлена некоторая схема пространственного расположения атомов в плоской сетке и несколько вариантов выбора элементарной ячейки.

Ячейка 2 — наименьшая по площади, но она не соответствует симметрии сетки (нет ни одной плоскости симметрии) и у нее нет прямых углов. Ячейка 1 соответствует симметрии сетки, но у нее нет прямых углов. Поэтому эти ячейки нельзя выбрать в качестве элементарных. Ячейки 3 и 4 удовлетворяют симметрии сетки, имеют максимально возможное количество прямых углов, но ячейка 3 не удовлетворяет условию минимума площади. Таким образом, используя последовательно три условия выбора элементарной ячейки, в качестве элементарной необходимо выбрать ячейку 4, хотя эта ячейка и не является примитивной.

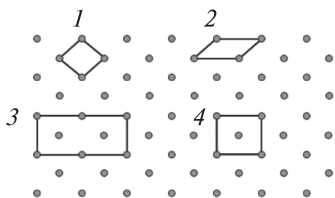


Рис. 1.1. Варианты выбора элементарной ячейки в плоской сетке

Для геометрического описания элементарных ячеек обычно выбирают кристаллографическую систему координат, в общем случае косоугольную, координатные оси которой совпадают с направлением векторов трансляции. На координатных осях выбирают расстояния между ближайшими атомами, называемые параметрами ячейки или параметрами решетки. Помимо трех параметров ячейки,

для полного описания формы ячейки необходимо также указать углы между координатными осями. Углом  $\alpha$  обозначается угол между осями с параметрами  $b$  и  $c$ , углом  $\beta$  — между осями  $a$  и  $c$ , углом  $\gamma$  — между осями  $a$  и  $b$ . Таким образом, шесть параметров  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  полностью определяют форму элементарной ячейки.

В некоторых случаях удастся выбрать элементарную ячейку в виде примитивной ячейки, т. е. такой, у которой узлы имеются только в вершинах параллелепипеда. Тем не менее оказывается удобнее выбирать ячейки сложные (непримитивные), так как они наилучшим образом отражают симметрию кристалла. В связи с этим по характеру взаимного расположения основных трансляций в элементарной ячейке все решетки Браве делятся на четыре типа: примитивные ( $P$ ), базоцентрированные ( $A, B, C$ ), объемноцентрированные ( $I$ ), гранецентрированные ( $F$ ).

В объемноцентрированных  $I$ -ячейках имеется дополнительный узел в центре ячейки, в гранецентрированных  $F$ -ячейках — дополнительные узлы в середине каждой грани, в базоцентрированных ячейках — дополнительные узлы в центрах противоположных граней. На рис. 1.2 приведены все возможные типы решеток Браве.

Кубические ячейки являются самыми симметричными, в то время как триклинные — наименее симметричные. Как правило, в наиболее симметричные структуры кристаллизуются простые твердые тела, т. е. состоящие из одного типа атомов, например простые металлы. Соединения металлов и неметаллов, например оксиды, карбиды или органические соединения, являются менее симметричными.

Существует еще один способ выбора примитивной ячейки. Рассмотрим для примера плоскую сетку. В качестве центра ячейки возьмем один из узлов. Проведем векторы к ближайшим эквивалентным узлам решетки (рис. 1.3). Построим плоскости, проходящие через середины этих векторов, и перпендикулярные к ним. Площадь (а в трехмерном случае — объем), которую ограничат эти плоскости, и будет элементарной ячейкой. Такая ячейка называется ячейкой Вигнера — Зейтца. Она играет важную роль в теории электронных свойств твердых тел.

Если выбраны три основные трансляции в кристалле, то положение любого атома в нем относительно выбранного может быть определено с помощью радиус-вектора  $\vec{R}$ :

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

где  $m, n, p$  — произвольные целые числа.

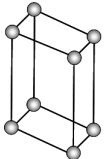
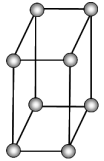
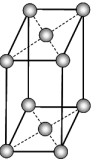
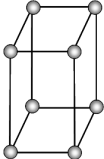
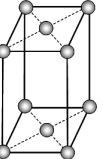
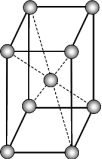
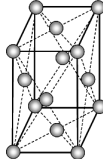
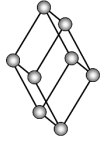
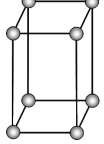
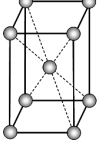
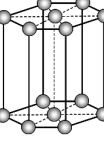
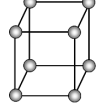
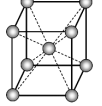
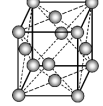
Сингония	Тип решетки			
	примитивная	базоцентри- рованная	объемноцен- трированная	гранцентри- рованная
Триклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Моноклинная $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$				
Ромбическая $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональная $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Тетрагональ- ная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Гексагональная $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Кубическая $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Рис. 1.2. Типы решеток Браве



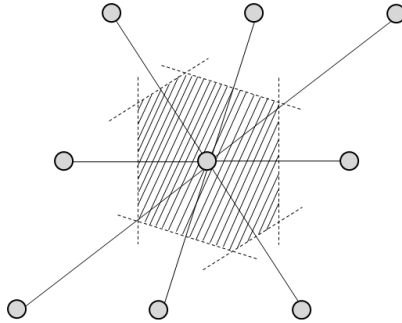


Рис. 1.3. Построение для выбора ячейки Вигнера – Зейтца

Выполнение условия (1.1) для произвольных сколь угодно больших целых чисел связывается с основным свойством кристалла – наличием дальнего порядка, т. е. корреляции взаимного расположения атомов на любых расстояниях, которые намного превышают межатомные. Дальний порядок, или трансляционная симметрия, характерен не только для взаимного расположения атомов, но и для физических свойств кристалла. Две точки кристалла, связанные между собой вектором трансляции (1.1), являются эквивалентными, и физические свойства в них одинаковы. Другими словами, некоторое свойство кристалла  $F$  одинаково в двух его точках, которые связаны вектором трансляции:

$$F(\vec{r}) = F(\vec{r} + \vec{R}). \quad (1.2)$$

Характерные размеры атомов находятся в диапазоне от 0,046 нм (для наименьшего атома водорода) до 0,153 нм (для наибольшего атома урана). Расстояние между атомами в твердых телах также составляет 0,2–0,6 нм (табл. 1.1). Такой малый размер атомов и межатомных расстояний требует особых методов для экспериментального определения структуры твердых тел, т. е. типа элементарной ячейки и ее параметров. Основным методом в данном случае является дифракция рентгеновских лучей. Рентгеновский диапазон электромагнитных волн как раз соответствует межатомному расстоянию, что позволяет рассматривать кристаллическую решетку как дифракционную решетку для таких волн. При отражении рентгеновских лучей от двух параллельных атомных плоскостей, в зависимости от расстояния между ними, может происходить либо их усиление, либо погасание. Определив, при каких углах дифракции наблюдаются дифракционные максимумы,

можно восстановить расстояние между плоскостями атомов по соотношению Вульфа – Брэггов:

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

где  $d$  – расстояние между атомными плоскостями;  $\theta$  – угол дифракции (угол, на котором появляются дифракционные максимумы);  $n$  – порядок отражения;  $\lambda$  – длина волны излучения.

Таблица 1.1

**Атомные радиусы и параметры решетки  
некоторых кубических кристаллов  
(при комнатной температуре)**

Металл	Атомный радиус, нм	Параметр решетки, нм
Al	0,143	0,405
V	0,131	0,303
Cr	0,127	0,288
Fe	0,126	0,287
Ni	0,124	0,352
Cu	0,128	0,362
Mo	0,140	0,315
Ag	0,144	0,408
W	0,141	0,316
Au	0,144	0,408

Кроме кристаллических веществ в природе встречаются аморфные тела, в которых отсутствует дальний порядок. Определенная корреляция взаимного расположения атомов наблюдается только у смежных частиц на расстояниях, сравнимых с межатомными. При увеличении расстояний всякая корреляция исчезает (рис. 1.4). В этом случае говорят, что аморфные тела характеризуются ближним порядком. Для аморфных тел выражение (1.1) справедливо только для небольших целых чисел.

Кристаллы характеризуются химическим составом и структурой. Первый предполагает, какие химические элементы и в каких соотношениях входят в его состав. Структура подразумевает под собой взаимное пространственное расположение атомов. Многие структурные состояния твердых тел можно классифицировать исходя из двух крайних случаев – кристаллического и аморфного состояния. Удивительно, но соединения с одним и тем же химическим составом могут существовать в обоих со-

стояниях. Например, оксид кремния  $\text{SiO}_2$  существует в своей кристаллической форме как кварц и в разупорядоченной форме – как обычное стекло. Стекло состоит из идентичных элементов  $\text{SiO}_2$ , хаотично расположенных друг относительно друга.

Самым эффективным образом дальний или ближний порядок проявляется в дифракции. Если, например, пучок частиц (фотонов, электронов, нейтронов и т. д.) направить на

образец, то при взаимодействии с атомами образца частицы отклоняются от своих первоначальных траекторий, или, как говорят, рассеиваются. В случае аморфного вещества число частиц, рассеянных в определенном направлении, непрерывно изменяется в зависимости от угла отклонения. Полученная дифракционная картина состоит из центрального пятна, соответствующего недифрагированным частицам, вокруг которого расположены несколько колец, соответствующих средним межатомным расстояниям, наиболее часто встречающимся в данном веществе. В случае кристаллического строения вещества периодичность атомных позиций приводит к тому, что в некоторых выделенных направлениях, характерных для геометрии кристалла, происходит усиление (или ослабление) рассеянных волн вследствие интерференции. Результатом дифракции является система упорядоченно расположенных точек, которые характеризуют периодичность и симметрию кристалла.

Общая симметрия дифракционной картины кристалла указывает на геометрическую форму элементарных ячеек, из которых он построен. Хотя нет никаких геометрических ограничений на размер элементарной ячейки, которая в некоторых органических соединениях может достигать нескольких десятков нанометров, но на форму ячеек накладываются строгие ограничения, связанные с симметрией. Раз кристалл строится трансляцией элементарной ячейки в трех некомпланарных направлениях, то эти ячейки должны заполнять пространство без каких-либо промежутков. Лишь немногие трехмерные фигуры могут таким образом целиком заполнить пространство: это многогранники, обладающие осями симметрии второго порядка (вращение на угол  $2\pi/2$ ), третьего порядка (вращение на угол  $2\pi/3$ ), четвертого порядка (вращение на угол  $2\pi/4$ ) и шестого порядка (вращение на угол  $2\pi/6$ ). Другие вращательные симметрии недопустимы. В частности, ячейка кристал-

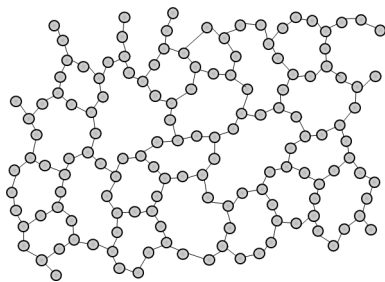


Рис. 1.4. Структура аморфного состояния вещества

лической решетки ни при каких обстоятельствах не может быть многогранником с осью симметрии пятого порядка, т. е. ее нельзя совместить с самой собой поворотом на угол  $2\pi/5$ .

В 1984 г. появились первые сообщения об открытии сплавов, обладающих кристаллической симметрией с осями пятого порядка, о чем явно свидетельствовали дифракционные картины. Примерами таких кристаллов являлись сплавы алюминия и марганца, а впоследствии были получены в системах Al – Li – Cu и Al – Li – Cu – Mg при скоростной кристаллизации расплавов. Такие кристаллы с икосаэдрической симметрией (наличие осей симметрии пятого порядка), декагональной симметрией (10-го порядка), додекагональной симметрией (20-го порядка) называются квазикристаллами.

## 1.2. Дефекты кристаллического строения твердых тел

Модель кристалла в виде бесконечной кристаллической решетки – это всего лишь математическая идеализация. В реальных условиях существуют различные отклонения от периодичности в расположении атомов. Под **дефектом кристаллического строения твердого тела** понимают любое отклонение расположения атомов от периодического. Во многих случаях дефекты оказывают существенное влияние на свойства твердых тел. А такие процессы, как пластическая деформация, диффузия, вообще не могли бы происходить, если бы кристалл был лишен дефектов.

В основу классификации дефектов положено количество пространственных измерений дефекта, несоизмеримых с межатомными расстояниями (намного их превышающих). Согласно данному критерию выделяют следующие виды дефектов:

1) **нульмерные (точечные)** – не существует ни одного измерения, превышающего межатомные расстояния. Во всех трех взаимно перпендикулярных направлениях размер дефекта соизмерим с межатомным расстоянием. К точечным дефектам относят вакансии, межузельные атомы, примесные атомы внедрения и примесные атомы замещения;

2) **одномерные (линейные)** – в одном направлении дефект имеет размеры намного больше межатомных, а в двух других соизмерим с межатомным расстоянием. Наиболее распространенными линейными дефектами являются дислокации и дисклинации;

3) **двумерные (поверхностные)** – в двух измерениях их размер превышает межатомные расстояния. К двумерным дефектам может быть от-

несена свободная поверхность кристалла, на которой происходит обрыв периодического расположения атомов;

4) *трехмерные (объемные)* – во всех трех измерениях дефект превосходит межатомные расстояния. К числу трехмерных дефектов относят макропоры, включения, трещины и пр.

Наиболее распространенными дефектами в кристаллах являются точечные дефекты (рис. 1.5). Вокруг любого точечного дефекта происходит искажение кристаллической решетки, т. е. точечный дефект в первом приближении можно рассматривать как центр сжатия или разряжения в однородной упругой среде. Поскольку вакансии стремятся стянуть решетку вокруг себя, то ее следует рассматривать как центр всестороннего растяжения (решетка стремится вернуться в исходное состояние, растянуться). Межузельный атом – центр напряжения сжатия. Из теории упругости следует, что величина механических напряжений вокруг точечного дефекта (как точечного источника) убывает обратно третьей степени расстояния.

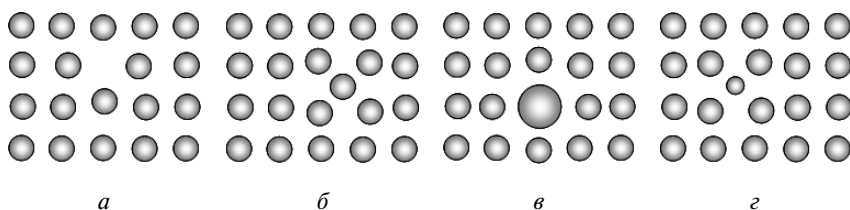


Рис. 1.5. Типы точечных дефектов:

*a* – вакансия; *б* – межузельный атом;

*в* – примесный атом замещения; *г* – примесный атом внедрения

Точечные дефекты, в частности вакансии, могут появляться в кристаллах за счет тепловых процессов (механизм образования вакансий по Шоттки). В этом случае атом поверхностного слоя приобретает избыток энергии от соседних атомов и испаряется из кристалла (или переходит в адсорбированный слой, что проще, так как обрываются не все связи). Через некоторое время на место ушедшего атома поверхностного слоя переходит атом из более глубокого слоя. Так образуется вакансия, движущаяся в глубь кристалла. Кристалл как бы растворяет пустоту. Следовательно, источником тепловых вакансий являются свободные поверхности кристалла.

Другим механизмом, приводящим к появлению точечных дефектов, является облучение кристалла высокоэнергетическими заряженными частицами (механизм образования точечных дефектов по Френ-

келю). При облучении кристалла высокоэнергетическими частицами последние выбивают атомы из узлов решетки, в результате чего образуется френкелевская пара — межузельный атом и вакансия. По механизму Френкеля могут образовываться и тепловые дефекты, но для этого необходимы более высокие флуктуации энергии.

Примесные атомы могут появляться в результате ионной имплантации или других технологических процессов.

При нормальных условиях (находясь в термодинамическом равновесии) любой кристалл содержит в себе определенное количество точечных дефектов.

Так как на образование любого дефекта тратится дополнительная энергия, то наличие дефектов в решетке повышает ее энергию. Энергия образования вакансий составляет около 1 эВ, для межузельного атома — около 3–4 эВ. Несмотря на увеличение энергии кристалла с повышением концентрации дефектов, он должен содержать некоторое их количество. Рассмотрим равновесную концентрацию тепловых вакансий.

Равновесное состояние кристалла при определенной температуре характеризуется минимумом свободной энергии Гельмгольца  $F$ :

$$F = U - TS,$$

где  $U$  — внутренняя энергия кристалла;  $T$  — температура;  $S$  — энтропия.

Так как на образование одной вакансии затрачивается работа, то увеличение их концентрации ведет к росту внутренней энергии всего кристалла. Однако одновременно с этим увеличивается энтропия всей системы, что обуславливает повышение связанной энергии  $TS$ . Их баланс и определяет равновесную концентрацию вакансий.

При введении  $n$  вакансий в кристалл свободная энергия изменится на величину  $\Delta F$ :

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS),$$

а если считать температуру постоянной величиной, то

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Будем считать, что число вакансий не очень велико, так что они практически не взаимодействуют друг с другом и энергия их образования не зависит от их количества. Тогда изменение внутренней энергии  $\Delta U$  может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta U = nE_0,$$

где  $E_0$  — энергия образования одной вакансии.

При введении в кристалл вакансий происходит также увеличение его энтропии, которая состоит из колебательной и конфигурационной частей.

Энтропия системы есть функция вероятности ее состояния:  $S = k \ln W$ , где  $W$  — число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние. Точечные дефекты сильно увеличивают конфигурационную энтропию. Если в кристалле имеется  $N$  одинаковых атомов, то для него характерна только одна конфигурация (если атомы поменять местами, то ничего не изменится, так как атомы неразличимы). Если заменить всего лишь один атом на вакансию, число возможных микросостояний увеличится с 1 до  $N$  (вакансия может находиться в любом положении).

При увеличении числа вакансий резко возрастает число возможных способов их размещения в решетке. При наличии  $N$  узлов и  $n$  вакансий число микросостояний  $W$  равно  $N!/(N-n)!n!$ . Тогда изменение конфигурационной энтропии (или энтропии смешения) может быть записано в следующем виде:

$$\Delta S_{\text{см}} = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}.$$

Вблизи точечных дефектов частота колебаний атомов изменяется — становится ниже. В результате увеличивается число вероятных микросостояний и энтропия дополнительно возрастает. Пусть при образовании одной вакансии колебательная энтропия составляет  $S_0$ , тогда при образовании  $n$  вакансий увеличение колебательной энтропии составит  $nS_0$ .

Общее увеличение энтропии составит

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + nS_0.$$

Изменение свободной энергии

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = nE_0 - T \left( k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + nS_0 \right).$$

Принимая во внимание, что количество атомов в кристаллической решетке, как и число вакансий, достаточно велико, можно воспользоваться приближенной формулой Стирлинга  $\ln x! \approx x \ln x - x$ . С учетом этого изменение свободной энергии можно переписать в следующем виде:

$$\Delta F = nE_0 - kT \left( N \ln N - N - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) - n \ln n + n + n \frac{S_0}{k} \right),$$

или после преобразования

$$\Delta F = nE_0 - kT \left( N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n + n \frac{S_0}{k} \right).$$

Для нахождения равновесной концентрации вакансий, находящихся в тепловом равновесии с кристаллом при данной температуре, потребуем выполнения условия

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial n} = 0.$$

После нахождения соответствующей производной и приравнивания ее к нулю находим

$$\frac{n}{N - n} = \exp\left(\frac{S_0}{k}\right) \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right).$$

Если считать, что  $N \gg n$ , и пренебречь множителем с колебательной энтропией, что справедливо для большинства металлов, то равновесная концентрация вакансий  $C_V$  при температуре  $T$  может быть оценена по следующему соотношению:

$$C_V = \frac{n}{N} = \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right). \quad (1.3)$$

Аналогичные рассуждения справедливы и для межузельных атомов с той лишь разницей, что они обладают другой энергией активации.

Например, для меди энергия образования вакансий равна 1,1 эВ, тогда соответствующие равновесные концентрации вакансий при различных температурах будут соответствовать представленным в табл. 1.2.

Таблица 1.2

**Равновесные концентрации вакансий  
для меди при различных температурах**

$T, \text{ К}$	300	700	1100	1350
$C_V$	$10^{-19}$	$10^{-8}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$

Образовавшиеся дефекты в кристаллах не являются замороженными, а постоянно за счет тепловых колебаний мигрируют по всему объему кристалла. При случайных сближениях вакансий они могут объединяться в комплексы – дивакансии, тривакансии и т. д. При этом уменьшается их суммарная поверхность, и такая структура становится более устойчивой.

Концентрация вакансий в кристаллах может существенно отличаться от равновесного значения, что может быть достигнуто за счет таких процессов, как закалка или термический отжиг. Под закалкой понимается резкое понижение температуры твердого тела. Как было показано выше, с понижением температуры равновесная концентрация вакансий уменьшается по экспоненциальному закону (1.3). Следовательно, при



резком снижении температуры твердого тела процесс диффузионного выравнивания концентрации вакансий пройти не успевает и фиксируется избыточная концентрация вакансий, характерная для температуры, с которой начиналась закалка. В этом случае кристалл пересыщается вакансиями. Термический отжиг можно рассматривать как процесс, обратный закалке. С его помощью пытаются избавиться от избыточной концентрации вакансий. Материал, в котором существует большая концентрация вакансий, выдерживается при достаточно высокой температуре в течение длительного времени. За счет увеличения миграционной способности вакансии исчезают на различных стоках, в качестве которых могут служить свободная поверхность кристалла, границы зерен, межфазные границы, и в результате концентрация вакансий падает. Таким образом, за счет температурного воздействия на твердое тело можно контролировать концентрацию в нем точечных дефектов.

Примером линейных дефектов, т. е. дефектов, которые в одном из пространственных измерений имеют размеры существенно больше межатомных расстояний, служат дислокации. Схематическое изображение дислокации показано на рис. 1.6. Представим, что в кристалл вставлена дополнительная, неполная атомная плоскость  $AB$ , называемая экстраплоскостью. В этом случае кристаллическая решетка становится искаженной вблизи края экстраплоскости, т. е. точки  $B$ , в то время как во всех остальных частях идеальная структура кристалла не нарушается. Под дислокацией понимается край экстраплоскости, который распространяется по всему кристаллу, нигде не обрываясь, и имеет выходы на его поверхности. Дислокация — это своего рода узкая цилиндрическая область, локализованная вблизи края экстраплоскости.

Стоит отметить, что получить кристалл, абсолютно лишенный дислокаций, как и в случае с точечными дефектами, невозможно. Для количественной характеристики числа дислокаций в кристалле вводят понятие плотности дислокаций, т. е. число их выходов на единицу площади, измеряемой в  $\text{см}^{-2}$ . Наиболее идеальные кристаллы обладают плотностью дислокаций  $10^4$ – $10^6 \text{ см}^{-2}$ , в сильно деформированных кристаллах этот параметр может достигать  $10^{12}$ – $10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Именно наличием дислокаций в кристаллах объясняется процесс их пластической деформации, который связан с движением дислокаций.

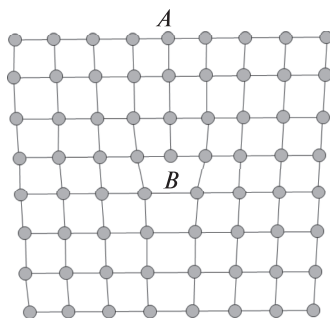


Рис. 1.6. Схематическое изображение дислокации в кристаллической решетке:  $A, B$  — экстраплоскость

### 1.3. Образование твердой фазы из расплава

Равновесие той или иной фазы, например твердой или жидкой, при фиксированных значениях температуры и давления определяется минимумом энергии Гиббса  $G$ :

$$G = U + pV - TS.$$

На рис. 1.7 представлены схематические зависимости энергии Гиббса для жидкой фазы  $G_L$  и соответствующей твердой фазы  $G_S$  от температуры. При температуре выше критической  $T_m$   $G_L < G_S$ , следовательно, устойчивой является жидкая фаза. При температуре ниже  $T_m$   $G_S < G_L$  и стабильной становится твердая фаза. При температуре  $T_m$  происходит фазовый переход. При понижении температуры такой переход называется кристаллизацией, а при повышении температуры – плавлением.

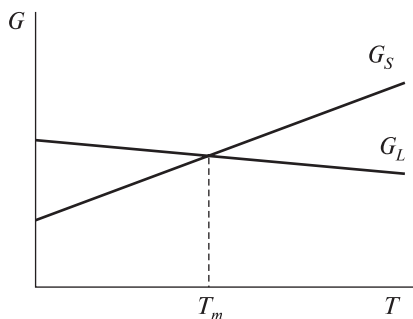


Рис. 1.7. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для твердой ( $G_S$ ) и жидкой фазы ( $G_L$ )

Рассмотрим механизм кристаллизации жидкости и образования твердой фазы из расплава. В жидком состоянии атомы вещества располагаются хаотично и совершают беспорядочные движения (перескоки) из одного положения в другое. В некоторый момент времени может оказаться, что в локальной области в жидкости расположение атомов соответствует их расположению в твердой фазе этого же вещества. Такая локальная область называется зародышем кристаллизации. Если увеличение зародыша кристаллизации за счет присоединения к нему атомов из жидкости будет способствовать снижению энергии системы, то зародыш будет расти, а жидкость будет постепенно пере-

ходить в твердое состояние. Если же увеличение зародыша кристаллизации будет приводить к увеличению энергии, то такой процесс будет энергетически невыгодным и зародыш будет самопроизвольно распадаться. Таким образом, кристаллизация расплава представляет собой двухэтапный процесс – образование зародыша кристаллизации и его последующий рост.

Если образование зародыша кристаллизации происходит случайным образом в объеме расплава, то такая кристаллизация называется гомогенной. Для ее реализации необходимо достичь достаточно высокой чистоты расплава, что технически не всегда является простой задачей. В противном случае присутствующие загрязнения в виде микрочастиц вторых фаз, находящиеся в нерасплавленном состоянии, будут уже готовыми зародышами кристаллизации. Такая кристаллизация называется гетерогенной.

Рассмотрим процесс гомогенной кристаллизации при некоторой фиксированной температуре  $T$ . Пусть в объеме расплава сформировался зародыш сферической формы радиуса  $r$ . Тогда увеличение размера зародыша за счет присоединения атомов из расплава на его поверхность будет приводить к изменению его свободной энергии  $\Delta F$ :

$$\Delta F = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_V + 4\pi r^2 \gamma,$$

где  $\Delta F_V$  – изменение свободной энергии единицы объема;  $\gamma$  – удельная свободная энергия межфазной границы. Первое слагаемое в выражении представляет собой изменение свободной энергии за счет увеличения объема, а второе – за счет увеличения площади поверхности.

Для нахождения величины  $\Delta F_V$  используем определение свободной энергии, тогда

$$\Delta F_V = \Delta U_V - T\Delta S_V, \quad (1.4)$$

где  $\Delta U_V$  и  $\Delta S_V$  – изменения внутренней энергии и энтропии единицы объема соответственно. Выражение (1.4) записано для произвольной температуры. Его, в частности, можно записать и для температуры плавления  $T_m$ , учтя при этом, что изменение внутренней энергии в данном случае представляет собой скрытую теплоту фазового перехода (плавления или кристаллизации):

$$\Delta F_V = -\lambda - T_m \Delta S_V,$$

где  $\lambda$  – скрытая теплота фазового перехода. Знак « $\leftarrow$ » перед  $\lambda$  указывает на выделение теплоты из системы, что характерно именно для процес-

са кристаллизации. Однако при кристаллизации при температуре  $T_m$  изменение свободной энергии равно нулю. Следовательно, получаем

$$\Delta S_V = -\frac{\lambda}{T_m}.$$

Отсюда

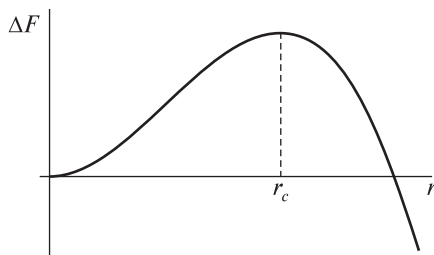
$$\Delta F_V = -\lambda + \frac{\lambda T}{T_m} = -\lambda \frac{T_m - T}{T_m}.$$

Тогда полное изменение свободной энергии

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 \lambda \frac{T_m - T}{T_m} + 4\pi r^2 \gamma.$$

Из полученного выражения видно, что часть свободной энергии, связанная с формированием межфазной поверхности, всегда положительна. Знак объемной части свободной энергии зависит от соотношения температуры кристаллизации вещества и рассматриваемой температуры.

Схематически зависимость изменения свободной энергии от размера зародыша показана на рис. 1.8.



*Рис. 1.8.* Зависимость изменения свободной энергии Гельмгольца от размера зародыша кристаллизации

Из представленной зависимости видно, что имеется некоторый критический размер зародыша кристаллизации  $r_c$ , соответствующий максимуму изменения свободной энергии. Если в расплаве случайным образом сформировался зародыш, размер которого меньше критического, то его дальнейшее увеличение за счет присоединения соседних атомов на поверхность вызовет увеличение свободной энергии. Следовательно, такому зародышу энергетически выгодно распастись. Если формируется зародыш с размером большим, чем критический, то его рост будет приводить к снижению свободной энергии, и ему энергетически

выгодно увеличиваться в размере. Таким образом, формирование твердой фазы из расплава за счет роста зародыша кристаллизации возможно лишь в том случае, если его размер превосходит критическое значение.

Для нахождения критического радиуса зародыша кристаллизации используем условие максимума изменения свободной энергии:

$$\left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} \right|_{r=r_c} = 0,$$

$$\frac{\partial(\Delta F)}{\partial r} = -4\pi r^2 \lambda \frac{T_m - T}{T_m} + 8\pi r \gamma.$$

Отсюда можно найти критический радиус зародыша кристаллизации:

$$r_c = \frac{2\gamma T_m}{\lambda(T_m - T)}.$$

Анализируя полученное выражение, можно заметить, что если температура расплава превышает температуру кристаллизации, то размер критического зародыша становится отрицательным, что является физически противоречивым. Это говорит о том, что при такой температуре процесс кристаллизации невозможен. Если температура расплава в точности равна температуре кристаллизации  $T_m$ , то размер критического зародыша становится бесконечно большим, что также не может быть реализовано. Для начала кристаллизации расплава необходимо опустить температуру ниже температуры кристаллизации хотя бы на небольшое значение. Это явление называется переохлаждением расплава, наличие которого является необходимым условием начала кристаллизации.

Если в объеме расплава сформировался единственный зародыш кристаллизации и весь кристалл вырастает из него, то он называется **монокристаллом**. Если в расплаве формируется множество зародышей, то отдельные монокристаллики растут из каждого из них до момента столкновения друг с другом. В общем случае отдельные монокристаллики, называемые зернами, располагаются хаотически относительно друг друга. О таком кристалле говорят как о **поликристалле**. В обычных условиях вырастают поликристаллы с размерами зерен от 10 до 100 мкм.

Большая степень переохлаждения расплава приводит к резкому уменьшению критического радиуса зародышей, а следовательно, вероятность их формирования возрастает. В этом случае образуется большое количество центров кристаллизации и самих зерен. Однако размер зерен может существенно уменьшаться. Это является одним из способов формирования объемных нанокристаллических твердых тел, размер зерен в которых менее 100 нм.

## 1.4. Химическая связь в кристаллах

Атомы, находясь в узлах кристаллической решетки, совершают колебания около положений равновесия, следовательно, обладают кинетической энергией  $W_K$ . Также атомы взаимодействуют друг с другом, обладая потенциальной энергией  $W_P$ . Сумма этих двух энергий всех атомов и есть полная энергия всего кристалла  $W_{crys}$ .

Для существования стабильной связи между атомами в кристалле необходимо, чтобы полная энергия кристалла была меньше полной энергии такого же количества отдельных атомов, удаленных на бесконечность:

$$W_{crys} = W_K + W_P < \Sigma W_{at}.$$

Разность полной энергии изолированных атомов и полной энергии кристалла называется энергией связи  $W_{св}$  или когезионной энергией:

$$W_{св} = \Sigma W_{at} - W_{crys}.$$

Другими словами, энергия связи кристалла представляет собой энергию, которую необходимо затратить для его разделения на невзаимодействующие атомы.

Так как энергия всего кристалла зависит от количества входящих в его состав атомов, то принято использовать энергию, приходящуюся на один атом, и выражать ее в единицах эВ/атом.

Энергии связи различных кристаллов варьируют в достаточно широких пределах и, как правило, принимают значения от 0,01 до 10 эВ/атом.

По типу химической связи все кристаллы можно классифицировать на четыре группы:

- 1) вандерваальсовы (молекулярные) кристаллы;
- 2) ионные кристаллы;
- 3) ковалентные кристаллы;
- 4) металлические кристаллы.

Следует также отметить, что кристаллов, в которых в чистом виде реализовывается тот или иной тип связи, достаточно мало. В большинстве случаев атомы в кристаллической решетке связаны за счет нескольких типов связи, один из которых может быть преобладающим.

Достаточно важным понятием в теории межатомного взаимодействия в кристаллах является понятие парного потенциала взаимодействия  $U_{ij}$ , который определяет потенциальную энергию взаимодействия между  $i$ -м и  $j$ -м атомами в кристалле.

**Молекулярные кристаллы.** К молекулярным кристаллам относят твердые тела, в узлах кристаллической решетки которых располагают-

ся либо одинаковые молекулы с насыщенными связями ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$ ), либо нейтральные атомы инертных газов ( $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Rn}$ ). Частицы (атомы, молекулы) в кристалле удерживаются относительно слабыми вандерваальсовыми силами. Энергия связи составляет в таких кристаллах 0,02–0,15 эВ/атом. Такая небольшая энергия связи и обуславливает низкие температуры плавления этих веществ.

Возникновение вандерваальсовой связи можно объяснить следующим образом. В узлах кристаллической решетки находятся атомы с заполненной электронной оболочкой, т. е. со сферически симметричным распределением заряда в пространстве вокруг ядра. В некоторый момент времени центры тяжести положительного и отрицательного заряда нейтрального атома могут быть смещены (в результате столкновений с другими атомами, тепловых колебаний и пр.) относительно друг друга. В этом случае в атоме появляется дипольный момент  $\vec{p}_1$ , который создает в центре другого атома, расположенного от первого на расстоянии  $R$ , электрическое поле, напряженность которого (в системе СГС)

$$\vec{E} = \frac{2\vec{p}_1}{R^3}.$$

Данное поле наводит дипольный момент у второго атома

$$\vec{p}_2 = \alpha \vec{E} = \frac{2\alpha \vec{p}_1}{R^3},$$

где  $\alpha$  – поляризуемость. Из электродинамики известно, что два дипольных момента взаимодействуют друг с другом, причем энергия взаимодействия определяется следующим образом:

$$U(\vec{R}) = \frac{\vec{p}_1 \vec{p}_2}{R^3} - \frac{3(\vec{p}_1 \vec{R})(\vec{p}_2 \vec{R})}{R^5}.$$

Так как дипольные моменты параллельны друг другу, то энергия взаимодействия может быть записана в следующем виде:

$$U(\vec{R}) = -\frac{2p_1 p_2}{R^3} = -\frac{4\alpha p_1^2}{R^6}.$$

Знак « $\rightarrow$ » в данном случае указывает на энергию притяжения между диполями, т. е.

$$U_{\text{пр}} = -\frac{C}{R^6}.$$

Сближение атомов друг с другом будет приводить к тому, что электроны одного из них будут проникать в электронную оболочку другого. А согласно принципу Паули они не могут занимать одни и те же энергетические уровни, т. е. должны располагаться на уровнях с большей энергией. Следовательно, энергия атомов будет возрастать при их сближении. В связи с этим атомам энергетически более выгодно будет начать отталкиваться друг от друга.

Потенциальная энергия отталкивания получена эмпирическим путем и достаточно хорошо аппроксимируется следующим выражением:

$$U_{\text{от}} = \frac{B}{R^{12}}.$$

Тогда полная энергия парного взаимодействия двух атомов

$$U_{ij} = \frac{B}{R_{ij}^{12}} - \frac{C}{R_{ij}^6}.$$

Такой парный потенциал взаимодействия в молекулярных кристаллах называется потенциалом Леннарда-Джонса или потенциалом «6–12». Схематически зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух атомов для вандерваальсовых кристаллов от расстояния между атомами представлена на рис. 1.9.

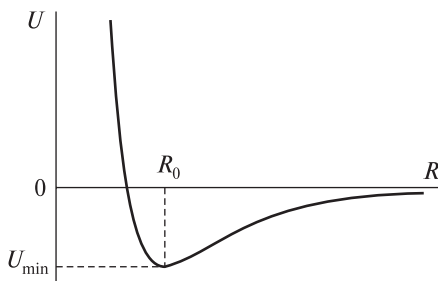


Рис. 1.9. Парный потенциал Леннарда-Джонса

Расстояние  $R_0$ , соответствующее минимальной потенциальной энергии, определяет равновесное расстояние между атомами.

Иногда парный потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса записывается в следующем виде:

$$U_{ij} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (1.5)$$



Для определения физического смысла новых переменных  $\varepsilon$  и  $\sigma$  найдем равновесное расстояние между атомами из условия

$$\left. \frac{dU_{ij}}{dR} \right|_{R=R_0} = 0.$$

После дифференцирования выражения (1.5) находим

$$\sigma = \frac{R_0}{\sqrt[6]{2}}. \quad (1.6)$$

Таким образом, параметр  $\sigma$  с точностью до числового множителя определяет равновесное межатомное расстояние. Определим энергию парного взаимодействия двух атомов, находящихся на равновесном расстоянии друг от друга:

$$U(R_0) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{\sqrt[6]{2}\sigma} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\sqrt[6]{2}\sigma} \right)^6 \right) = -\varepsilon.$$

Таким образом, параметр  $\varepsilon$  определяет минимальную энергию парного взаимодействия атомов, т. е. энергию связи атома в решетке.

Зная парный потенциал взаимодействия, можно определить полную энергию всего кристалла, просуммировав энергии взаимодействия между всеми парами атомов:

$$U_{crys} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} U(R_{ij}).$$

Множитель  $1/2$  появляется из-за того, что энергия взаимодействия каждой пары атомов учитывается дважды: при суммировании по  $i$ -му и по  $j$ -му атомам.

Любое расстояние между атомами можно представить через кратчайшее расстояние между ближайшими соседними атомами  $R_0$ :

$$R_{ij} = p_{ij} R_0, \quad (1.7)$$

где  $p_{ij}$  – некоторые числа, зависящие от типа элементарной ячейки. Тогда полная энергия кристалла выражается следующим образом:

$$U_{crys} = \frac{1}{2} N 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{R_0} \right)^{12} \sum_{i,j} \frac{1}{p_{ij}^{12}} - \left( \frac{\sigma}{R_0} \right)^6 \sum_{i,j} \frac{1}{p_{ij}^6} \right),$$

где  $N$  – количество атомов в кристалле.

Суммы, стоящие в скобках, называются решеточными суммами. Для кристаллов с ГЦК-решеткой, в которую кристаллизуются при низ-

ких температурах все инертные газы, решеточные суммы имеют следующие значения:

$$\sum_{i,j} \frac{1}{p_{ij}^{12}} \approx 12,23; \quad \sum_{i,j} \frac{1}{p_{ij}^6} \approx 14,45.$$

Каждый атом в ГЦК-ячейке имеет 12 ближайших соседей, расположенных на одинаковом расстоянии от него (это так называемое координационное число). Видно, что решеточные суммы для такой решетки также по своему абсолютному значению близки к 12. Это говорит о том, что каждый атом преимущественно взаимодействует со своими ближайшими соседями, на долю остальных атомов решетки приходится малая часть от полной энергии кристалла.

В табл. 1.3 представлены энергии связи для атомов в решетках инертных газов. Видно, что энергия связи таких молекулярных кристаллов – достаточно малая величина. Это приводит к тому, что такие вещества обладают низкой температурой плавления, т. е. даже незначительной тепловой энергии колебательного движения атомов достаточно, чтобы разорвать молекулярную связь.

Таблица 1.3

**Энергия связи, температура плавления  
и модуль всестороннего сжатия некоторых соединений**

Соединение	Энергия связи, эВ/атом	Температура плавления, К	Модуль всестороннего сжатия, $10^{11}$ Н/м <sup>2</sup>
<b>Вандерваальсовы кристаллы</b>			
Ne	0,02	24	0,010
Ar	0,08	84	0,013
Kr	0,12	117	0,018
<b>Ионные кристаллы</b>			
NaCl	7,38	1074	0,240
LiF	5,25	1121	0,671
LiCl	4,25	878	0,298
<b>Ковалентные кристаллы</b>			
Si	4,64	1687	0,988
Ge	3,87	1211	0,722
Bi	2,15	544	0,315
Se	2,13	494	0,091

Соединение	Энергия связи, эВ/атом	Температура плавления, К	Модуль всестороннего сжатия, $10^{11}$ Н/м <sup>2</sup>
Металлы (щелочные и щелочноземельные металлы)			
Li	1,65	454	0,116
Na	1,13	371	0,068
K	0,94	336	0,032
Mg	1,53	922	0,354
Металлы (переходные металлы)			
Ti	4,86	1946	1,051
V	5,30	2202	1,619
Cr	4,10	2133	1,901
W	8,66	3695	3,232

Следует также отметить, что вандерваальсова связь, обусловленная взаимодействием спонтанно наведенных диполей, является универсальной и проявляется в кристаллах со всеми типами связи. Но в случае ионных или ковалентных кристаллов эта связь намного меньше основной, и ею, как правило, пренебрегают.

**Ионные кристаллы.** Ионные кристаллы представляют собой кристаллы, в узлах кристаллической решетки которых расположены ионы различных знаков. Взаимодействие между частицами в этом случае осуществляется за счет электростатического притяжения. В ионных кристаллах действуют следующие типы межатомного взаимодействия:

- кулоновское притяжение разноименно заряженных ионов;
- кулоновское отталкивание одноименно заряженных ионов;
- квантово-механическое отталкивание из-за перекрытия электронных оболочек (по принципу Паули);
- вандерваальсово притяжение за счет спонтанно наведенных дипольных моментов.

Типичными представителями ионных кристаллов являются галогениды щелочных металлов, в которых атомы обладают существенно различающимися электроотрицательностями. Один из атомов относительно легко отдает один электрон (атомы щелочных металлов), превращаясь в положительно заряженный ион, а второй (атом галогенов) — захватывает электрон, превращаясь в отрицательно заряженный ион.

Парный потенциал взаимодействия для ионных кристаллов включает слагаемое, связанное с кулоновскими взаимодействиями, и слагаемое, обусловленное квантово-механическим отталкиванием:

$$U(R_{ij}) = \pm \frac{q^2}{R_{ij}} + \frac{b}{R_{ij}^n},$$

где  $q$  – заряд ионов, находящихся в узлах решетки;  $b$  и  $n$  – некоторые постоянные.

Полная энергия кристалла также может быть получена суммированием всех парных потенциалов. Используя выражение для расстояния между  $i$ -м и  $j$ -м атомами в виде (1.7), полную энергию ионного кристалла, состоящего из  $N$  ионов, можно записать в следующем виде:

$$U_{crys} = \frac{1}{2} N \left( \frac{1}{R_0^n} \sum_{i,j} \frac{\pm 1}{p_{ij}^n} - \frac{q^2}{R_0} \sum_{i,j} \frac{\pm 1}{p_{ij}} \right) = \frac{1}{2} N \left( \frac{D}{R_0^n} - \frac{\alpha q^2}{R_0} \right), \quad (1.8)$$

где введены следующие обозначения:

$$D = \sum_{i,j} \frac{\pm 1}{p_{ij}^n}, \quad \alpha = \sum_{i,j} \frac{\pm 1}{p_{ij}}. \quad (1.9)$$

Величина  $\alpha$  называется постоянной Маделунга и определяется типом элементарной ячейки кристалла.

Константу  $D$  в выражении (1.8) также можно исключить. Используем для этого условие равновесия атомов в положении  $R_0$ :

$$\left. \frac{dU_{crys}}{dR} \right|_{R=R_0} = 0, \quad (1.10)$$

$$N \left( -\frac{nD}{R_0^{n+1}} + \frac{\alpha q^2}{R_0^2} \right) = 0,$$

откуда

$$D = \frac{R_0^{n-1} \alpha q^2}{n}.$$

Тогда полная энергия ионного кристалла будет иметь следующий вид:

$$U_{crys} = N \left( \frac{\alpha q^2 R_0^{n-1}}{n R_0^n} - \frac{\alpha q^2}{R_0} \right) = -N \frac{\alpha q^2}{R_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right).$$

Полученное выражение называется формулой Борна – Ланде. Она включает в себя две постоянные – параметр  $n$ , определяющий степень

в потенциальной энергии отталкивания ионов, а также постоянную Маделунга  $\alpha$ .

Согласно (1.9) постоянная Маделунга представляет собой некоторое число, зависящее исключительно от типа структуры кристалла. Рассчитаем ее для линейной цепочки, в которой разноименные ионы расположены на одинаковом расстоянии друг от друга. При расчете следует учитывать, что расстояния до положительных ионов берутся со знаком «+», а расстояния до отрицательных ионов – со знаком «-»:

$$\alpha = \sum \frac{\pm 1}{p_{ij}} = 2 \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \dots \right).$$

Умножение выражения в скобке на 2 учитывает расположение ионов с двух сторон относительно выбранного. Найти сумму такого знакочередующегося ряда можно, если использовать следующее разложение:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

В этом случае постоянная Маделунга для линейной цепочки представляется в следующем виде:

$$\alpha = 2 \ln(1+1) = 2 \ln 2 = 1,386.$$

Неизвестный параметр  $n$  может быть получен из величины сжимаемости кристалла.

Ввиду высокой энергии связи ионные кристаллы, как правило, обладают высокой температурой плавления.

**Ковалентные кристаллы.** Гомополярные связи образуют между собой атомы одного и того же элемента, а также различных элементов, имеющих близкие химические свойства. Такие связи реализуются в молекулах, например  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ , в кристаллах металлов, в кристаллах диэлектриков и полупроводников – алмазе, кремнии, в полуметаллах – сурьме, висмуте и др. Гомополярные связи меняются в широких пределах и проходят ряд промежуточных градаций: от металлической до ковалентной. Характер гомополярной связи определяется степенью застройки валентной электронной оболочки атомов. Элементы, которые завершают застройку валентной оболочки, т. е. находятся в концах периодов периодической таблицы, образуют ковалентные связи, обладающие свойствами направленности и насыщенности. Элементы, начинающие застройку валентной оболочки, образуют металлические связи, являющиеся ненаправленными и ненасыщенными.

Парный потенциал взаимодействия для ковалентных кристаллов может быть представлен в виде суммы степенных функций (так же как и для ионных кристаллов):

$$U(R_{ij}) = -\frac{\alpha}{R_{ij}^m} + \frac{\beta}{R_{ij}^n}.$$

Практически всегда наряду с ковалентной связью в кристаллах возникает и ионная компонента межатомного взаимодействия. Это происходит вследствие незначительного смещения электронных оболочек при их перекрытии.

Образование ковалентных кристаллов происходит за счет взаимодействия между двумя электронами, когда они обобществляются соседними атомами. Рассмотрим образование ковалентной связи на примере двухатомной молекулы.

Образование ковалентной связи, т. е. устойчивого сочетания двух атомов при перекрытии электронных оболочек, может быть объяснено следующим образом. Рассмотрим два атома ( $a$  и  $b$ ), находящиеся на таком достаточно большом расстоянии друг от друга, что взаимодействием их электронов, т. е. перекрытием волновых функций этих электронов, можно пренебречь. Пусть некоторый электрон в атоме  $a$  характеризуется волновой функцией  $\psi_a$  и обладает энергией  $E_a$ . Аналогично  $\psi_b$  и  $E_b$  – волновая функция и энергия электрона во втором атоме.

При сближении атомов волновые функции электронов начинают перекрываться, и каждый из них описывается уже некоторой волновой функцией  $\psi$ , называемой молекулярной, и обладает энергией  $E$ . Эти волновая функция и энергия электронов должны удовлетворять волновому уравнению Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

Умножив данное уравнение с обеих сторон на комплексно-сопряженную функцию и проинтегрировав по всему пространству, можно выразить энергию  $E$ :

$$\begin{aligned} \psi^* \hat{H}\psi &= \psi^* E\psi, \\ E &= \frac{\int_V \psi^* \hat{H}\psi dV}{\int_V \psi^* \psi dV}. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Волновая функция  $\psi$  должна описывать движение электрона в поле обоих атомов. В случае взаимодействия двух атомов молекулярную вол-

новую функцию обычно выбирают в виде линейной комбинации волновых функций  $\psi_a$  и  $\psi_b$  (метод линейных комбинаций атомных орбиталей, метод ЛКАО):

$$\psi = C_a\psi_a + C_b\psi_b.$$

При этом должно выполняться условие нормировки

$$\int_V |\psi|^2 dV = 1.$$

Отсюда можно найти соотношение, которому должны удовлетворять коэффициенты  $C_a$  и  $C_b$ :

$$C_a^2 + 2C_aC_bS + C_b^2 = 1, \quad (1.12)$$

где  $S$  – интеграл перекрытия:

$$S = \int_V \psi_a\psi_b dV.$$

При достаточном удалении атомов друг от друга перекрытие волновых функций отсутствует и  $S = 0$ . При сближении атомов величина  $S$  растет, оставаясь в пределах  $S < 1$ .

Подставив (1.12) в (1.11), можно получить выражение для полной энергии двухатомной молекулы:

$$E = \frac{C_a^2 E_a + 2C_a C_b \beta + C_b^2 E_b}{C_a^2 + 2C_a C_b S + C_b^2}, \quad (1.13)$$

где  $\beta$  – резонансный интеграл:

$$\beta = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_b dV.$$

Коэффициенты  $C_a$  и  $C_b$  можно подобрать таким образом, чтобы энергия молекулы, выражаемая (1.13), была минимальной. Условия экстремума будут иметь следующий вид:

$$\frac{\partial E}{\partial C_a} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_b} = 0.$$

Данные условия приводят к двум уравнениям:

$$\begin{cases} C_a(E_a - E) + C_b(\beta - ES) = 0, \\ C_a(\beta - ES) + C_b(E_b - E) = 0, \end{cases}$$

в которых  $E$  означает экстремальное значение энергии молекулы. Решения полученной системы уравнений, отличные от нуля, возможны

при условии равенства нулю детерминанта, составленного из коэффициентов этих уравнений:

$$\begin{vmatrix} E_a - E & \beta - ES \\ \beta - ES & E_b - E \end{vmatrix} = 0,$$

что равносильно квадратному уравнению

$$(E_a - E)(E_b - E) - (\beta - ES)^2 = 0,$$

из которого можно найти энергию  $E$ .

В случае симметричной двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов, можно предположить выполнение условия  $E_a = E_b$ , что приводит к возникновению симметричного состояния, описываемого волновой функцией  $\psi_1$ :

$$\psi_1 = \psi_a + \psi_b,$$

и антисимметричного состояния с волновой функцией  $\psi_2$ :

$$\psi_2 = \psi_a - \psi_b.$$

Этим двум состояниям двухатомной молекулы соответствуют энергии

$$E_1 = \frac{E_a + \beta}{1 + S} \quad \text{и} \quad E_2 = \frac{E_a - \beta}{1 - S}.$$

Видно, что в данном случае вырождение снимается и происходит расщепление атомных уровней. Энергия одного уровня понижается, а второго — повышается по сравнению с невозмущенными атомными уровнями. Понижение одного из молекулярных уровней показывает, что при сближении атомов и перекрытии волновых функций валентных электронов общая энергия системы понижается, что эквивалентно возникновению сил притяжения между атомами. Так как  $\beta < 1$ , то нижний молекулярный уровень описывается симметричной комбинацией атомных орбиталей, а верхний — антисимметричной комбинацией.

**Металлическая связь.** Вторым предельным случаем гомополярной связи является металлическая связь, которая осуществляется за счет взаимодействия свободных электронов и положительно заряженных ионов, располагающихся в узлах кристаллической решетки. Металлический кристалл можно представить себе как решетку из положительно заряженных ионов, погруженную в отрицательно заряженный «газ» свободных электронов. От каждого атома могут оторваться один или несколько электронов, которые находятся на внешних оболочках и слабее всего связаны с ядром. После отделения от атомов все эти свободные электроны обобществляются, и уже нельзя сказать, какому из атомов принадлежит тот или иной свободный электрон.



В отличие от ионных кристаллов расстояние между центрами соседних атомов в решетке металла, как правило, существенно превышает сумму их ионных радиусов. В данном случае под ионным радиусом понимается радиус иона, образованного после отрыва валентных электронов. Например, у щелочных металлов Li, Na, K половина расстояния между ближайшими соседями превышает величину ионных радиусов приблизительно в два раза. Это означает, что в металлах относительно маленькие положительные ионы окружены большим объемом коллективизированных электронов, т. е. каждый положительный ион окружен приблизительно одинаковым количеством отрицательных зарядов, что указывает на сферическую симметрию металлической связи. Следовательно, металлическая связь является устойчивой по отношению к большим смещениям относительно друг друга атомов, сохраняющих сферическую симметрию связи. Этим и обуславливаются такие свойства металлов, как высокая пластичность и ковкость. Силы металлической связи по своей природе являются изотропными. Поэтому ионные остовы в решетке металла располагаются так, как располагаются твердые шары под действием внешнего давления, т. е. в наиболее плотной упаковке. Максимальная плотность упаковки соответствует гранецентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной решетке. Обе эти решетки наилучшим образом соответствуют характеру металлической связи, и поэтому кристаллическая структура большинства металлов имеет такие решетки.

Вследствие большого количества свободных электронов металлы обладают высокой тепло- и электропроводностью.

Наиболее характерными кристаллами с преобладанием металлической связи являются кристаллы щелочных (IA группа периодической системы элементов – Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных (IIA группа – Be, Mg, Ca, Sr, Ba) металлов. Такие металлы называют металлами с рыхлой электронной структурой. У них наблюдается общая тенденция к увеличению сжимаемости и атомных радиусов по мере увеличения атомного номера, т. е. при переходе от лития к цезию и от бериллия к барью. Это обусловлено тем, что связь внешних *ns*-электронов с ядрами становится все слабее из-за экранировки нарастающим числом заполненных внутренних оболочек.

В группах IIIA – VIIIA периодической системы элементов располагаются так называемые переходные металлы, у которых при наличии заполненного *ns*-слоя начинается заполнение *d*-оболочки предыдущего слоя. Примерами таких элементов являются титан, хром, железо, цирконий, вольфрам и другие. Высокие температуры плавления и низкие значения сжимаемости, наблюдаемые у переходных металлов, свидетельствуют, что прочность связи в кристаллах этих металлов оказывается

значительно больше, чем в кристаллах щелочных и щелочноземельных металлов. Это послужило основанием для выдвигания концепции резонансной металлической связи, при образовании которой связующие электроны с  $d$ -орбиталями принимают участие в образовании гибридных  $sd$ - и  $spd$ -связей, представляющих собой ковалентные.

### Примеры решения задач

**Задача 1.1.** Определите плотность меди при комнатной температуре, если известно, что медь обладает ГЦК-решеткой с параметром  $a = 0,362$  нм.

**Решение.** Плотность меди можно определить по известному соотношению между массой и занимаемым объемом:

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

В качестве рассматриваемого объема возьмем одну элементарную ячейку, объем которой определяется ее параметром:

$$V = a^3.$$

Масса ячейки определяется массой всех атомов, из которых она состоит. В ГЦК-решетке присутствует 8 атомов, расположенных в узлах, и 6 атомов — в центре каждой грани. Однако каждый узловый атом только на  $1/8$  часть принадлежит рассматриваемой ячейке, так как в вершине кубической ячейки происходит сопряжение восьми соседних ячеек. В то же время каждый атом, располагающийся в центре граней, одновременно принадлежит двум соседним ячейкам. Поэтому полное число атомов в ГЦК-ячейке может быть посчитано по следующему соотношению:

$$n = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4.$$

Таким образом, на одну элементарную ячейку ГЦК-решетки приходится 4 атома. Масса всей ячейки рассчитывается следующим образом:

$$m = 4\mu u_{at},$$

где  $\mu$  — атомный вес;  $u_{at}$  — атомная единица массы ( $1,67 \cdot 10^{-27}$  кг). После этого можно рассчитать плотность меди:

$$\rho = \frac{4\mu u_{at}}{a^3},$$

$$\rho = \frac{4 \cdot 64 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{(0,362)^3 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3} = 9,01 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

**Задача 1.2.** Сжимаемостью кристалла  $K$  называется величина, которая определяется как  $K = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$ , где  $V$  – объем кристалла, а производная  $\frac{dV}{dp}$  определяет изменение объема кристалла с изменением внешнего давления. Она может быть измерена экспериментально. Покажите, что, исходя из значения сжимаемости вандерваальсова кристалла и параметра решетки  $a$ , можно определить параметры потенциала Леннарда-Джонса ( $\epsilon$  и  $\sigma$ ).

**Решение.** Рассмотрим сжимаемость кристалла и запишем первое начало термодинамики для процесса изменения объема при изменении давления в следующем виде:

$$TdS = dU + pdV.$$

Считая, что кристаллы с чистой вандерваальсовой связью существуют при достаточно низких температурах, можно полагать, что изменение энтропии при этом равно нулю. В этом случае

$$dU = -pdV,$$

или

$$p = -\frac{dU}{dV}.$$

Продифференцируем последнее равенство по объему и перепишем сжимаемость кристалла в виде

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dV} &= -\frac{d^2U}{dV^2}, \\ K &= V \frac{d^2U}{dV^2}. \end{aligned} \tag{1.14}$$

Далее необходимо связать внутреннюю энергию кристалла с его объемом, выразив для этого объем кристалла через параметр элементарной ячейки. Так как кристаллы инертных газов кристаллизуются в структуру с ГЦК-решеткой, то на каждую ячейку приходится по 4 атома. Тогда  $a^3$  – объем элементарной ячейки, а  $a^3/4$  – объем, приходящийся на один атом. Если всего в решетке содержится  $N$  атомов, то объем, приходящийся на все атомы, т. е. объем всего кристалла, равен  $a^3N/4$ .

Так как форма записи потенциала Леннарда-Джонса, содержащая параметры  $\epsilon$  и  $\sigma$ , записывается через кратчайшее расстояние между атомами  $r_0$ , то необходимо перейти от параметра ячейки  $a$  к  $r_0$ .

Для элементарных ячеек ГЦК-структур

$$a = r_0 \sqrt{2}.$$

Тогда объем кристалла запишется как

$$V = \frac{N r_0^3}{\sqrt{2}},$$

$$r_0 = \left( \frac{V \sqrt{2}}{N} \right)^{1/3}. \quad (1.15)$$

Учитывая (1.15), полную энергию кристалла можно выразить через его объем:

$$U_{cryst}(V) = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2},$$

где постоянные параметры определяются как

$$b_{12} = \frac{1}{2}(12,13)N^5 \varepsilon \sigma^{12} \text{ и } b_6 = (14,45)N^3 \varepsilon \sigma^6.$$

После дифференцирования величина сжимаемости в виде (1.14) может быть получена в следующей форме:

$$K = V \left( \frac{20b_{12}}{V^6} - \frac{6b_6}{V^4} \right) = \frac{20b_{12}}{V^5} - \frac{6b_6}{V^3}.$$

В полученном выражении необходимо использовать значение равновесного объема кристалла, который, в свою очередь, может быть найден из условия

$$\left. \frac{dU}{dV} \right|_{V_0} = -\frac{4b_{12}}{V_0^5} + \frac{2b_6}{V_0^3} = 0,$$

$$V_0 = \left( \frac{2b_{12}}{b_6} \right)^{1/2}.$$

Тогда сжимаемость выражается как

$$K = \sqrt{2} \frac{b_6^{5/2}}{b_{12}^{3/2}} = 53,3 \frac{\varepsilon}{\sigma^3}.$$

Сжимаемость кристалла выражается через отношение  $\varepsilon/\sigma^3$ . Из условия (1.6) параметр  $\sigma$  связан с равновесным расстоянием между атомами.

Таким образом, исходя из значения параметра решетки, можно определить параметр  $\sigma$ , а затем, используя значение сжимаемости, — параметр  $\varepsilon$ .

## Задачи для самостоятельного решения

1. Плотность вольфрама ( ${}_{74}^{184}\text{W}$ ) составляет  $1,93 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^3$ . Принимая во внимание, что вольфрам кристаллизуется в ОЦК-структуру, определите его параметр решетки.

2. Определите минимальное расстояние между атомами никеля ( ${}_{28}^{59}\text{Ni}$ ), если он обладает ГЦК-структурой и плотностью  $8,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

3. Определите тип кристаллической структуры молибдена (примитивная, ОЦК или ГЦК), если его плотность равна  $9,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , а параметр решетки —  $0,315 \text{ нм}$ .

4. Энергия образования вакансии в меди равна  $1,1 \text{ эВ}$ . Определите концентрацию вакансий в меди при комнатной температуре ( $300 \text{ К}$ ) после закалки из расплава. Температура плавления меди —  $1360 \text{ К}$ .

5. Равновесная концентрация вакансий в некотором кристалле при температуре  $1000 \text{ К}$  в два раза выше, чем равновесная концентрация межузельных атомов. Найдите энергию образования межузельного атома, если энергия образования вакансии составляет  $1,1 \text{ эВ}$ .

6. Равновесная концентрация вакансий в кристалле при температуре  $T_1$  равна  $C_1$ . Найдите равновесную концентрацию вакансий в этом кристалле при температуре  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ).

7. Энергия образования межузельного атома равна  $2,5 \text{ эВ}$ . Найдите равновесную концентрацию межузельных атомов при температуре  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

8. В кристалле с кубической примитивной кристаллической решеткой обнаружена такая концентрация вакансий, что только одна из них приходится на  $2000$  элементарных ячеек при температуре  $1000 \text{ К}$ . Определите энергию образования вакансий в таком кристалле.

9. Парный потенциал межатомного взаимодействия в кристаллической решетке описывается выражением  $U(r) = -\frac{\alpha}{r^3} + \frac{\beta}{r^4}$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — положительные постоянные;  $r$  — расстояние между атомами. Определите равновесное расстояние между атомами и энергию их взаимодействия.

10. Для кристалла инертного газа известно, что когезионная энергия составляет  $4 \text{ эВ/атом}$ ; равновесное расстояние —  $0,5 \text{ нм}$ . Постройте для такого кристалла парный потенциал в виде потенциала Леннарда-Джонса.

11. Парный потенциал межатомного взаимодействия в некотором кристалле описывается выражением  $U(r) = -\frac{\alpha}{r} + \exp(-Cr)$ , где  $C$  и  $\alpha$  — положительные постоянные;  $r$  — расстояние между атомами. Равновесное расстояние между атомами равно  $R_0$ . Представьте парный потенциал  $U(r)$  в виде, содержащем только одну постоянную ( $C$  или  $\alpha$ ).

## Контрольные вопросы

1. В чем состоит различие между кристаллическим и аморфным состоянием твердого тела?
2. В каком случае элементарная ячейка считается примитивной?
3. Какие типы элементарных ячеек обладают наивысшей симметрией?
4. Что понимается под трансляционной симметрией кристалла?
5. Почему для исследования кристаллической решетки твердых тел используется рентгеновский диапазон электромагнитного излучения?
6. Что понимается под дефектом кристаллического строения?
7. В чем состоит отличие между механизмами образования точечных дефектов в кристаллах по Шоттки и по Френкелю?
8. Как происходит деформация кристаллической решетки при появлении в ней примесных атомов внедрения или замещения?
9. Возможно ли получить кристалл, полностью лишенный точечных дефектов?
10. Какой тип дефектов появляется в кристаллах при закалке?
11. Почему в случае гомогенного механизма формирования зародышей кристаллизация возможна только при наличии некоторой степени переохлаждения?
12. Как влияет степень переохлаждения расплава на количество образующихся зародышей кристаллизации?
13. При каких условиях возможно формирование монокристалла при кристаллизации?
14. Что понимается под когезионной энергией?
15. Почему молекулярные кристаллы обладают низкими температурами плавления?
16. Что такое парный потенциал взаимодействия?
17. Как определяется равновесное положение атомов в кристаллической решетке, если известен парный потенциал взаимодействия?
18. Межатомное взаимодействие в каких типах кристаллов описывается потенциалом Леннарда-Джонса?
19. Почему большинство физических характеристик кристаллов с металлической связью обладает свойством изотропности?
20. Приведите примеры кристаллов с чистыми молекулярными, ионными, ковалентными и металлическими связями.

## Глава 2

### УПРУГИЕ, ДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

#### 2.1. Упругие свойства кристаллов

Рассмотрим линейную цепочку равноудаленных друг от друга атомов ( $a$  – расстояние между атомами), в которой происходит смещение одного из них из положения равновесия на расстояние  $x$ . Это приводит к тому, что его потенциальная энергия взаимодействия с другими атомами изменяется на некоторую величину. Предполагая, что смещение  $x$  достаточно мало по сравнению с равновесным межатомным расстоянием, потенциальную энергию атома можно разложить в ряд Тейлора по малому параметру следующим образом:

$$U(a+x) = U(a) + \left. \frac{dU}{dx} \right|_a x + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U}{dx^2} \right|_a x^2 + \dots \quad (2.1)$$

Представленное здесь ограничение по степеням  $x$  называется гармоническим приближением, в котором пренебрегается слагаемыми в разложении потенциальной энергии третьей степени и выше по малому параметру  $x$ . Первое слагаемое в правой части полученного равенства представляет собой некоторую постоянную величину, равную потенциальной энергии атома в положении равновесия. Второе слагаемое обращается в ноль, так как в точке равновесия потенциальная энергия принимает минимальное (экстремальное) значение, а следовательно, производная в этой точке равна нулю. Зная потенциальную энергию атома, можно определить возвращающую силу, действующую на него:

$$F = -\frac{d}{dx}(U(a+x)) = -\frac{d}{dx}\left(U(a) + \frac{dU}{dx}\Big|_a x + \frac{1}{2}\frac{d^2U}{dx^2}\Big|_a x^2\right),$$

$$F = -\frac{d^2U}{dx^2}\Big|_a x = -\beta x, \quad (2.2)$$

где параметр  $\beta$  называется силовой константой, определяющей жесткость связи атомов в цепочке. Полученное выражение представляет собой закон Гука, устанавливающий прямую пропорциональность между смещением атома из положения равновесия и действующей на него возвращающей силой.

Для характеристики механических свойств кристаллов, связанных со смещением атомов в кристаллической решетке и возникновением возвращающих сил, вводятся понятия деформации и напряжений. Рассмотрим произвольную точку в кристалле, которая имеет координаты  $x_i$  и переходит в точку с координатами  $x'_i$  после деформирования. Разница  $x'_i - x_i$  определяет вектор смещения, компоненты которого ( $u, v, w$ ) в общем случае зависят от координат первоначального положения точки

$$u = e_{11}x + e_{12}y + e_{13}z,$$

$$v = e_{21}x + e_{22}y + e_{23}z,$$

$$w = e_{31}x + e_{32}y + e_{33}z.$$

Величины  $e_{ij}$  образуют тензор второго ранга, называемый тензором деформации. Рассмотрим физический смысл компонентов тензора деформации. Пусть точка располагается на оси  $X$ , имеет координаты  $(x, 0, 0)$  и в результате деформации перемещается вдоль этой оси на величину смещения  $u$ . Тогда ее новое положение

$$x' = x + e_{11}x,$$

откуда

$$e_{11} = \frac{x' - x}{x}.$$

Таким образом, компонента  $e_{11}$  определяет деформацию относительного удлинения (растяжения или сжатия) вдоль оси  $X$ . Аналогичный смысл имеют компоненты  $e_{22}$  и  $e_{33}$ .

Рассмотрим теперь смещение той же точки вдоль оси  $Y$ :

$$v = e_{21}x,$$



$$e_{21} = \frac{y}{x} = \operatorname{tg} \varphi,$$

где  $\varphi$  — угол между радиус-векторами точки в начальном положении и после деформации. Таким образом, компонента  $e_{ij}$  определяет поворот линейного элемента, параллельного  $i$ -й оси, поворот происходит вокруг третьей оси в сторону оси  $j$ .

Изменение положения точки кристалла в пространстве может происходить как за счет непосредственно его деформирования, так и за счет его вращения как целого. Чтобы рассматривать исключительно саму деформацию, в тензоре  $e_{ij}$  выделяют симметричную часть

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}),$$

которая и представляет собой тензор деформации

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{21} + e_{12}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{32} + e_{23}) & e_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}.$$

Диагональные компоненты тензора деформации описывают **деформацию растяжения** (положительная деформация) или **сжатия** (отрицательная деформация), а недиагональные — **деформацию сдвига**.

Как было показано выше, любое смещение атома из положения равновесия, т. е. любая деформация, приводит к возникновению силы, которая действует на этот атом и стремится вернуть его в исходное положение. Данная сила, отнесенная к единице площади, называется механическим напряжением. В общем случае напряжение также является тензорной величиной и описывается тензором напряжений  $\sigma_{ij}$ :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}.$$

Диагональные компоненты тензора напряжений определяют растягивающие (положительные) или сжимающие (отрицательные) напряжения, которые действуют вдоль координатных осей. Нondiagonalные компоненты описывают касательные (или скальвающие) напряжения.

Закон Гука, сформулированный в виде (2.2), описывает соотношение между силой и смещением вдоль одного и того же направления. В общем случае анизотропного кристалла закон Гука устанавливает линейную связь между компонентами тензора напряжений и компонентами тензора деформаций. В тензорном виде закон Гука может быть представлен как

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl},$$

где  $C_{ijkl}$  – тензор 4-го ранга, тензор упругости или жесткости кристалла. Компоненты тензора упругости являются постоянными для каждого кристалла и могут быть найдены из специальных таблиц. Тензор упругости содержит всего 81 компоненту, однако вследствие симметрии тензоров напряжений и деформаций число независимых компонент в тензоре упругости сокращается до 36, а консервативность упругих сил приводит к 21 независимой компоненте. Далее количество независимых компонент может быть уменьшено при повышении симметрии кристаллов. В частности, наиболее симметричные кубические кристаллы имеют наиболее простой вид тензора упругости:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}.$$

Используя упругие постоянные для кубического кристалла, можно получить компоненты тензора напряжений:

$$\sigma_{xx} = C_{11} \varepsilon_{xx} + C_{12} \varepsilon_{yy} + C_{12} \varepsilon_{zz} + 0 \varepsilon_{xy} + 0 \varepsilon_{zx} + 0 \varepsilon_{zy}. \quad (2.3)$$

Рассмотрим распространение упругих деформаций в кристалле, которое представляет собой распространяющиеся упругие волны. Выделим в кристалле небольшой прямоугольный параллелепипед, один из углов которого имеет координаты  $(x, y, z)$  и длины сторон  $dx$ ,  $dy$  и  $dz$ . Напряжение вдоль оси  $X$  может быть вызвано сжимающими (растягивающими) нормальными напряжениями  $\sigma_{xx}$  (рис. 2.1, *a*), а также касательными напряжениями  $\sigma_{xy}$  и  $\sigma_{xz}$  (рис. 2.1, *b*, *в*).

Напряжение  $\sigma_{xx}$  в точке  $(x + dx)$  может быть представлено в виде первых членов разложения по малому параметру:

$$\sigma_{xx}(x + dx) = \sigma_{xx}(x) + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} dx.$$

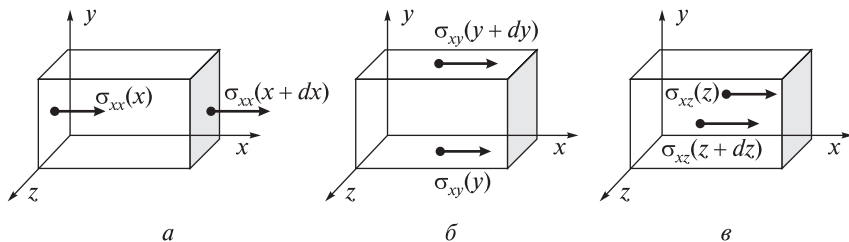


Рис. 2.1. Распределение упругих напряжений в параллелепипеде:  
*a* – нормальные напряжения; *б* – касательные напряжения в плоскости  $xz$ ;  
*в* – касательные напряжения в плоскости  $xy$

Результирующая сила, действующая на выделенный объем кристалла  $dV = dx dy dz$  вследствие нормальных напряжений, определяется разницей сил, действующих на противоположные грани параллелепипеда:

$$dF_1 = \sigma_{xx}(x + dx)dS - \sigma_{xx}(x)dS = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} dx dy dz.$$

Аналогичные выражения можно записать для сил, вызванных касательными напряжениями:

$$dF_2 = \sigma_{xy}(y + dy)dS - \sigma_{xy}(y)dS = \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} dx dy dz,$$

$$dF_3 = \sigma_{xz}(z + dz)dS - \sigma_{xz}(z)dS = \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} dx dy dz.$$

Тогда результирующая сила, действующая на выделенный объем кристалла вдоль направления  $X$ ,

$$dF = \left( \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} \right) dx dy dz.$$

Действие силы  $dF$  вызывает смещение элемента  $dV$  вдоль направления  $X$ , равное  $u$ , которое можно использовать для записи уравнения движения центра масс этого объема:

$$dm \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \left( \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} \right) dV, \quad (2.4)$$

где  $dm$  – масса выделенного объема  $dV$ .

Используя соотношение между компонентами тензоров напряжения и деформации (2.3), можно записать

$$\sigma_{xx} = C_{11}\varepsilon_{xx} + C_{12}\varepsilon_{yy} + C_{12}\varepsilon_{zz},$$

а сами деформации можно выразить через компоненты вектора смещения центра масс объема  $dV$ :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Аналогично выражаются касательные напряжения в (2.3) через деформации и компоненты вектора смещения:

$$\sigma_{xy} = C_{44}\varepsilon_{xy}, \quad \sigma_{xz} = C_{44}\varepsilon_{xz},$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right), \quad \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right).$$

В результате уравнение движения (2.4) может быть записано в виде

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + C_{12} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + C_{12} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} +$$

$$+ \frac{1}{2} C_{44} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{1}{2} C_{44} \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{1}{2} C_{44} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{1}{2} C_{44} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z},$$

где  $\rho$  – плотность вещества кристалла. После преобразования можно получить

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{1}{2} C_{44} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + \left( C_{12} + \frac{1}{2} C_{44} \right) \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial z} \right). \quad (2.5)$$

Выражения, аналогичные (2.5), можно записать для компонент смещения выделенного объема кристалла вдоль осей  $Y$  и  $Z$ :

$$\rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{1}{2} C_{44} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + \left( C_{12} + \frac{1}{2} C_{44} \right) \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial y \partial z} \right), \quad (2.6)$$

$$\rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + \frac{1}{2} C_{44} \left( \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) + \left( C_{12} + \frac{1}{2} C_{44} \right) \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial z} + \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial z} \right). \quad (2.7)$$

Решение уравнения (2.5) можно искать в виде

$$u = u_0 e^{i(kx - \omega t)}, \quad (2.8)$$

которое представляет собой бегущую волну смещений вдоль оси  $X$ , распространяющуюся также вдоль этой же оси. Это так называемые продольные волны, в которых направление смещения атомов совпадает с направлением распространения возмущения. Подставляя решение (2.8) в уравнение (2.5), можно получить дисперсионное соотношение,

связывающее между собой частоту упругого возмущения  $\omega$  и волновой вектор  $k$ :

$$\omega^2 \rho = C_{11} k.$$

Из полученного соотношения легко определить скорость продольных упругих возмущений, распространяющихся по кристаллу:

$$v_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}.$$

Для решения уравнений (2.6) и (2.7) можно воспользоваться аналогичными формами для компонент смещений. В этом случае можно получить продольные упругие волны, распространяющиеся вдоль осей  $Y$  и  $Z$ . Для кристаллов с кубической симметрией скорости распространения продольных упругих волн вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, совпадающих с направлением осей кубической элементарной ячейки, равны друг другу.

Однако решения уравнений (2.6) и (2.7) можно оформить в виде

$$v = v_0 e^{i(kx - \omega t)},$$

$$w = w_0 e^{i(kx - \omega t)},$$

которые представляют собой смещения вдоль осей  $Y$  и  $Z$ , но распространение упругого возмущения происходит вдоль оси  $X$ . Это так называемые поперечные упругие волны. Для них также может быть записано дисперсионное соотношение, из которого находится скорость распространения поперечных возмущений в кристалле:

$$v_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}.$$

Для кристаллов кубической симметрии компоненты тензора упругости имеют особый вид. Компонента  $C_{11}$  связывает нормальное напряжение, например  $\sigma_{xx}$ , с относительной деформацией  $\varepsilon_{xx}$ . Согласно элементарному закону Гука для изотропного твердого тела, такая связь выражается через модуль Юнга  $E$ :

$$\sigma_{xx} = E \varepsilon_{xx}, \quad \sigma_{yy} = E \varepsilon_{yy}, \quad \sigma_{zz} = E \varepsilon_{zz}.$$

Компонента  $C_{12}$  связывает нормальное напряжение  $\sigma_{xx}$  с относительной деформацией вдоль перпендикулярного направления  $\varepsilon_{yy}$ , или  $\varepsilon_{zz}$ . Для характеристики нормальных напряжений, возникающих при деформа-

циях в перпендикулярных направлениях в изотропных твердых телах, вводят коэффициент Пуассона  $\nu$ :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} = -\frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{yy}},$$

$$\sigma_{xx} = C_{12}\varepsilon_{yy},$$

$$E\varepsilon_{xx} = C_{12}\varepsilon_{yy},$$

$$C_{12} = -\frac{E}{\nu}.$$

Третья независимая компонента тензора упругости для кубических кристаллов  $C_{44}$  связывает тангенциальное напряжение и относительную деформацию сдвига, которые согласно закону Гука для изотропного твердого тела связываются модулем сдвига  $G$ :

$$\sigma_{xy} = G\varepsilon_{xy}.$$

Таким образом, для кристаллов с кубической симметрией имеется простое соответствие между модулями упругости ( $E$ ,  $G$ ,  $\nu$ ) и компонентами тензора упругости:  $C_{11} = E$ ,  $C_{12} = -E/\nu$ ,  $C_{44} = G$ . Отсюда скорости распространения упругих возмущений в кристаллах могут быть выражены через модули упругости:

$$v_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad v_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}}.$$

В табл. 2.1 представлены упругие модули и скорости звука для некоторых твердых тел.

Таблица 2.1

Упругие модули и скорости звука в некоторых металлах

Металл	Модуль Юнга, ГПа	Модуль сдвига, ГПа	Скорость продольных волн, м/с	Скорость поперечных волн, м/с
Al	70	25	6260	3080
W	350	130	5460	2620
Fe	200	80	5850	3230
Cu	120	42	4700	2260
Ti	110	40	6330	3110
Sn	50	18	3320	1670
Pb	15	7	2160	700

Упругие свойства кристаллов, описанные выше, проявляются при небольших относительных деформациях (как правило, менее 1%), при которых в ряде разложения потенциальной энергии (2.1) можно пренебречь слагаемыми третьей и более высоких степеней малости смещений атомов. Любая деформация кристалла приводит к возникновению напряжений, которые называются внутренними, т. е. действуют внутри кристалла на его составляющие части. При увеличении деформации повышается уровень внутренних напряжений. Когда уровень внутренних напряжений превышает предел пропорциональности, т. е. предельное значение внутреннего напряжения, до которого выполняется закон Гука, силы, действующие внутри кристалла, приводят в движение дислокации, посредством которых происходит необратимая пластическая деформация. После прекращения действия внешней силы, вызывающей деформацию кристалла, упругие деформации полностью исчезают, в то время как пластические деформации остаются и кристалл полностью не восстанавливает свою форму.

## 2.2. Колебание атомов в кристаллах

**Колебание атомов в одномерной простой цепочке.** Рассмотрим одномерную цепочку одинаковых атомов, масса каждого из которых равна  $m$ , расстояние между атомами равно  $a$ . Пусть атомы цепочки являются пронумерованными по порядку от 1 до  $N$  (рис. 2.2).

Если рассматривать линейную цепочку атомов, то смещение любого атома может происходить только вдоль этой цепочки. Обозначим  $x_n$  смещение  $n$ -го атома из положения равновесия. Будем рассматривать приближение взаимодействия ближайших соседей. Тогда сила, действующая на  $n$ -й атом, определяется разностью смещений его и соседнего атома. Другими словами, если два соседних атома сместились на одинаковую величину в одном направлении, то расстояние между ними не изменилось, а следовательно, никакой силы не возникает.

Возвращающая сила, действующая на  $n$ -й атом, может быть записана в следующем виде:

$$F = -\beta(x_{n+1} - x_n) + \beta(x_n - x_{n-1}) = -\beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n). \quad (2.9)$$

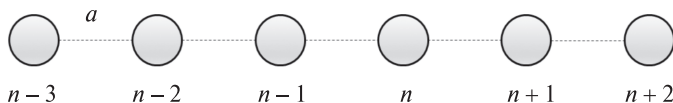


Рис. 2.2. Простая линейная цепочка атомов

Определив силу, действующую на  $n$ -й атом, запишем уравнение движения этого атома:

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = -\beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n).$$

Решение такого дифференциального уравнения можно искать в виде бегущей волны, которая распространяется по кристаллу, т. е.  $x_n = x_0 e^{-i(\omega t - kx)}$ . Здесь  $x_0$  — амплитудное смещение атомов;  $\omega$  — частота распространяющегося возмущения;  $k$  — волновой вектор распространяющейся волны  $\left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$ . Величина  $x$  определяет положение  $n$ -го атома, которое связано с номером атома в цепочке  $x = na$ .

С учетом этого смещения атомов записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} x_n &= x_0 e^{-i(\omega t - kna)}, \\ x_{n+1} &= x_0 e^{-i(\omega t - k(n+1)a)}, \\ x_{n-1} &= x_0 e^{-i(\omega t - k(n-1)a)}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

В линейной цепочке конечной длины атомы на концах имеют особое положение (для них сила действует только с одной стороны соседних атомов). Чтобы не использовать отдельные уравнения для граничных атомов, используются граничные условия Борна — Кармана, которые предполагают транслирование кристалла (цепочки) на бесконечность и постулируют одинаковые смещения атомов  $x_n$  и  $x_{n+N}$ :

$$x_{n+N} = x_0 e^{-i(\omega t - k(n+N)a)} = x_0 e^{-i(\omega t - kna)}.$$

Это условие может быть удовлетворено только в случае, если

$$e^{-iNak} = 1.$$

Принимая во внимание формулы Эйлера, сделаем вывод, что полученное выражение эквивалентно следующей формуле:

$$kNa = 2\pi l,$$

где  $l$  — целые числа.

Отсюда следует, что волновой вектор распространяющегося по цепочке упругого возмущения (а следовательно, и его длина волны) не может принимать абсолютно любые значения, а только дискретный набор значений, т. е. волновой вектор квантуется:

$$k = \frac{2\pi}{Na} l. \quad (2.11)$$



Вернемся снова к уравнению движения атома (2.9). Учитывая вид решения (2.10), можно найти вторую производную по времени, стоящую в левой части уравнения движения:

$$\frac{d^2 x_n}{dt^2} = -x_0 \omega^2 e^{-i(\omega t - kx)}.$$

Подставляя полученное соотношение в уравнение движения, имеем

$$-m\omega^2 = \beta(e^{ika} + e^{-ika} - 2),$$

или с учетом формул Эйлера

$$-m\omega^2 = 2\beta(\cos ka - 1),$$

$$m\omega^2 = 4\beta \sin^2 \frac{ka}{2}.$$

Отсюда легко можно получить связь между частотой колебаний атомов и волновым вектором распространяющейся волны  $\omega(k)$  — **дисперсионное соотношение**:

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (2.12)$$

Каждому значению волнового вектора  $k$  соответствует своя частота колебаний атомов, при этом частота колебаний не зависит от номера атома, т. е. все атомы в цепочке колеблются с одинаковой частотой.

Частота колебаний  $\omega$  может принимать только положительные значения, причем

$$\omega(-k) = \omega(k).$$

Отрицательные значения волнового вектора соответствуют волне, распространяющейся в обратном направлении.

Пусть по цепочке атомов распространяются длинные волны, т. е. их длина намного больше расстояния между атомами  $a$  (это случай малых волновых векторов,  $k \rightarrow 0$ ). В этом случае аргумент, стоящий под функцией синуса в выражении (2.12), является достаточно малым, чтобы эту функцию заменить ее аргументом, т. е.

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \frac{ka}{2} \right| = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} |k|.$$

Для волны можно ввести понятия фазовой скорости  $v_\phi$  — скорости, с которой распространяется фаза волны, и групповой скорости  $v_{гр}$  — скорости, с которой происходит перенос вещества, т. е. скорости движения атомов.

Для длинных волн фазовая скорость может быть определена как

$$v_{\text{ф}} = \frac{\omega}{k} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}},$$

а групповая скорость – как

$$v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dk} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}.$$

Таким образом, для длинных волн фазовая скорость совпадает с групповой, и они не зависят от частоты. Данное свойство характерно для звуковых волн, поэтому такие колебания в одномерной цепочке называются акустическими.

Однако в дискретной цепочке атомов равенство групповой и фазовой скоростей распространения волны начинает нарушаться по мере увеличения волнового вектора или, что то же самое, по мере уменьшения длины волны.

В предельном случае, когда волновой вектор  $k \rightarrow \pi/a$  ( $\lambda \rightarrow 2a$ ), закон дисперсии имеет вид

$$\omega(k) \rightarrow 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}.$$

В таком случае групповая скорость стремится к нулю, а фазовая скорость отличается от нуля. Равенство нуля групповой скорости указывает на то, что переноса вещества в системе не происходит, а распространяющееся возмущение представляет собой стоячую волну.

При рассмотрении дисперсионного соотношения видно, что в случае превышения волновым вектором значения  $\pi/a$  частота колебаний атомов начинает убывать. Все частоты при  $k > \pi/a$  уже были обнаружены в интервале волновых векторов от 0 до  $\pi/a$ , и никакими физическими методами невозможно различить эти колебания между собой. Следовательно, при рассмотрении колебаний в одномерной атомной цепочке достаточно ограничиться интервалом волновых векторов от  $-\pi/a$  до  $+\pi/a$ . Именно в этом интервале находятся все физически различимые волновые векторы. Эта область в  $k$ -пространстве называется первой зоной Бриллюэна (рис. 2.3).

Можно рассматривать только интервал волновых векторов, принадлежащих первой зоне Бриллюэна. Максимальное значение волнового вектора равно  $\pi/a$ , а используя выражения для квантования волнового

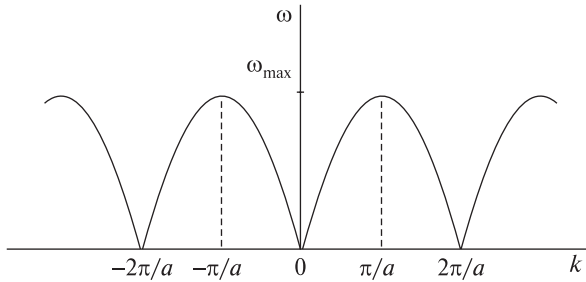


Рис. 2.3. Зависимость частоты колебаний атомов в линейной простой цепочке атомов от волнового вектора

вектора (2.11), можно определить максимальное количество таких векторов, укладывающихся в первой зоне Бриллюэна:

$$k_{\max} = \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi l_{\max}}{Na},$$

$$l_{\max} = \frac{N}{2}.$$

Учитывая волны, распространяющиеся в обратном направлении, получаем, что максимальное количество волновых векторов, допустимых в линейной атомной цепочке, равно  $N$  – числу атомов в этой цепочке (или числу элементарных ячеек).

Полученные выше соотношения для колебаний атомов в линейной цепочке справедливы для распространения по ней одной монохроматической волны. В реальности по цепочке атомов возможно распространение множества таких монохроматических волн. Атом будет участвовать в различных колебаниях, а его смещение из положения равновесия будет определяться суперпозицией смещений, вызванных распространением различных волн, т. е.

$$x_n = \sum_k x_{0k} e^{-i(\omega_k t - kna)},$$

где суммирование ведется по всем допустимым волновым векторам.

**Колебание атомов в одномерной цепочке с базисом.** Рассмотрим линейную цепочку, состоящую из чередующихся атомов различной массы  $m$  и  $M$ , расстояние между атомами равно  $a$  (рис. 2.4). Для определенности положим, что  $m < M$ . Пусть атомы с массой  $m$  занимают четные позиции в цепочке ( $\dots, 2n - 2, 2n, 2n + 2, \dots$ ), а атомы с массой  $M$  – нечетные позиции ( $\dots, 2n - 1, 2n + 1, \dots$ ).

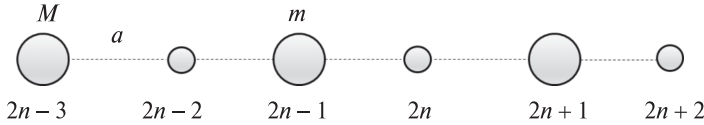


Рис. 2.4. Линейная цепочка атомов с базисом

Принимая во внимание межатомное взаимодействие только ближайших соседей и пропорциональность силы относительному смещению двух атомов, можно отдельно записать силы, действующие на атомы различной массы:

$$F_{2n} = \beta(x_{2n+1} - x_{2n}) - \beta(x_{2n} - x_{2n-1}),$$

$$F_{2n+1} = \beta(x_{2n+2} - x_{2n+1}) - \beta(x_{2n+1} - x_{2n}).$$

По известным силам, действующим на отдельные атомы, можно записать уравнения движения этих атомов:

$$m \frac{d^2 x_{2n}}{dt^2} = F_{2n} = \beta(x_{2n+1} - x_{2n}) - \beta(x_{2n} - x_{2n-1}),$$

$$M \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} = F_{2n+1} = \beta(x_{2n+2} - x_{2n+1}) - \beta(x_{2n+1} - x_{2n}). \quad (2.13)$$

Как и для случая простой цепочки атомов, решение данных уравнений можно искать в виде бегущих волн:

$$x_{2n} = X_1 e^{-i(\omega t + 2nka)},$$

$$x_{2n+1} = X_2 e^{-i(\omega t + (2n+1)ka)}, \quad (2.14)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — амплитуды колебаний атомов массы  $m$  и  $M$  соответственно.

После подстановки решений вида (2.14) в уравнения движения (2.13) можно получить следующие уравнения:

$$-mX_1\omega^2 = \beta X_2 e^{-ika} - 2\beta X_1 + \beta X_2 e^{ika},$$

$$-MX_2\omega^2 = \beta X_1 e^{-ika} - 2\beta X_2 + \beta X_1 e^{ika}.$$

Полученные уравнения можно рассматривать как уравнения относительно неизвестных амплитуд  $X_1$  и  $X_2$ . Однако основной нашей задачей является нахождение не самих амплитуд колебаний атомов, а закона дисперсии колебания атомов. Поэтому воспользуемся следующим свойством систем линейных алгебраических уравнений: для того чтобы система линейных алгебраических уравнений имела нетривиальные решения, необходимо, чтобы определитель, составленный из коэффи-

циентов при неизвестных параметрах, был равен нулю. С этой целью перепишем полученную систему уравнений в удобном виде:

$$\begin{aligned} X_1(-m\omega^2 + 2\beta) + X_2(-\beta e^{-ika} - \beta e^{ika}) &= 0, \\ X_1(-\beta e^{-ika} - \beta e^{ika}) + X_2(-M\omega^2 + 2\beta) &= 0. \end{aligned} \quad (2.15)$$

А также составим ее определитель:

$$\begin{vmatrix} -m\omega^2 + 2\beta & -\beta e^{-ika} - \beta e^{ika} \\ -\beta e^{-ika} - \beta e^{ika} & -M\omega^2 + 2\beta \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрытие определителя дает следующий результат:

$$(-m\omega^2 + 2\beta)(-M\omega^2 + 2\beta) = \beta^2(e^{ika} + e^{-ika})^2,$$

или

$$mM\omega^4 - 2\beta(m+M)\omega^2 + 4\beta^2 = \beta^2(e^{2ika} + e^{-2ika} + 2).$$

Применяя формулы Эйлера для комплексной степени экспоненты в правой части уравнения, можно получить

$$mM\omega^4 - 2\beta(m+M)\omega^2 + 4\beta^2 \sin^2 ka = 0,$$

$$\omega^4 - 2\beta \frac{m+M}{mM} \omega^2 + \frac{4\beta^2}{mM} \sin^2 ka = 0.$$

Таким образом, получено биквадратное уравнение относительно частоты колебаний атомов в цепочке. Решение такого уравнения имеет следующий вид:

$$\omega^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 ka} \right).$$

Из полученного выражения следует, что каждому волновому вектору  $k$  соответствуют две различные частоты колебаний атомов в цепочке (знаки «+» и «-» перед квадратным корнем), т. е. существует две моды колебаний.

Так же как и для простой одномерной цепочки атомов, воспользуемся циклическими условиями Борна – Кармана

$$X_{2n+2N} = X_{2n}.$$

Рассмотрим распространение длинных волн по цепочке, т. е. волн с малыми значениями волнового вектора. Это условие реализуется в слу-

чае, когда  $\lambda \gg 2a$ . При  $k \rightarrow 0$  в выражении для частоты колебаний можно приближенно положить  $\sin^2 ka \approx (ka)^2$ , а также провести замену квадратного корня с учетом его разложения в ряд Тейлора  $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$ . Тогда для длинных волн

$$\omega_1^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left( 1 + 1 - \frac{2mM}{(m+M)^2} (ka)^2 \right) = 2\beta \frac{m+M}{mM} \left( 1 - \frac{mM}{(m+M)^2} (ka)^2 \right),$$

$$\omega_2^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left( 1 - 1 + \frac{2mM}{(m+M)^2} (ka)^2 \right) = \beta \frac{m+M}{mM} \left( \frac{2mM}{(m+M)^2} (ka)^2 \right).$$

Для частоты  $\omega_1$  можно пренебречь малым слагаемым  $(ka)^2$  по сравнению с единицей:

$$\omega_1 = \sqrt{2\beta \frac{m+M}{mM}}.$$

Частота данной моды колебаний не зависит от волнового вектора  $k$  (для длинных волн). Такая ветка колебаний называется *оптической*.

В выражении для частоты  $\omega_2$  невозможно просто пренебречь волновым вектором, и дисперсионное выражение выглядит следующим образом:

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} ak.$$

Эта мода колебаний в случае длинных волн прямо пропорционально зависит от волнового вектора  $k$ , как и для простой линейной цепочки. Такие моды колебаний называются *акустическими*.

На рис. 2.5 представлены графические изображения дисперсионных соотношений для акустической и оптической ветвей колебаний.

Рассмотрим характер колебаний двух соседних атомов в линейной цепочке, определив отношение их смещений согласно выражениям (2.14):

$$\frac{x_{2n}}{x_{2n+1}} = \frac{X_1 e^{-i(\omega t + 2nka)}}{X_2 e^{-i(\omega t + 2nka + 2ka)}} = \frac{X_1}{X_2}.$$

Отношение амплитуд колебаний можно найти из соотношения (2.15). Для случая акустических колебаний

$$\left( \frac{X_1}{X_2} \right)_{\text{ак}} = \frac{\beta(e^{-ika} + e^{ika})}{-m\omega_{\text{ак}}^2 + 2\beta} = \frac{2\beta \cos(ka)}{-m\omega_{\text{ак}}^2 + 2\beta} = \frac{2\beta}{2\beta} = 1.$$

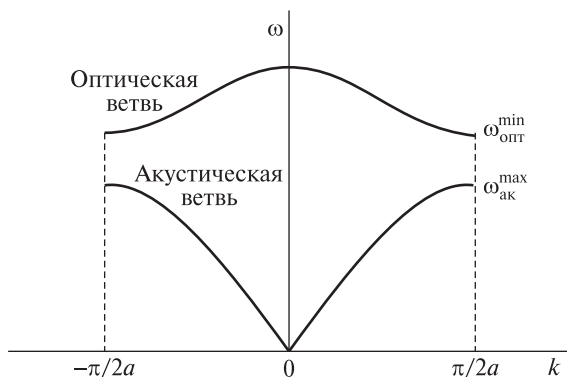


Рис. 2.5. Оптическая и акустическая ветви колебаний в одномерной цепочке с базисом

Из полученного выражения следует, что два соседних атома в цепочке при распространении по ней акустической волны колебаний смещаются в одном направлении на одну и ту же величину, т. е. вся цепочка колеблется как единое целое.

Для случая распространения оптических колебаний

$$\left( \frac{X_1}{X_2} \right)_{\text{опт}} = \frac{\beta(e^{-ika} + e^{ika})}{-m\omega_{\text{опт}}^2 + 2\beta} = \frac{2\beta \cos(ka)}{-m2\beta \frac{m+M}{mM} + 2\beta} = \frac{1}{-\frac{m+M}{M} + 1} = -\frac{M}{m}.$$

Полученное выражение показывает, что при распространении по цепочке атомов оптической волны колебаний соседние атомы смещаются в противоположные стороны, причем величина их смещений обратно пропорциональна их массам, т. е. смещение тяжелых атомов меньше, чем смещение легких атомов. При таком характере движения атомов центр тяжести двух соседних атомов остается неподвижным.

**Колебания атомов в трехмерном кристалле.** Пусть имеется трехмерный кристалл, состоящий из  $N$  атомов, т. е. в нем содержится  $N$  элементарных ячеек. Такая система будет обладать  $3N$  степенями свободы. Смещение  $n$ -го атома из положения равновесия описывается таким же выражением, как и для одномерной цепочки, с заменой  $x_n$  на вектор  $\vec{x}_n$ :

$$\vec{x}_n = A_k \vec{e}_k e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r}_n)}, \quad (2.16)$$

где  $A_k$  – амплитуды колебаний;  $\vec{e}_k$  – единичный вектор поляризации моды колебаний, указывающий направление смещений атомов, т. е. распространение продольной либо поперечной волны. Всего имеется  $3N$  уравнений вида (2.16).

В результате решения такой системы уравнений каждому волновому вектору  $\vec{k}$  соответствуют три моды колебаний: одна продольная мода ( $\vec{\epsilon}_k \parallel \vec{k}$ ) и две поперечные моды ( $\vec{\epsilon}_k \perp \vec{k}$ ). Частоты продольных колебаний, обычно обозначаемых как  $LA$ , выше, чем частоты поперечных колебаний, обозначаемых как  $TA$ . Все три ветви колебаний в данном случае являются акустическими, для которых частоты колебаний атомов стремятся к нулю при уменьшении величины волнового вектора.

Вектор  $\vec{k}$  должен также удовлетворять граничным циклическим условиям Борна – Кармана:

$$x_n(r_x + L_x) = x_n(r_x),$$

$$y_n(r_y + L_y) = y_n(r_y),$$

$$z_n(r_z + L_z) = z_n(r_z).$$

Здесь  $L_x, L_y, L_z$  – линейные размеры кристалла в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Записанные циклические условия равносильны следующим условиям:

$$e^{ik_x N_1 a} = 1, \quad e^{ik_y N_2 b} = 1, \quad e^{ik_z N_3 c} = 1,$$

где  $N_1, N_2, N_3$  – количество атомов в кристалле в направлении координатных осей  $x, y, z$  соответственно;  $a, b, c$  – параметры элементарной ячейки трехмерного кристалла. Из полученных выражений следует условие квантования волнового вектора, который может принимать лишь дискретные значения, выражаемые следующим образом:

$$k_x = \frac{2\pi}{N_1 a} l_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{N_2 b} l_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{N_3 c} l_z,$$

где  $l_x, l_y, l_z$  – целые числа.

Так же как и для одномерной атомной цепочки, физически различимые волновые вектора могут лежать в пределах первой зоны Бриллюэна, которая для трехмерного кристалла представляет собой параллелепипед в обратном  $k$ -пространстве, ограничиваемый условиями

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_x \leq +\frac{\pi}{a}, \quad -\frac{\pi}{b} \leq k_y \leq +\frac{\pi}{b}, \quad -\frac{\pi}{c} \leq k_z \leq +\frac{\pi}{c}.$$

Если элементарная ячейка трехмерного кристалла обладает базисом, в котором на каждую ячейку приходится не один атом, а  $p$  атомов, то такая система будет обладать  $3Np$  степенями свободы. Решение системы



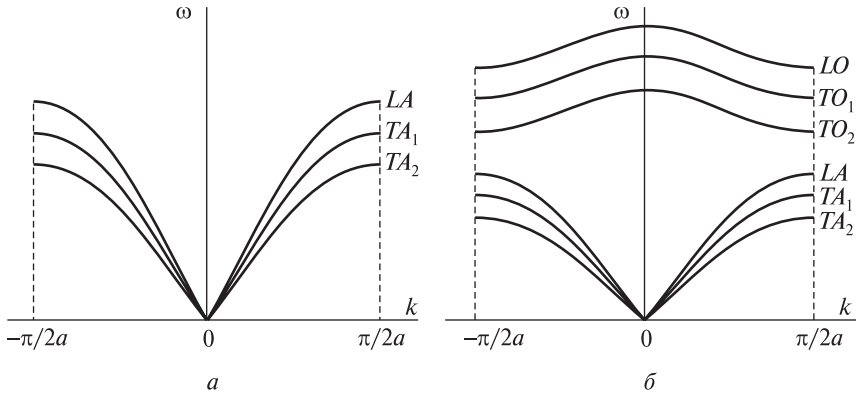


Рис. 2.6. Ветви колебаний атомов в трехмерных решетках с одним (а) и двумя (б) атомами на элементарную ячейку

уравнений для смещения одного атома дает  $3p$  различных ветвей колебаний для каждого значения волнового вектора. Три из этих ветвей, частоты которых стремятся к нулю при уменьшении величины волнового вектора, являются акустическими ветвями (одна продольная  $LA$  и две поперечные  $TA_1$  и  $TA_2$ ).

Оставшиеся  $3p - 3$  ветви колебаний являются оптическими ветвями. Среди них также выделяются ветвь продольных колебаний ( $LO$ ) с максимальной частотой и поперечные ветви с более низкими частотами ( $TO$ ) (рис. 2.6).

### 2.3. Фононы

Рассматривая одномерную линейную цепочку атомов, можно сказать, что смещение  $n$ -го атома может быть представлено в виде суммы смещений, получаемых при распространении различных волн, с различными волновыми векторами:

$$X_n = \sum_k A_k e^{-i(\omega_k t - kna)},$$

где суммирование проводится по всем допустимым значениям волновых векторов. Это напрямую следует из линейного характера уравнений движения.

Сложное движение атомов в цепочке может быть сведено к движению независимых гармонических осцилляторов, если подходящим об-

разом выбрать обобщенные координаты в системе. Введем обобщенные координаты  $q_k$  следующим образом:

$$q_k = A_k \sqrt{N} e^{-i\omega_k t}.$$

Тогда смещение атома  $X_n$  примет вид

$$X_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{k}} q_k e^{ikna}.$$

Найдем производные по времени от обобщенных координат:

$$\begin{aligned} \dot{q}_k &= (-i\omega_k) A_k \sqrt{N} e^{-i\omega_k t}, \\ \ddot{q}_k &= -\omega_k^2 A_k \sqrt{N} e^{-i\omega_k t}. \end{aligned}$$

Теперь легко заметить, что выбранные обобщенные координаты удовлетворяют следующему уравнению:

$$\ddot{q}_k + \omega_k^2 q_k = 0.$$

Полученное уравнение представляет собой уравнение движения (колебания) независимых линейных гармонических осцилляторов.

Рассматривая движение атомов как квантовых объектов, для описания их движения необходимо решить одномерное уравнение Шредингера  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  с гамильтонианом следующего вида:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega_k^2 x^2}{2}.$$

В квантовой механике такое уравнение решается аналитически, и энергетический спектр в виде дискретных наборов значений энергии такой системы независимых квантовых осцилляторов имеет вид

$$E_{\bar{k}} = \hbar\omega_{\bar{k}} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.17)$$

где  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  (целые числа).

Полная энергия такой системы находится простым суммированием энергии всех отдельных состояний осцилляторов, т. е. колебаний с определенной частотой:

$$E = \sum_{\bar{k}} E_{\bar{k}} = \sum_{\bar{k}} \hbar\omega_{\bar{k}} \left( n + \frac{1}{2} \right).$$

Здесь второе слагаемое представляет собой нулевую энергию, проявление которой связано с тем, что даже при температуре абсолютного нуля атомы не могут находиться строго в своих положениях в кристаллической решетке и быть неподвижными. Из принципа неопределенностей Гейзенберга даже при этих условиях атомы должны совершать некоторые нулевые колебания.

Аналогичное квантово-механическое обобщение имеет место при рассмотрении колебаний атомов в трехмерных кристаллах. Однако в данном случае частоты будут зависеть не только от волнового вектора, но и от вектора поляризации колебаний.

Таким образом, каждой волне, распространяющейся в кристалле с поляризацией  $\vec{s}$  и волновым вектором  $\vec{k}$ , ставится в соответствие осциллятор, колеблющийся с частотой  $\omega(\vec{k}, \vec{s})$ . Дальнейшее обобщение можно провести так же, как делается при распространении электромагнитных волн. Действительно, любой электромагнитной волне, имеющей частоту  $\omega$  и волновой вектор  $\vec{k}$ , ставится в соответствие частица — фотон, которая обладает энергией  $E = \hbar\omega$  и импульсом  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ . Такую же частицу можно сопоставить и упругой волне, распространяющейся по кристаллу. Эта частица называется фононом. Энергия и импульс фонона даются такими же соотношениями:  $E = \hbar\omega$  и  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ .

Коллективные движения атомов в кристалле представляют собой распространяющиеся упругие волны, которые могут рассматриваться как возбуждение кристалла по отношению к основному состоянию, с которым связаны нулевые колебания атомов. Величина  $\hbar\omega$  представляет собой наименьшую порцию энергии над основным состоянием. Можно сказать, что фононы являются элементарными возбуждениями кристалла над основным состоянием.

Каждую моду колебаний с частотой  $\omega(\vec{k}, \vec{s})$  можно возбудить определенным количеством фононов. Величина  $n$  в формуле (2.17) имеет смысл количества фононов с импульсом  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  и энергией  $E = \hbar\omega$ . Фононы, соответствующие акустическим ветвям колебаний, называются акустическими, а оптическим ветвям — оптическими.

Вероятность  $f_n$  того, что при температуре  $T$  квантовый осциллятор находится в состоянии с энергией  $E = n\hbar\omega$ , т. е. имеется  $n$  фононов с частотой  $\omega$ , может быть записана в следующем виде:

$$f_n \sim e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}.$$

Тогда можно найти среднюю энергию всех осцилляторов, которые обладают частотой  $\omega$ :

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}.$$

Найдем отдельно суммы, стоящие в числителе и знаменателе полученного выражения:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} + e^{-\frac{2\hbar\omega}{kT}} + e^{-\frac{3\hbar\omega}{kT}} + \dots$$

Полученная сумма представляет собой бесконечно убывающую геометрическую прогрессию. Первый член прогрессии равен 1, знаменатель равен  $e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$ . Сумма такой бесконечной прогрессии может быть записана в виде

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x},$$

где  $x = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$ .

Суммирование в числителе может быть выражено следующим образом:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} = \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}.$$

Учтем, что суммирование в правой части может быть легко выполнено путем дифференцирования:

$$\sum_{n=0}^{\infty} nx^n = x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n.$$

Тогда, дифференцируя полученное выражение для суммы в знаменателе, получим

$$\sum_{n=0}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2}.$$

Теперь можно найти среднюю энергию осцилляторов:

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \frac{x}{1-x},$$

и после подстановки имеем

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} = \hbar\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} = \langle n \rangle \hbar\omega.$$

Величина  $\langle n \rangle$  представляет собой среднее число фононов, колеблющихся с частотой  $\omega$ , при температуре  $T$ :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

## 2.4. Теплоемкость твердых тел

**Классическое описание теплоемкости.** Теплоемкость кристалла определяет то количество теплоты (энергии), которое необходимо сообщить твердому телу, чтобы нагреть его на 1 градус. Обычно пользуются либо удельной теплоемкостью, нормированной на массу тела, либо молярной теплоемкостью, нормированной на количество вещества. Теплоемкость твердого тела может быть определена при постоянном объеме ( $C_V$ ) либо при постоянном давлении ( $C_P$ ). В соответствии с этим теплоемкость может быть рассчитана по следующим выражениям:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V=\text{const}}$$

либо

$$C_P = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P=\text{const}}.$$

С точки зрения экспериментального определения проще определяется теплоемкость при постоянном давлении ввиду наиболее простого механизма его фиксирования.

Для теоретического определения теплоемкости достаточно определить зависимость энергии кристалла от температуры и найти производную функцию по температуре.

В 1819 г. французскими исследователями П. Л. Дюлонгом и А. Т. Пти был экспериментально установлен закон, согласно которому удельная молярная теплоемкость всех твердых тел при достаточно высоких температурах есть величина постоянная, не зависящая от температуры и равная 25 Дж/(моль · К). Это означает, что при нагреве кристалла на 1 градус каждый его атом получает одинаковое количество энергии.

Согласно теореме о равновероятном распределении энергии по степеням свободы, на каждую степень свободы любой частицы приходится энергия, равная  $kT/2$ . Однако атомы твердого тела совершают колебания в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т. е. обладают тремя степенями свободы. В этом случае средняя кинетическая энергия колеблющихся атомов равна  $3kT/2$ .

В отличие от атомов идеального газа, атомы в твердом теле обладают также и потенциальной энергией взаимодействия. По теореме о равновероятном распределении энергии по степеням свободы средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной энергии, т. е. средняя потенциальная энергия взаимодействия атомов также равна  $3kT/2$ .

Таким образом, средняя полная энергия одного атома кристалла

$$\langle E \rangle = \langle E \rangle_{\text{К}} + \langle E \rangle_{\text{П}} = \frac{3kT}{2} + \frac{3kT}{2} = 3kT.$$

Если рассматривать 1 моль вещества, то в нем содержится  $N_A$  атомов ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ), и полная энергия кристалла

$$\langle E \rangle_0 = 3kN_A T.$$

Определим теперь теплоемкость такого кристалла:

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle_0}{\partial T} = 3kN_A = 3R, \quad (2.18)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная. Подставляя численные значения констант в выражение (2.18), получаем, что удельная молярная теплоемкость равна 25 Дж/(моль · К).

Таким образом, теплоемкость любого твердого тела не зависит от температуры и равна одной и той же величине.

Молярная теплоемкость может быть получена умножением удельной теплоемкости на молярную массу кристалла. Несмотря на то что удельные теплоемкости твердых тел различны, молярные теплоемкости принимают весьма близкие значения, которые для некоторых металлов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Удельные и молярные теплоемкости некоторых твердых тел

Металл	Удельная теплоемкость, Дж/кг	Молярная масса, кг/моль	Молярная теплоемкость, Дж/моль К
Al	860	0,027	23,2
W	130	0,183	23,8
Fe	422	0,056	23,6
Au	127	0,197	25,0
Cu	370	0,064	23,7
Ti	500	0,048	24,0

**Теория теплоемкости Эйнштейна.** Закон Дюлонга и Пти достаточно неплохо выполняется при высоких температурах. Однако экспериментально было обнаружено, что при понижении температуры также происходит и уменьшение теплоемкости твердых тел. Классическая теория, основываясь на гипотезе о равновероятном распределении энергии по степеням свободы, не смогла объяснить данную зависимость.

А. Эйнштейн предложил рассматривать кристалл как совокупность большого числа колеблющихся атомов, как набор одинаковых гармонических осцилляторов, которые колеблются независимо друг от друга с одинаковыми частотами в трех взаимно перпендикулярных направлениях. В модели Эйнштейна также предполагается квантование энергии, т. е. энергия осцилляторов может принимать дискретные значения, равные  $n\hbar\omega$ . В данном случае  $\hbar\omega$  — энергия одного гармонического осциллятора;  $n$  — количество таких осцилляторов. Для нахождения теплоемкости кристалла необходимо определить его энергию.

Вероятность  $f_n$  обнаружить осциллятор в состоянии с квантовым числом  $n$  пропорциональна экспоненциальному множителю следующего вида:

$$f_n \sim e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}.$$

Средняя энергия одного осциллятора

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \langle n \rangle,$$

где  $\langle n \rangle$  определяет среднее число осцилляторов, колеблющихся с частотой  $\omega$ , и определяется распределением Планка:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Тогда средняя энергия одного осциллятора

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1}.$$

Учитывая, что в кристалле содержится  $N$  атомов (для 1 моля  $N = N_A$ ), каждый из которых обладает тремя степенями свободы, энергия всего кристалла

$$E = 3N \langle E \rangle = \frac{3N\hbar\omega}{e^{kT} - 1}.$$

Теперь, зная полную энергию кристалла, можно определить его теплоемкость:

$$\begin{aligned} C_V &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3N\hbar\omega}{e^{kT} - 1} \right) = \frac{-3N\hbar\omega \left( \frac{-\hbar\omega}{kT^2} \right) e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} = \\ &= \frac{3N \frac{1}{k} \left( \frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2} = \frac{3Nk \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Если ввести функцию Эйнштейна  $F_E$ , определяемую как

$$F_E(\omega, T) = \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)^2},$$

то теплоемкость кристалла в модели Эйнштейна может быть записана как

$$C_V = 3NkF_E(\omega, T). \quad (2.20)$$

Зависимость функции Эйнштейна от температуры показана на рис. 2.7. Из представленной зависимости видно, что функция Эйнштейна, а следовательно, и теплоемкость кристалла падает до нуля при низких температурах и стремится к некоторой постоянной величине при высоких температурах.



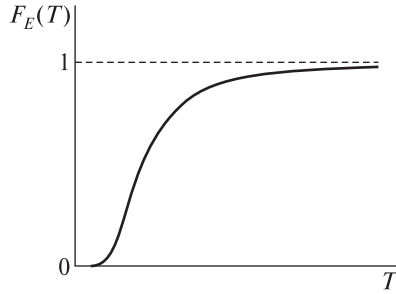


Рис. 2.7. Функция Эйнштейна

Рассмотрим предельные случаи.

1. Случай высоких температур ( $kT \gg \hbar\omega$ ). В этом случае показатель в экспоненте в формуле (2.19) становится очень малым и экспонента может быть разложена в ряд:

$$e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

Тогда функция Эйнштейна преобразуется:

$$F_E(\omega, T) = \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \left(1 + \frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2} = 1 + \frac{\hbar\omega}{kT} \approx 1.$$

Теплоемкость кристалла в этом случае, согласно (2.20),

$$C_V = 3kN.$$

Если количество атомов в кристалле составляет 1 моль, то

$$C_V = 3kN_A = 3R.$$

Таким образом, при высоких температурах модель Эйнштейна переходит в классическую модель Дюлонга и Пти.

2. Случай низких температур ( $kT \ll \hbar\omega$ ). При таком условии, накладываемом на температуру, в функции Эйнштейна можно пренебречь единицей в знаменателе (ввиду большого значения показателя в экспоненте):

$$F_E(\omega, T) = \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{e^{\frac{2\hbar\omega}{kT}}} = \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Если ввести характеристическую температуру Эйнштейна

$$T_E = \frac{\hbar\omega}{k},$$

то функция Эйнштейна и теплоемкость могут быть переписаны в следующем виде:

$$F_E = \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}},$$

$$C_V = 3NkF_E = 3Nk\left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}.$$

При приближении температуры кристалла к нулю функция Эйнштейна и теплоемкость кристалла также стремятся к нулю.

Основной причиной убывания теплоемкости с понижением температуры и отклонения от закона Дюлонга и Пти является невыполнение закона о равновероятном распределении энергии по степеням свободы.

Предельная частота колебаний для акустической ветки растет с увеличением жесткости связи между атомами и с уменьшением массы атомов. Следовательно, такие кристаллы, как, например, алмаз, обладают достаточно высокой характеристической температурой Эйнштейна.

Характеристическая температура Эйнштейна является своего рода границей, отделяющей области классического описания теплоемкости кристалла (при  $T > T_E$ ) и квантового описания (при  $T < T_E$ ).

Так как в модели Эйнштейна все осцилляторы колеблются с одинаковыми частотами, то данная модель может быть применена к описанию вклада в теплоемкость, вносимую оптическими ветвями колебаний атомов, которые характеризуются слабой зависимостью частоты колебаний от волнового вектора.

**Теория теплоемкости Дебая.** Теория Эйнштейна позволила описать снижение теплоемкости кристаллов с понижением температуры, однако она не способна описать вклад акустических ветвей колебаний. П. Дебай дополнил теорию Эйнштейна следующими положениями:

- частоты колебаний отдельных осцилляторов зависят от волнового вектора  $\vec{k}$ , т. е. выполняется некоторый закон дисперсии  $\omega(\vec{k})$ ;
- частоты колебаний осцилляторов ограничиваются некоторой максимальной частотой  $\omega_D$ .

Для определения теплоемкости кристалла снова нужно определить его полную энергию. Рассматривая акустические колебания осцилляторов, полную энергию таких колебаний можно представить в следующем виде:

$$E = \sum_{s=1}^3 \sum_k \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1},$$

где первая сумма берется по трем взаимно перпендикулярным поляризациям колебаний, а вторая сумма — по всем волновым векторам, распространяющимся в кристалле.

Предполагая непрерывное распределение частот колебаний, Дебай заменил суммирование по волновым векторам на интегрирование. Тогда полная энергия, соответствующая одному типу поляризации, может быть представлена как

$$E = \int \frac{\hbar\omega}{e^{kT} - 1} dN,$$

где  $dN$  — число нормальных колебаний, совершающихся с частотой  $\omega$ , т. е. лежащих в интервале волновых векторов  $k \div k + dk$  (рис. 2.8).

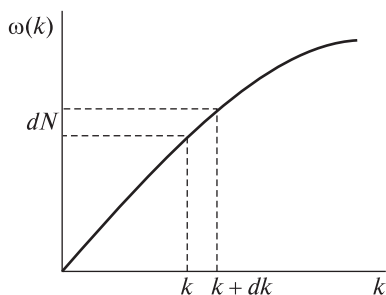


Рис. 2.8. Выбор интервала волнового вектора  $k \div k + dk$  на дисперсионной кривой

Теперь необходимо определить, сколько различных частот, т. е. различных колебаний, приходится на единичный интервал волнового вектора  $\vec{k} \div \vec{k} + d\vec{k}$ . Так как волновой вектор  $\vec{k}$  в обратном пространстве может иметь три компоненты,  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_z$ , то вектор  $\vec{k}$  может быть получен при любом сочетании компонент, векторная сумма которых дает  $\vec{k}$ , т. е. компоненты должны удовлетворять условию  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ . Гео-

метрическое место точек в обратном пространстве, соответствующее такой связи компонент вектора  $\vec{k}$ , представляет собой сферическую поверхность. Интервал  $\vec{k} \div \vec{k} + d\vec{k}$  будет тогда представлять сферический слой, расположенный между концентрическими сферами радиуса  $k$  и  $k + dk$  (рис. 2.9).

Объем такого сферического слоя

$$V_0 = 4\pi k^2 dk.$$

Найдем, какой объем в обратном пространстве приходится на одно состояние. Как было показано ранее, каждая компонента волнового вектора может принимать дискретный набор значений и лежит в диапазоне  $-\pi/a < k_x < \pi/a$ , где  $a$  – параметр решетки в направлении  $x$ . Длина всего интервала составляет  $2\pi/a$ , а число частиц в такой цепочке равно  $N_1$ . Тогда на одно состояние приходится объем вдоль одного координатного направления в обратном пространстве, равный  $2\pi/(N_1 a)$ . Учитывая, что аналогичный объем приходится на каждое состояние вдоль осей  $y$  и  $z$ , полный объем, приходящийся на одно состояние в обратном пространстве,

$$V_1 = \frac{2\pi}{N_1 a} \cdot \frac{2\pi}{N_2 b} \cdot \frac{2\pi}{N_3 c} = \frac{(2\pi)^3}{V},$$

где  $N_1, N_2$  и  $N_3$  – количество частиц в линейных цепочках в соответствующих направлениях;  $a, b, c$  – параметры элементарной ячейки в трех взаимно перпендикулярных направлениях;  $V$  – объем всего кристалла.

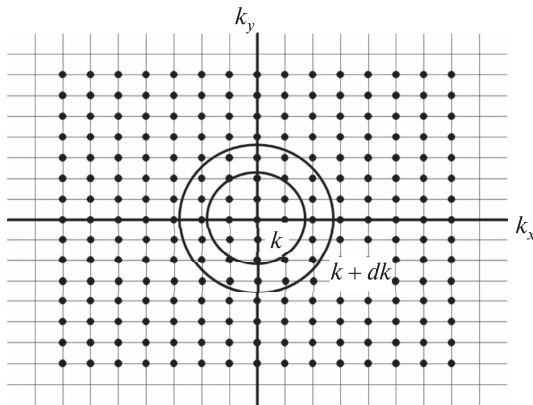


Рис. 2.9. Заполнение колебательных состояний в двумерном пространстве волновых векторов

Теперь можно определить число состояний, приходящихся на единичный интервал волнового вектора  $k$ :

$$dN = \frac{V_0}{V_1} = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} V = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk.$$

Полученное выражение представляет собой число различных состояний, приходящихся на малый интервал в обратном пространстве  $\vec{k} \div \vec{k} + d\vec{k}$ .

В модели Дебая предполагается линейный закон дисперсии, т. е.  $\omega = vk$ ,  $v$  — скорость звука. Используя данное соотношение между частотой и волновым вектором, в выражении для  $dN$  можно перейти от волнового вектора  $k$  к частотам колебаний, применяя соотношения  $k = \omega/v$  и  $dk = d\omega/v$ . После соответствующих преобразований число состояний  $dN$  может быть записано как

$$dN = \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{v^3} \omega^2 d\omega.$$

Величина

$$\rho(\omega) = \frac{dN}{Vd\omega} = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v^3}$$

называется **спектральной плотностью колебаний** (для одной поляризации).

С учетом трех поляризаций колебаний осцилляторов полная энергия может быть записана в следующей форме:

$$E = \int \frac{3\hbar\omega}{e^{kT} - 1} dN = \int \frac{3\hbar\omega}{e^{kT} - 1} V\rho(\omega)d\omega. \quad (2.21)$$

При нахождении энергии кристалла интегрирование необходимо проводить по всем разрешенным волновым векторам, принадлежащим первой зоне Бриллюэна. Дебай предложил изменить область интегрирования на сферу в  $k$ -пространстве при условии, что количество разрешенных состояний должно сохраниться и быть равно  $N$  (количество элементарных ячеек в кристалле). Другими словами, объем сферы в  $k$ -пространстве равен числу  $N$ , умноженному на объем одного состояния:

$$\frac{4}{3}\pi k_D^3 = \frac{(2\pi)^3}{V} N.$$

Отсюда находится волновой вектор Дебая, т. е. максимальное значение волнового вектора:

$$k_D = \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}, \quad (2.22)$$

где  $k_D$  представляет собой максимально возможный волновой вектор, которому соответствует максимальная частота, называемая частотой Дебая  $\omega_D$ . С учетом этого интеграл в (2.21) может быть записан как

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{3\omega^2 \hbar \omega V}{2\pi^2 v^3 \left( e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1 \right)} d\omega = \frac{3\hbar V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (2.23)$$

Для нахождения интеграла полученного интеграла введем новые переменные  $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$  и  $\theta = \frac{\hbar\omega_D}{k}$ . Из новых обозначений можно получить  $\omega = \frac{kT}{\hbar} x$  и  $d\omega = \frac{kT}{\hbar} dx$ . С учетом всех новых переобозначений выражение (2.23) можно записать в виде

$$E = \frac{3\hbar V}{2\pi^2 v^3} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

В полученном выражении присутствует скорость звука, которую можно исключить, используя линейный закон дисперсии:

$$v^3 = \frac{\omega_D^3}{k_D^3}.$$

С учетом этого энергия кристалла переписывается в виде

$$E = \frac{3\hbar V k_D^3}{2\pi^2 \omega_D^3} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

В полученном выражении появился волновой вектор, соответствующий частоте Дебая  $k_D$ . Его также можно исключить из соотношения для энергии, если учесть выражение (2.22):

$$k_D^3 = \frac{6\pi^2 N}{V}.$$

Энергия кристалла

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{3\hbar V}{2\pi^2\omega_D^3} \frac{6\pi^2 N}{V} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^{T/\theta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{9\hbar N}{\omega_D^3} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^4 \int_0^{T/\theta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \\
 &= 9NkT \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{T/\theta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

В последнем равенстве соотношения (2.24) учтено, что

$$\omega_D = \frac{k\theta}{\hbar}.$$

Выражение

$$D\left(\frac{T}{\theta}\right) = \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{T/\theta} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

называется *интерполяционной формулой Дебая*. Величина  $\theta$  представляет собой *характеристическую температуру Дебая* и является характеристикой материала.

В табл. 2.3 приведены характеристические температуры Дебая для некоторых веществ.

Таблица 2.3

Характеристические температуры Дебая

Вещество	$\theta$ , К	Вещество	$\theta$ , К
Li	344	Ag	225
Na	158	Co	445
K	91	Zn	327
Mg	400	Al	428
Ca	230	C	2230
Ti	420	Si	645
Fe	470	Ge	374
Cu	343	As	282
Au	165	In	108

С учетом всех преобразований энергия кристалла может быть записана в виде

$$E = 9NkTD \left(\frac{T}{\theta}\right).$$

Рассмотрим предельные случаи температуры.

1. Высокие температуры ( $kT \gg \hbar\omega$ ). В данном случае параметр  $x \ll 1$  и экспоненциальная функция в интерполяционной формуле Дебая может быть разложена в ряд Тейлора по малому параметру. С учетом этого энергия кристалла может быть записана как

$$E = 9NkT \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{T/\theta} \frac{x^3 dx}{x} = 3NkT.$$

Отсюда легко получить теплоемкость кристалла при высоких температурах:

$$C_V = 3Nk = 3R.$$

Полученное выражение соответствует классическому соотношению Дюлонга и Пти.

2. Низкие температуры ( $kT \ll \hbar\omega$ ). В этом случае параметр  $x \gg 1$ . Интегрирование в интерполяционной формуле Дебая в пределах от 0 до приведенной температуры  $\theta/T$  может быть заменено интегрированием от 0 до бесконечности, а сам интеграл вычисляется аналитически:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Энергия кристалла

$$E = 9NkT \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \frac{\pi^4}{15} = \frac{3\pi^4 kN}{5\theta^3} T^4.$$

Теплоемкость кристалла

$$C_V = \frac{12\pi^4 kN}{5\theta^3} T^3.$$

Таким образом, при низких температурах теплоемкость твердых тел пропорциональна кубу температуры. Это заключение получило название «закон  $T^3$  Дебая».

Характеристическая температура Дебая является граничной температурой, при которой возбуждаются все моды колебаний данного твердого тела. Дальнейший рост температуры приводит лишь к увеличению количества фононов с той или иной частотой. При температуре ниже характеристической температуры Дебая моды колебаний начинают «вымерзать».



## 2.5. Уравнение состояния твердого тела

Уравнение состояния представляет собой уравнение, связывающее между собой такие термодинамические параметры, как давление ( $p$ ), объем системы ( $V$ ) и температуру ( $T$ ), например уравнение Клапейрона – Клаузиуса для идеального газа или уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа. Аналогичное уравнение может быть найдено и для твердого состояния.

Рассмотрим свободную энергию  $F$  одноатомного кристалла в дебаевском приближении, находящегося при фиксированных температуре  $T$  и объеме  $V$ . Из термодинамики известно следующее соотношение:

$$\begin{aligned}dF &= d(U - TS) = dU - TdS - SdT = \\ &= TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT,\end{aligned}$$

где  $U$  – внутренняя энергия системы;  $S$  – энтропия;  $p$  – давление.

Учитывая, что свободная энергия есть функция температуры и объема системы, можно записать выражение для дифференциала  $dF$ :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT.$$

Если сопоставить полученные выражения, видно, что

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T.$$

Это и есть искомое уравнение, которое может связать между собой давление, объем и температуру системы.

Для получения явного вида уравнения состояния найдем выражение для свободной энергии твердого тела. Энергию твердого тела будем рассматривать как энергию независимых квантовых осцилляторов (фононов), возбужденных при температуре  $T$ . Тогда свободная энергия  $F$  может быть выражена через статистическую сумму  $Z$ :

$$F = -kT \ln Z,$$

а статистическая сумма

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}},$$

где  $\varepsilon_i$  – все возможные значения энергии системы.

С учетом того, что энергия фононов, обладающих энергией  $\omega$ , дается выражением (2.17), статистическая сумма для твердого тела может быть представлена в следующем виде:

$$Z = \sum_{\vec{k}, \vec{s}} e^{-\frac{\hbar\omega\left(n(k,s)+\frac{1}{2}\right)}{kT}},$$

где суммирование ведется по всем возможным волновым векторам и векторам поляризации фононов.

После преобразования статистической суммы твердого тела получаем

$$Z = \sum_{\vec{k}, \vec{s}} e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_{\vec{k}, \vec{s}} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}.$$

Теперь можно найти свободную энергию системы:

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln \left( \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \right) = -kT \ln \left( e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \right) + kT \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) = \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} + kT \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right). \end{aligned}$$

Полученное выражение для свободной энергии справедливо для системы фононов одной и той же частоты. Для нахождения всей свободной энергии твердого тела необходимо осуществить суммирование по всем возможным частотам:

$$F = \sum_{\omega} \frac{\hbar\omega}{2} + kT \sum_{\omega} \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) = F_0 + kT \int \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) dN.$$

Здесь осуществлен переход от суммирования по дискретному набору частот к интегрированию по непрерывному спектру. В данном случае  $dN$  — количество колебаний, совершаемых в диапазоне частот от  $\omega$  до  $\omega + d\omega$ .  $F_0$  — свободная энергия системы, связанная с нулевыми колебаниями, т. е. свободная энергия системы при температуре абсолютно нулю. Используя понятие спектральной плотности колебаний  $\rho(\omega)$ , полученное выражение можно переписать как

$$F = F_0 + kT \int_0^{\omega_{\max}} \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right) \rho(\omega) d\omega =$$

$$= F_0 + kTV \int_0^{\omega_{\max}} \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right) \frac{3\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega, \quad (2.25)$$

где  $v$  – скорость звука в кристалле.

Для нахождения интеграла сделаем замену переменных следующего вида:  $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$ ,  $dx = \frac{\hbar}{kT} d\omega$ ,  $x_{\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = \frac{\theta}{T}$ , а также учтем, что  $\theta = \frac{\hbar v}{k} \left(6\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{1/3}$ . Интеграл в выражении (2.25) для свободной энергии преобразуется к виду

$$\begin{aligned} F &= F_0 + kTV \int_0^{\theta/T} \frac{3k^2 T^2 x^2}{\hbar^2 2\pi^2 v^3} \ln\left(\frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}}\right) \frac{kT}{\hbar} dx = \\ &= F_0 + kTV \frac{3k^3 T^3}{\hbar^3 2\pi^2 v^3} \int_0^{\theta/T} x^2 \ln\left(\frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}}\right) dx, \\ F &= F_0 + kTV \frac{3k^3 T^3}{\hbar^3 2\pi^2 v^3 V} \left( \int_0^{\theta/T} x^2 \ln e^{-\frac{x}{2}} dx - \int_0^{\theta/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \right) = \\ &= F_0 + kTV \frac{3k^3 T^3}{\hbar^3 2\pi^2 v^3 V} \left( \int_0^{\theta/T} \frac{-x^3}{2} dx - \int_0^{\theta/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \right). \end{aligned}$$

После подстановки выражения для температуры Дебая  $\theta$  находим

$$F = F_0 + 9NkT \frac{T^3}{\theta^3} \left( \int_0^{\theta/T} \frac{-x^3}{2} dx - \int_0^{\theta/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \right).$$

Второй интеграл, стоящий в скобках, можно взять по частям и получить следующий результат:

$$\int_0^{\theta/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx = \frac{1}{3} \frac{\theta^3}{T^3} \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right) - \frac{1}{3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx.$$

Тогда выражение для свободной энергии переписывается в виде

$$F = F_0 + \frac{9Nk\theta}{8} + 3NkT \left( \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right). \quad (2.26)$$

Для получения уравнения состояния необходимо продифференцировать полученное выражение (2.26) по объему. Эта функция явно от объема не зависит, но от объема зависит характеристическая температура Дебая. Поэтому при дифференцировании этой функции как сложной получим

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial F}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial V}. \quad (2.27)$$

Слагаемое  $F_0$  не зависит ни от объема, ни от характеристической температуры. Рассмотрим отдельно дифференцирование функции Дебая, записав ее в явном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta} D\left(\frac{\theta}{T}\right) &= \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{T^3}{\theta^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{T^3}{\theta^3} \right) \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + \frac{T^3}{\theta^3} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Для нахождения производной от интеграла, зависящего от параметра, во втором слагаемом воспользуемся следующим известным математическим соотношением:

$$\frac{d}{dy} \int_{\varphi(y)}^{\psi(y)} f(x, y) dx = f(\psi(y), y) \frac{d\psi}{dy} - f(\varphi(y), y) \frac{d\varphi}{dy} + \int_{\varphi(y)}^{\psi(y)} \frac{df(x, y)}{dy} dx.$$

Тогда производная от интеграла в выражении (2.28)

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left( \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{\theta^3/T^3}{e^{\theta/T} - 1} \right),$$

а полная производная от функции Дебая

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta} D\left(\frac{\theta}{T}\right) &= -3 \frac{T^3}{\theta^4} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + \frac{T^3}{\theta^3} \frac{1}{T} \frac{\theta^3/T^3}{e^{\theta/T} - 1} = \\ &= -3 \frac{T^3}{\theta^4} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + \frac{1}{T} \frac{1}{e^{\theta/T} - 1}. \end{aligned}$$

Теперь можно найти производную от свободной энергии по характеристической температуре:

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = \frac{9Nk}{8} + 3NkT \left( \frac{1}{T} \frac{1}{e^{\theta/T} - 1} + \frac{1}{\theta} D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{1}{T} \frac{1}{e^{\theta/T} - 1} \right).$$

Для получения уравнения состояния в форме (2.27) также необходимо вычислить производную по объему от характеристической температуры Дебая:

$$\frac{\partial \theta}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\hbar v}{k} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} \right) = -\frac{1}{3} \frac{\theta}{V}. \quad (2.29)$$

Теперь можно получить уравнение состояния для твердого тела в явном виде:

$$p = - \left[ \frac{9Nk}{8} + 3NkT \frac{1}{\theta} D \left( \frac{\theta}{T} \right) \right] \left( -\frac{1}{3} \frac{\theta}{T} \right) = \frac{3Nk\theta}{8V} + \frac{NkT}{V} D \left( \frac{\theta}{T} \right). \quad (2.30)$$

Это и есть уравнение состояния твердого тела, связывающее давление, объем и температуру тела. Если ввести концентрацию частиц в кристалле  $n$ , то уравнение состояния можно переписать в следующем виде:

$$p = nk \left( \frac{3\theta}{8} + TD \left( \frac{\theta}{T} \right) \right).$$

Из уравнения состояния твердого тела можно получить важное соотношение Грюнайзена. Для этого вводится параметр Грюнайзена  $\gamma_G$ , который описывает влияние объема кристалла на колебательные свойства его кристаллической решетки:

$$\gamma_G = - \frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V} = - \frac{V}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial V}.$$

Если учесть полученное соотношение (2.29), то можно показать, что параметр Грюнайзена равен  $1/3$ . С использованием данного параметра выражение (2.30) может быть переписано в виде

$$p = p_0 + \frac{\gamma_G E}{V}, \quad (2.31)$$

где  $E$  – энергия колебаний решетки, которая определяется согласно (2.24). Уравнение состояния твердого тела, записанное как (2.31), называется уравнением состояния Ми – Грюнайзена. Это уравнение представляет собой сумму двух слагаемых, только второе из которых зависит от температуры. Продифференцировав это уравнение по температуре и учитывая, что производная от энергии кристалла по температуре представляет собой теплоемкость, можно получить следующее соотношение:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\gamma_G C_V}{V}. \quad (2.32)$$

Используя известное термодинамическое тождество

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1,$$

можно получить

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p / \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (2.33)$$

Прежде чем записать равенство выражений (2.32) и (2.33), необходимо ввести дополнительные параметры – линейный коэффициент теплового расширения  $\alpha$  и изотермический коэффициент сжимаемости  $K_T$ :

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

Тогда из соотношений (2.32) и (2.33) получаем

$$\frac{\gamma_G C_V}{V} = -\frac{3V\alpha}{-K_T V} = \frac{3\alpha}{K_T},$$

или

$$3V\alpha = \gamma_G K_T C_V. \quad (2.34)$$

Выражение (2.34) называется соотношением Грюнрайзена, которое показывает, что отношение  $V\alpha/K_T C_V$  не зависит от температуры для любого твердого тела.

## 2.6. Ангармонические эффекты в твердых телах

Потенциальная энергия атома, смещенного на небольшое расстояние по отношению к положению равновесия, как правило, может быть разложена в ряд по малому параметру в виде (2.1). Обычно ограничиваются квадратичным слагаемым в этом разложении, что представляет собой гармоническое приближение. Действительно, в данном случае сила, действующая на смещенный атом, прямо пропорцио-

нальна величине смещения, и согласно законам механики такой атом будет совершать гармонические колебания. В рамках гармонического приближения могут быть адекватно описаны такие явления, как колебания атомов в узлах решетки, и найдена величина теплоемкости решетки. Тем не менее ряд явлений не могут быть обнаружены, если основываться только на гармоническом приближении. К таким явлениям, например, относится тепловое расширение тел и явление теплопроводности в твердых телах.

**Тепловое расширение твердых тел.** Экспериментально доказано, что все твердые тела при нагревании расширяются, причем линейный размер тела  $l$  при некоторой температуре  $t$  определяется следующим образом:

$$l = l_0(1 + \alpha t),$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплового расширения кристалла.

Попытаемся описать аналитически это явление и найти выражение для коэффициента  $\alpha$ . Для этого найдем среднее смещение атома из положения  $\langle x \rangle$  при некоторой температуре  $T$ .

Среднее значение может быть записано в следующей форме:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} xp(x)dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} p(x)dx},$$

где  $p(x)$  – вероятность отклонения атома на расстояние  $x$ . Согласно теореме Больцмана, вероятность отклонения  $p(x)$  атома в системе, находящейся в термодинамическом равновесии при температуре  $T$  и обладающей потенциальной энергией  $U(x)$ , может быть представлена следующим образом:

$$p(x) = A \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right),$$

где  $A$  – нормирующий множитель.

В гармоническом приближении потенциальная энергия  $U(x)$  представляется в виде  $U(x) = \beta x^2$ . Тогда вероятность смещения атома

$$p(x) = A \exp\left(-\frac{\beta x^2}{kT}\right).$$

Среднее смещение атома

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} Ax \exp\left(-\frac{\beta x^2}{kT}\right) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} A \exp\left(-\frac{\beta x^2}{kT}\right) dx} = 0.$$

Полученное выражение равно нулю, так как подынтегральная функция в числителе является нечетной и интеграл берется по симметричным пределам.

Таким образом, на основании гармонического приближения явление теплового расширения твердого тела не может быть описано. Тогда в разложении потенциальной энергии смещенного атома (2.1) сохраним следующее слагаемое – третью степень смещения. В этом случае потенциальная энергия атома представляется в виде

$$U(x) = U_0 + \beta x^2 - \gamma x^3,$$

где  $\gamma$  – параметр ангармоничности  $\left( \gamma = \frac{-1}{6} \frac{d^3 U}{dx^3} \Big|_{x_0} \right)$ .

Тогда вероятность смещения атома из положения равновесия

$$p(x) = A \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\beta x^2}{kT}\right) \exp\left(\frac{\gamma x^3}{kT}\right).$$

Последний экспоненциальный множитель, имеющий самую маленькую степень, может быть разложен в ряд и ограничен первыми двумя слагаемыми:

$$\exp\left(\frac{\gamma x^3}{kT}\right) \approx 1 + \frac{\gamma x^3}{kT}.$$

Среднее смещение атома из положения равновесия в ангармоническом приближении может быть представлено в следующем виде:

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} xp(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp\left(-\frac{\beta x^2}{kT}\right) dx + \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\gamma x^3}{kT} \exp\left(-\frac{\beta x^2}{kT}\right) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta x^2}{kT}\right) dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma x^3}{kT} \exp\left(-\frac{\beta x^2}{kT}\right) dx}. \quad (2.35)$$

Первый интеграл в числителе полученного выражения и второй интеграл в знаменателе обращаются в ноль ввиду нечетности подынте-



гральных функций. Для нахождения оставшихся интегралов используем известные математические выражения

$$\int_0^{+\infty} e^{-y^2} dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \int_0^{+\infty} y^4 e^{-\alpha y^2} dy = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^{5/2}}.$$

Тогда интегралы, входящие в выражение для среднего смещения атома из положения равновесия (2.35), преобразуются к следующему виду:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\beta x^2}{kT}\right) dx = \sqrt{\frac{\pi kT}{\beta}},$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma}{kT} x^4 \exp\left(-\frac{\beta x^2}{kT}\right) dx = \frac{3}{4} \gamma \sqrt{\pi} \frac{(kT)^{1/2}}{\beta^{5/2}}.$$

После этого среднее смещение атома записывается как

$$\langle x \rangle = \frac{3}{4} \gamma \sqrt{\pi} \frac{kT \sqrt{kT}}{\beta^{5/2}} \frac{\beta^{1/2}}{\sqrt{\pi} \sqrt{kT}} = \frac{3}{4} \frac{\gamma kT}{\beta^2}.$$

Теперь оказывается, что в ангармоническом приближении среднее смещение атома из положения равновесия не обращается в ноль, а зависит от температуры. Из полученного выражения можно определить величину температурного коэффициента расширения:

$$\alpha = \frac{1}{x_0} \frac{d\langle x \rangle}{dT},$$

$$\alpha = \frac{3k\gamma}{4x_0\beta^2},$$

где  $x_0$  – равновесное расстояние между атомами.

Учет ангармонических слагаемых в потенциальной энергии и их влияние на явление теплового расширения можно представить графически (рис. 2.10). В случае учета только гармонических слагаемых вид потенциальной кривой имеет форму, представленную на рис. 2.10, *a*. В силу симметрии параболической функции увеличение температуры кристалла будет приводить к повышению энергии колебаний его отдельных атомов, оставляя равновесное положение атомов в одном и том же положении, т. е. изменение линейных размеров кристалла не наблюдается. Учет ангармонических членов приводит к реальному виду потенциальной кривой (рис. 2.10, *б*), асимметрия которой показывает необходимость увеличения равновесного положения расстояния между атомами, чтобы обеспечить равенство амплитуд колебаний атомов в противоположных направлениях.

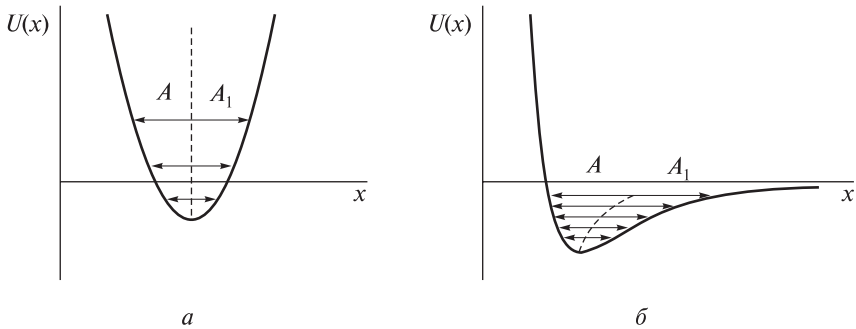


Рис. 2.10. Зависимость потенциальной энергии колеблющихся атомов в кристаллической решетке для гармонического (а) и ангармонического (б) приближения

Тепловое расширение кристаллов может проявлять свойство анизотропии, которое заключается в различных значениях коэффициента линейного расширения в зависимости от кристаллографического направления. Наиболее ярко анизотропия данного свойства может проявляться в кристаллах с гексагональной или тетрагональной симметрией. В табл. 2.4 приведены характерные значения коэффициентов теплового расширения для изотропных и анизотропных веществ.

Таблица 2.4

**Коэффициенты теплового линейного расширения некоторых металлов**

Изотропные кристаллы		Анизотропные кристаллы	
Металл	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	Металл	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$
Al	23,3	Bi (  )	17,2
Au	14,0	Bi (⊥)	11,7
Fe	12,0	Sn (  )	31,4
Cu	16,7	Sn (⊥)	16,0
Mo	5,3	Ti (  )	33,9
W	4,6	Ti (⊥)	25,0

Известен класс сплавов, характеризующихся очень низким коэффициентом теплового расширения. Такие сплавы называются инварами и представляют собой сплавы железа и никеля. Они нашли широкое распространение в точном приборостроении, где необходимо исключить деформацию (растяжение) элементов при нагревании с целью

получения точных и достоверных параметров измеряемой величины. Как правило, линейный коэффициент расширения инваров составляет  $(0,6-1,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

**Теплопроводность твердых тел.** При наличии в кристалле градиента температуры в нем возникает поток тепловой энергии  $\vec{q}$ , равный величине тепловой энергии  $Q$ , переносимой в единицу времени через единичную площадку, и подчиняющийся классическому уравнению Фурье:

$$\vec{q} = \frac{Q}{St} \vec{n} = -\kappa \nabla T,$$

где  $\kappa$  – коэффициент теплопроводности.

В общем случае в кристаллах перенос теплоты может осуществляться как свободными электронами, так колеблющимися ионами (фононами). В первом случае теплопроводность называется электронной, во втором – фононной. В диэлектрических кристаллах, в которых отсутствуют свободные электроны, теплопроводность является только фононной.

С точки зрения распространения атомных колебаний по кристаллу явление теплопроводности может быть объяснено следующим образом: чем выше температура, тем больше амплитуды колебаний атомов, следовательно, атомы более эффективно взаимодействуют с соседними атомами и передают им часть своей энергии. Таким образом происходит распространение энергии по кристаллу.

Если рассматривать колебания атомов в гармоническом приближении, то такие колебания (фононы) не взаимодействуют друг с другом, т. е. это система невзаимодействующих осцилляторов. Такие гармонические волны могут распространяться по кристаллу не затухая, т. е. поток теплоты был бы конечен даже в отсутствие градиента температуры, что эквивалентно утверждению о бесконечной величине теплопроводности. В данном случае говорят о фонон-фононном взаимодействии.

В гармоническом приближении фонон-фононное взаимодействие отсутствует. Действительно, в рамках гармонического приближения сжимаемость кристалла является постоянной величиной и не зависит от объема. При переходе к ангармоническому приближению сжимаемость становится зависимой от объема кристалла. В этом случае распространяющаяся упругая волна в кристалле представляет собой области разряжения и сжатия, которые могут рассматриваться как дифракционная решетка для второй упругой волны. При их взаимодействии происходит изменение частоты и волнового вектора обеих упругих волн. Таким образом, для объяснения конечной величины теплопроводности твердых тел необходимо отказаться от предположения о гармонич-

ческих колебаниях атомов в решетке и принимать во внимание ангармонические эффекты.

При прохождении некоторого участка внутри неравномерно нагретого кристалла тепловой поток должен постепенно уменьшаться. Следовательно, часть фононов, участвующих в тепловом потоке, должна убывать из него. В этом случае говорят, что фононы рассеиваются.

Обычно рассматриваются следующие основные механизмы рассеяния фононов:

- фонон-фононное взаимодействие (рассеяние фононов на других фононах);
- взаимодействие фононов с дефектами структуры;
- рассеяние фононов на границах кристалла.

Рассмотрим фонон-фононное взаимодействие, при котором в результате столкновения двух фононов  $(\omega_1, \vec{k}_1)$  и  $(\omega_2, \vec{k}_2)$  образуется третий фонон  $(\omega_3, \vec{k}_3)$ . В этом случае должен выполняться закон сохранения энергии

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

и закон сохранения импульса, который в общем виде запишется как

$$\hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 = \hbar\vec{k}_3 + \vec{g}.$$

Вектор  $\vec{g}$  представляет собой импульс, передаваемый от взаимодействующих фононов кристаллической решетке.

В зависимости от величины вектора  $\vec{g}$  различают два типа процессов: нормальные процессы ( $N$ -процессы) и процессы переброса ( $U$ -процессы).

Для  $N$ -процессов вектор  $\vec{g} = 0$ . Такая ситуация имеет место, когда волновые векторы взаимодействующих фононов  $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$  имеют небольшие длины и результирующий волновой вектор  $\vec{k}_3$  остается в первой зоне Бриллюэна. Как известно, направление волнового вектора определяет направление движения фонона, т. е. направление групповой скорости атомных колебаний. Именно в этом направлении происходит перенос энергии фононами. Направление волнового вектора  $\vec{k}_3$  несущественно отличается от направлений волновых векторов взаимодействующих фононов, следовательно, при таких процессах рассеяния фононов не происходит (рис. 2.11,  $a$ ).

В случае  $U$ -процессов вектор  $\vec{g}$  отличен от нуля. Длины волновых векторов взаимодействующих фононов  $\vec{k}_1$  и  $\vec{k}_2$  имеют такие значения, что волновой вектор результирующего фонона выходит за пределы пер-

вой зоны Бриллюэна (рис. 2.11, б). Конец вектора  $\vec{k}_3$  соответствует точке, которой можно найти эквивалентную в первой зоне Бриллюэна. И этой точке соответствует волновой вектор  $\vec{k}'_3$ , который связан с вектором  $\vec{k}_3$  следующим образом:

$$\vec{k}_3 + \vec{g} = \vec{k}'_3.$$

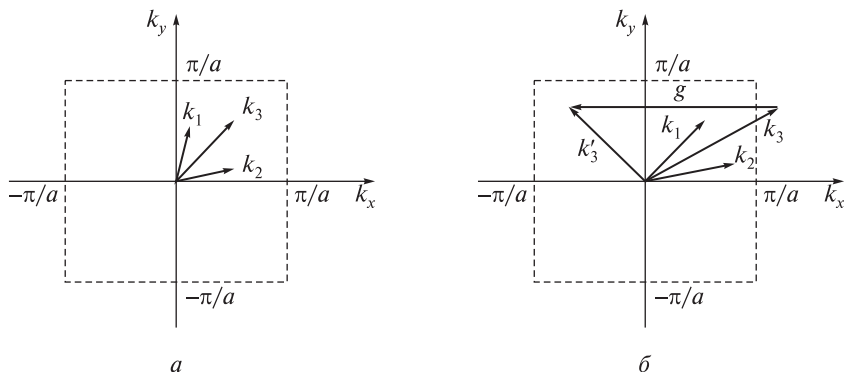


Рис. 2.11. Схематическое изображение фонон-фононного взаимодействия двух фононов при  $N$ -процессах (а) и  $U$ -процессах (б)

В данном случае групповая скорость результирующего фонона существенно отличается от групповой скорости взаимодействующих фононов. Тогда говорят о рассеянии фононов. Таким образом, только процессы переброса могут приводить к рассеянию фононов на фононах.

Рассмотрим зависимость теплопроводности кристалла от температуры. Совокупность фононов в кристалле будем рассматривать как идеальный газ, теплопроводность которого может определена по следующему выражению:

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \langle v \rangle \lambda,$$

где  $C_V$  — теплоемкость фонованного газа;  $\langle v \rangle$  — средняя скорость движения фононов;  $\lambda$  — средняя длина свободного пробега фононов.

Средней скоростью движения фононов является скорость звука, которая не зависит от температуры. Следовательно, вклад в температурную зависимость теплопроводности будут вносить теплоемкость и длина свободного пробега.

Рассмотрим высокие температуры. При высоких температурах теплоемкость определяется по закону Дюлонга и Пти, не зависит от температуры ( $C_V = 3R$ ). Длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации фононов. Действительно, чем больше фононов находится в единице объема кристалла, тем чаще происходит их столкновение друг с другом, а поэтому длина, проходимая каждым фононом между последовательными столкновениями, уменьшается. Концентрация фононов зависит от температуры следующим образом:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \approx \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} = \frac{kT}{\hbar\omega},$$

$$\lambda \sim \frac{1}{\langle n \rangle} \sim \frac{1}{T}.$$

Таким образом, при высоких температурах теплопроводность кристалла убывает обратно пропорционально температуре:

$$\kappa \sim \frac{1}{T}.$$

Рассмотрим низкие температуры. Концентрация фононов при низких температурах может быть представлена в следующем виде:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \approx \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Длина свободного пробега

$$\lambda \sim \frac{1}{\langle n \rangle} \sim e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Однако при низких температурах теплоемкость также становится зависимой от температуры (по закону Дебая):

$$C_V \sim T^3.$$

Тогда зависимость теплопроводности от температуры будет представляться как

$$\kappa \sim T^3 e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Здесь стоит рассмотреть также случай очень низких температур, когда концентрация фононов настолько маленькая, что длина свободного

пробега становится соизмеримой с размерами кристалла и перестает зависеть от температуры. В этом случае вся температурная зависимость теплопроводности определяется лишь величиной теплоемкости:

$$\kappa \sim T^3.$$

На рис. 2.12 представлена обобщенная температурная зависимость теплопроводности кристалла.

Рассеяние фононов на дефектах структуры (вакансии, междоузельные и примесные атомы) имеет место лишь при высоких температурах, так как при низких температурах возбуждаются только длинноволновые моды колебаний, для которых появление точечных дефектов в решетке может быть незаметным.

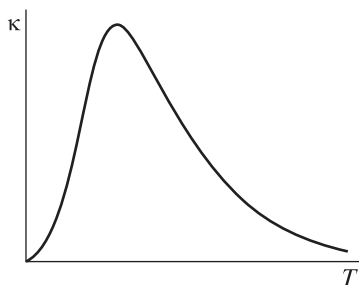


Рис. 2.12. Зависимость фоновой теплопроводности кристалла от температуры

### Примеры решения задач

**Задача 2.1.** Оцените максимальную частоту акустических колебаний атомов в одномерной линейной цепочке с периодом решетки  $a = 0,350$  нм, если скорость звука в такой цепочке  $v = 3,0 \cdot 10^3$  м/с.

**Решение.** Максимальная частота колебаний атомов может быть оценена с учетом линейного закона дисперсии:

$$\omega = vk,$$

где  $v$  — скорость звука;  $k$  — волновой вектор.

Максимальное значение волнового вектора  $k$  соответствует границе первой зоны Бриллюэна:

$$k_{\max} = \frac{\pi}{a}.$$

Отсюда находим максимальную частоту колебаний

$$\omega_{\max} = v \frac{\pi}{a},$$

$$\omega_{\max} = 3,0 \cdot 10^3 \text{ м/с} \cdot \frac{3,14}{0,350 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 2,7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

В действительности дискретность строения цепочки приводит к отклонению закона дисперсии от линейного, и максимальная частота колебаний будет немного ниже найденного значения.

**Задача 2.2.** Найдите температурную зависимость теплоемкости для двумерного кристалла.

**Решение.** Повторим все рассуждения, приведенные выше для описания модели Дебая для теплоемкости трехмерного кристалла. Отличие будет состоять в том, что разрешенные состояния волнового вектора теперь будут занимать не объем некоторой сферы, а площадь круга на плоскости. Выделим тонкий кольцевой слой радиусом  $k$  и толщиной  $dk$ . Площадь такого кольцевого слоя

$$S_0 = 2\pi k dk.$$

Полный объем в двумерном пространстве, приходящийся на одно состояние,

$$S_1 = \frac{2\pi}{N_1 a} \cdot \frac{2\pi}{N_2 b} = \frac{(2\pi)^2}{S},$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — количество частиц в линейных цепочках в соответствующих направлениях;  $a$ ,  $b$  — параметры элементарной ячейки в двух взаимно перпендикулярных направлениях;  $S$  — площадь всего кристалла.

Теперь можно определить число состояний, приходящихся на единичный интервал волнового вектора  $k$ :

$$dN = \frac{S_0}{S_1} = \frac{2\pi k dk}{(2\pi)^2} S = \frac{S}{2\pi} k dk.$$

Полученное выражение представляет собой число различных состояний, приходящихся на тонкий слой в обратном пространстве  $\vec{k} \div \vec{k} + d\vec{k}$ .

Используя соотношение между частотой и волновым вектором, в выражении для  $dN$  можно перейти от волнового вектора  $k$  к частотам колебаний, применяя соотношения  $k = \omega/v$  и  $dk = d\omega/v$ . После соответствующих преобразований число состояний  $dN$  может быть записано в следующей форме:

$$dN = \frac{V}{2\pi} \frac{1}{v^2} \omega d\omega.$$

Величина

$$\rho(\omega) = \frac{dN}{S d\omega} = \frac{\omega}{2\pi v^2}$$

представляет собой спектральную плотность колебаний (для одной поляризации) в случае двумерного кристалла.



С учетом двух поляризаций колебаний осцилляторов полная энергия может быть записана как

$$E = \int \frac{2\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} dN = \int \frac{2\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} S\rho(\omega)d\omega.$$

Площадь окружности в  $k$ -пространстве равна числу разрешенных состояний  $N$ , умноженному на объем одного состояния:

$$\pi k_D^2 = \frac{(2\pi)^2}{S} N.$$

Отсюда

$$k_D = \sqrt{\frac{4\pi N}{V}},$$

где  $k_D$  представляет собой максимально возможный волновой вектор, которому соответствует максимальная частота. Теперь можно определить энергию кристалла как

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{2\omega\hbar\omega S}{2\pi v^2 \left( e^{\hbar\omega/kT} - 1 \right)} d\omega = \frac{2\hbar S}{2\pi v^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Вводя новые переменные  $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$  и  $\theta = \frac{\hbar\omega_D}{k}$ , можно получить следующее выражение для энергии:

$$E = \frac{\hbar S}{\pi v^2} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

Используем линейный закон дисперсии:

$$v^2 = \frac{\omega_D^2}{k_D^2}.$$

С учетом этого энергия кристалла может быть записана в виде

$$E = \frac{4\hbar S\pi N}{\pi\omega_D^2 S} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

Энергия кристалла

$$E = \frac{4\hbar N}{k^2\theta^2} \left( \frac{kT}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 4NkT \left( \frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

Дифференцированием по температуре выражения для энергии можно получить соотношение для теплоемкости двумерного кристалла. Оказывается, что при низких температурах теплоемкость такого кристалла пропорциональна второй степени температуры (в отличие от третьей степени для трехмерного кристалла).

**Задача 2.3.** Сравните количества теплоты, которые необходимо сообщить 1 г натрия, чтобы увеличить его температуру от 10 до 60 К (в первом случае) и от 310 до 360 К (во втором случае). Температура Дебая для натрия 280 К.

**Решение.** Нагрев натрия от 310 до 360 К происходит выше температуры Дебая, что позволяет использовать классическое представление о теплоемкости кристаллов. В данном случае теплоемкость не зависит от температуры, и количество теплоты может быть найдено следующим образом:

$$Q = cm(T_2 - T_1),$$

где  $c$  – удельная теплоемкость. Она легко может быть вычислена из молярной теплоемкости кристалла по закону Дюлонга и Пти:

$$c = \frac{3R}{\mu},$$

где  $\mu$  – молярная масса. Тогда количество теплоты

$$Q = 3R \frac{m}{\mu} (T_2 - T_1),$$

$$Q = 3 \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \frac{1 \text{ г}}{23 \text{ г/моль}} (360 \text{ К} - 310 \text{ К}) = 54,2 \text{ Дж}.$$

Нагрев от 10 до 60 К происходит ниже характеристической температуры Дебая. Здесь теплоемкость зависит от температуры. Для нахождения необходимого количества теплоты нужно провести интегрирование по малым температурным интервалам, в пределах которых теплоемкость может считаться постоянной:

$$dQ = C \frac{m}{\mu} (T_2 - T_1).$$

Для нахождения теплоемкости используем закон  $T^3$  Дебая, из которого получаем

$$dQ = C \frac{m}{\mu} dT,$$

$$dQ = \frac{12\pi^4 kN}{5\theta^3} T^3 \frac{m}{\mu} dT.$$

Полное количество теплоты

$$Q = \int dQ = \frac{12\pi^4 kN}{5\theta^3} \frac{m}{\mu} \int_{T_1}^{T_2} T^3 dT = \frac{3\pi^4 kN_A}{5\theta^3} \frac{m^2}{\mu^2} (T_2^4 - T_1^4).$$

После подстановки численных данных

$$Q = \frac{3 \cdot 3,14^4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{5 \cdot 280^3 \text{ К}^3} \times \\ \times \frac{1^2 \text{ Г}^2}{23^2 \text{ Г}^2 / \text{моль}^2} (60^4 - 10^4) \text{ К} = 0,39 \text{ Дж}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Соотношение Пуассона для кристалла равно 0,25. В процессе деформации растяжения цилиндрического образца вдоль его оси относительная деформация составила 10 %. Найдите, как изменится диаметр цилиндра.

2. Тензор упругих модулей для некоторого кристалла имеет следующий вид (все значения приведены в единицах ГПа):

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 10^2 & -10^3 & -10^3 & 0 & 0 & 0 \\ -10^3 & 10^2 & -10^3 & 0 & 0 & 0 \\ -10^3 & -10^3 & 10^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,5 \cdot 10^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,5 \cdot 10^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0,5 \cdot 10^2 \end{pmatrix}.$$

Тензор деформации имеет вид

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 0,1 & 0 & 0 \\ 0 & 0,1 & 0,2 \\ 0 & 0,2 & 0,1 \end{pmatrix}.$$

Определите компоненту тензора напряжений  $\sigma_{xx}$ .

3. Тензор упругих модулей кристалла имеет вид, указанный в предыдущей задаче. Рассчитайте отношение скоростей продольных и поперечных звуковых волн в таком кристалле.

4. После появления некоторого количества вакансий в кристалле с кубической кристаллической решеткой ее равновесный параметр

уменьшился от 0,315 нм до 0,312 нм. Определите абсолютную и относительную деформацию кристалла.

5. В кристалле с кубической кристаллической решеткой скорость распространения продольных звуковых волн составляет  $4,0 \cdot 10^3$  м/с. Определите плотность материала, если его модуль Юнга равен 120 ГПа.

6. В кристалле с примитивной кубической кристаллической решеткой волновой вектор, соответствующий границе первой зоны Бриллюэна, равен  $10,5 \cdot 10^9$  м<sup>-1</sup>. Определите параметр решетки такого кристалла и наименьшую длину волны, способную распространяться по кристаллу.

7. Дисперсионное соотношение для упругой волны в кристалле имеет следующий вид:  $\omega(k) = \alpha \sin(\beta k)$  (где  $\alpha$  и  $\beta$  – положительные постоянные величины). Запишите выражение для скорости звука в случае распространения длинных волн в кристалле.

8. Для некоторого кристалла минимальные и максимальные частоты для акустической и оптической ветвей колебаний равны  $\omega_{\text{ак}}^{\text{мин}} = 0$ ,  $\omega_{\text{ак}}^{\text{макс}} = 1,2 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $\omega_{\text{опт}}^{\text{мин}} = 1,8 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $\omega_{\text{опт}}^{\text{макс}} = 2,1 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>. Рассчитайте ширину запрещенной зоны частот для колебаний в таком кристалле.

9. Характеристическая температура Дебая  $\theta$  для меди равна 340 К. Какое количество теплоты следует сообщить 1 молю такого кристалла, чтобы увеличить его температуру от 10 до 60 К?

10. Парный потенциал взаимодействия в некотором кристалле выражается следующим соотношением:  $U(r) = \frac{\sigma^2}{r^2} - \frac{2\sigma}{r}$  (где  $\sigma$  – положительная постоянная). Рассчитайте коэффициент температурного расширения кристалла.

11. Коэффициент температурного расширения кристалла равен  $\alpha$ , модуль Юнга равен  $E$ . Определите механическое напряжение, которое возникает в кристалле при увеличении его температуры от 100 до 500 К.

12. Какое количество теплоты следует сообщить кристаллу меди  ${}^{29}_{64}\text{Cu}$  массой 100 г, чтобы увеличить его температуру от 400 до 500 К, если его характеристическая температура Дебая 340 К?

13. Вычислите характеристическую температуру Дебая для железа, у которого скорости распространения продольных и поперечных колебаний равны соответственно 5,85 и 3,23 км/с.

14. Оцените скорость распространения акустических колебаний в алюминии, если характеристическая температура Дебая равна 396 К.

15. Вычислите характеристическую температуру Дебая для кубического кристалла, если скорость звука в нем составляет 3000 м/с и максимальный волновой вектор распространяющихся упругих возмущений соответствует границе первой зоны Бриллюэна. Параметр решетки кристалла составляет 0,350 нм.

## Контрольные вопросы

1. Что понимается под гармоническим приближением?
2. Сформулируйте закон Гука для межатомного взаимодействия в кристаллах.
3. Какой физический смысл диагональных и недиагональных компонент тензора напряжений кристалла?
4. Распространение каких упругих волн в кристалле (продольных или поперечных) происходит с большей скоростью?
5. В чем состоит физический смысл коэффициента Пуассона?
6. В каком случае происходит переход от упругой к пластической деформации?
7. Что понимается под дисперсионным соотношением?
8. Волны с какой минимальной длиной могут распространяться по линейной цепочке атомов?
9. В чем состоит отличие между фазовой и групповой скоростями распространения волн? Для каких значений волнового числа эти скорости совпадают?
10. Что такое первая зона Бриллюэна?
11. Чему равно количество различных мод колебаний, которые могут осуществляться в линейной цепочке атомов?
12. Как зависит частота колебаний атомов от волнового вектора для акустической и оптической ветвей колебаний?
13. Какое соотношение между амплитудами колебаний соседних атомов для акустической и оптической ветвей колебаний?
14. Что понимается под фононом?
15. Сформулируйте закон Дюлонга и Пти для классической теплоемкости кристаллов.
16. В чем состоит основное предположение Эйнштейна при описании теплоемкости твердых тел?
17. Какой физический смысл спектральной плотности колебаний?
18. Как зависит от температуры теплоемкость кристалла по закону Дебая?
19. В чем состоит основная причина уменьшения теплоемкости кристалла с понижением температуры?
20. Что понимается под характеристической температурой кристалла?
21. Сформулируйте уравнение состояния для твердого тела.
22. В чем заключается физический смысл параметра Грюнрайзена?
23. Что понимается под ангармоническим приближением?

24. Почему явление теплового расширения кристаллов не может быть объяснено на основании гармонического приближения?
25. Что такое коэффициент теплопроводности?
26. В результате каких процессов может происходить рассеяние фононов?
27. Чем отличаются друг от друга нормальные процессы и процессы перебора взаимодействия фононов?
28. Как зависят энергия и импульс фонона от частоты и волнового вектора упругого возмущения, распространяющегося по кристаллу?
29. Как зависит коэффициент теплопроводности от температуры?
30. Что такое длина свободного пробега фонона? Как она зависит от концентрации фононов?

## **Глава 3**

### **СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ**

#### **3.1. Классическая электронная теория Друде**

Более половины всех элементов периодической таблицы Менделеева — металлы. От других веществ их отличают следующие свойства:

- высокая электропроводность;
- высокая теплопроводность;
- высокая пластичность;
- непрозрачность в видимом диапазоне частот электромагнитного излучения.

В широком смысле слова под металлами понимают все вещества, в которых реализована и является преобладающей металлическая химическая связь.

Описанные свойства металлов объясняются высокой концентрацией свободных электронов, которые слабо связаны с атомными остовами, находящимися в узлах кристаллической решетки, и за счет этого обобществляются в свободный электронный газ. Развитие электронной теории начинается с открытия электрона Дж. Томсоном в 1897 г., после чего в 1900 г. П. К. Л. Друде сформулировал первую классическую электронную теорию, описывающую поведение электронного газа в кристаллах. В классической теории электронный газ рассматривается как идеальный газ, к которому возможно применить кинетическую теорию газов. Но так как все металлы в целом являются электрически нейтральными, Друде предполагал наличие компенсирующего положительного заряда

внутри кристалла, который не был связан с движением каких-либо частиц (понятия атомного ядра еще не было).

Исходя из кинетической теории, можно оценить среднюю плотность электронного газа в металле. Взяв произвольную массу вещества  $m$ , можно найти количество содержащихся в нем атомов  $N$  из следующего соотношения:

$$\frac{N}{N_A} = \frac{m}{\mu},$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $\mu$  — молярная масса вещества.

Переходя к плотности вещества  $\rho$  и объему  $V$  и учитывая массовое число атома  $Z$ , можно узнать полное число электронов

$$N_e = \frac{N_A \rho V Z}{\mu}.$$

Концентрация электронов

$$n_e = \frac{N_e}{V} = \frac{N_A \rho Z}{\mu}.$$

Если принять объем кристалла равным  $1 \text{ см}^3$ , то средняя электронная концентрация будет составлять  $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$ .

Классическая теория Друде основывается на следующих положениях:

1) электроны взаимодействуют друг с другом только в момент столкновения. В промежутках времени между столкновениями электроны никакого взаимодействия друг с другом не испытывают. Это приближение независимых электронов. Также пренебрегается взаимодействием электронов с неподвижными ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Это приближение свободных электронов;

2) электроны взаимодействуют с ионами только в момент соударения, которое происходит по закону абсолютно упругого удара;

3) считается, что за единицу времени электрон испытывает столкновение с ионом с вероятностью  $1/\tau$ , т. е. за время  $dt$  вероятность столкновения равна  $dt/\tau$  (время  $\tau$  называется временем релаксации или временем свободного пробега);

4) считается, что за счет столкновения электроны приходят в тепловое равновесие с окружением.

Хотя по современным представлениям электрон рассматривается как квантовый объект и указанные выше предположения классической теории считаются неверными, тем не менее теория Друде позволяет до-



статочно точно описать некоторые физические явления, которые плохо согласуются с экспериментальными результатами.

**Электропроводность металлов.** Используя классическую электронную теорию, можно описать поведение свободного электронного газа во внешнем электрическом поле.

Пусть в металле создано внешнее электрическое поле напряженностью  $\vec{E}$ , тогда по закону Ома в кристалле возникает электрический ток, плотность которого может быть выражена следующим образом:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = \frac{1}{\rho} \vec{E}, \quad (3.1)$$

где  $\sigma$  – удельная проводимость,  $\rho$  – удельное сопротивление металла.

Плотность тока также может быть найдена как

$$\vec{j} = -en_e \vec{v},$$

где  $v$  – средняя скорость направленного движения электронов, определяемая вторым законом Ньютона

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E}.$$

После интегрирования этого уравнения можно найти среднюю скорость, которую приобретает электрон за время  $\tau$  (время между двумя последовательными соударениями):

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{e\vec{E}}{m} \tau.$$

Тогда плотность электрического тока запишется в следующем виде:

$$j = -en_e \left( -\frac{e\vec{E}}{m} \tau \right) = \frac{e^2 n_e \tau}{m} \vec{E}.$$

Сопоставляя полученное выражение с законом Ома, можно записать

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{e^2 n_e \tau}{m}.$$

Часто выражение для удельной проводимости (или удельного сопротивления) записывают, используя величину подвижности носителей заряда  $\mu_e$ , которая определяется как средняя скорость, приобретенная электроном во внешнем электрическом поле и отнесенная к величине этого поля. В этом случае удельная проводимость металлов имеет вид

$$\sigma = en_e \mu_e.$$

Зная характерные значения удельной проводимости металлов, можно определить, что характерное время релаксации  $\tau$  составляет  $10^{-14} - 10^{-15}$  с.

**Высокочастотная проводимость металла.** Классическая электронная теория может быть эффективно использована для описания проводимости металла в переменном электромагнитном поле высокой частоты. Для этого рассмотрим изменение импульса электрона, движущегося в кристаллической решетке. На электрон действует как сила со стороны решетки (сила сопротивления)  $\vec{F}_i$ , так и сила со стороны внешнего поля  $\vec{F}_{ext}$ . Тогда по закону изменения импульса можно записать

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}_i + \vec{F}_{ext}.$$

Рассмотрим отдельно силу, действующую на движущийся электрон со стороны кристаллической решетки. За время релаксации  $\tau$  электрон движется без соударения с ионами решетки. Значит, к концу интервала времени  $\tau$  электрон приобретает дополнительный импульс от решетки

$$\vec{p} = \vec{F}_i \tau.$$

Отсюда можно найти величину силы взаимодействия электрона и решетки:

$$\vec{F}_i = -\frac{\vec{p}}{\tau},$$

и по закону изменения импульса

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}}{\tau} + \vec{F}_{ext}.$$

Рассмотрим электрический ток в металле, вызванный зависящим от времени внешним электрическим полем  $\vec{E}(t)$ . Выделим в выражении для напряженности переменного электрического поля часть, зависящую только от частоты и не зависящую от времени, а временную зависимость представим в виде экспоненциального множителя:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}. \quad (3.2)$$

Тогда уравнение движения свободного электрона в кристаллической решетке твердого тела под действием такого электрического поля будет иметь вид

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}}{\tau} - e\vec{E}(t) = -\frac{\vec{p}}{\tau} - e\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}.$$

Решение полученного дифференциального уравнения можно искать в том же виде, который имеет его неоднородная часть:

$$\vec{p}(t) = \vec{p}(\omega)e^{-i\omega t}.$$

Производная по времени

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -i\omega\vec{p}(\omega)e^{-i\omega t}.$$

После подстановки в уравнение движения получим

$$-i\omega\vec{p}(\omega)e^{-i\omega t} = \frac{-\vec{p}(\omega)e^{-i\omega t}}{\tau} - e\vec{E}(\omega)e^{-i\omega t}.$$

Полученное уравнение эквивалентно следующему равенству:

$$-i\omega\vec{p}(\omega) = \frac{-\vec{p}(\omega)}{\tau} - e\vec{E}(\omega).$$

Отсюда можно найти ту часть импульса электрона, которая не зависит от времени, а зависит лишь от частоты внешнего электрического поля:

$$\vec{p}(\omega) = -\frac{e\tau\vec{E}(\omega)}{1 - i\omega\tau}.$$

Воспользовавшись выражением для плотности тока, можно записать

$$\vec{j} = -\frac{en\vec{p}}{m}.$$

Аналогично плотность тока может быть представлена как произведение экспоненциального множителя, зависящего от времени, и частотной части, зависящей только от частоты электрического поля. Тогда

$$\vec{j}(\omega) = -\frac{en\vec{p}(\omega)}{m},$$

$$\vec{j}(\omega) = -\frac{en}{m} \left( -\frac{e\tau\vec{E}(\omega)}{1 - i\omega\tau} \right) = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{\vec{E}(\omega)}{1 - i\omega\tau}.$$

Полученное выражение для плотности тока по форме записи соответствует закону Ома. Тогда множитель, стоящий перед частотной частью напряженности электрического поля, соответствует удельной проводимости металла, которая также зависит от частоты внешнего поля и называется высокочастотной проводимостью:

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau}. \quad (3.3)$$

При наличии в кристалле внешнего постоянного, не зависящего от частоты, электрического поля значение удельной проводимости соответствует величине, полученной в рамках классической модели Друде – Лоренца.

Следует обратить внимание на комплексный характер проводимости металла во внешнем переменном электрическом поле. Как известно, физический смысл имеет действительная часть этого выражения, именно она может быть установлена экспериментально:

$$\operatorname{Re}(\sigma) = \frac{ne^2\tau / m}{1 + \omega^2\tau^2}.$$

Полученное выражение показывает уменьшение проводимости металла при увеличении частоты внешнего электрического поля. Другими словами, электрическому полю высокой частоты достаточно трудно распространяться по проводящему кристаллу. Рассмотрим это с точки зрения законов электродинамики, описывающих распространение переменного электромагнитного поля по проводящему кристаллу. Считая, что в проводнике отсутствует сторонний заряд, уравнения Максвелла можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{E} &= 0, \\ \operatorname{div} \vec{H} &= 0, \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \end{aligned}$$

Связь между плотностью тока  $j$  и напряженностью электрического поля представляется в виде закона Ома как (3.1).

Далее используем подход, применяемый в электродинамике для получения волнового уравнения. Из теории векторного анализа известно, что

$$\operatorname{rot}(\operatorname{rot} \vec{E}) = \operatorname{grad}(\operatorname{div} \vec{E}) - \Delta \vec{E}.$$

Учитывая первое уравнение Максвелла,

$$\operatorname{rot}(\operatorname{rot} \vec{E}) = -\Delta \vec{E}.$$

Величину  $\operatorname{rot}(\operatorname{rot} \vec{E})$  можно найти непосредственной подстановкой уравнений Максвелла друг в друга. Так,

$$\operatorname{rot}(\operatorname{rot} \vec{E}) = \operatorname{rot} \left( -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right).$$

Если представить напряженность электрического поля в виде (3.2), то аналогично может быть записана и напряженность магнитного поля. Тогда

$$\begin{aligned}
 H(\omega, t) &= H(\omega)e^{-i\omega t}, \\
 \frac{\partial}{\partial t} \vec{H}(\omega, t) &= -i\omega \vec{H}(\omega)e^{-i\omega t} = -i\omega \vec{H}(\omega, t), \\
 \text{rot}(\text{rot} \vec{E}) &= \frac{i\omega}{c} \text{rot}(\vec{H}) = \frac{i\omega}{c} \left( \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{-i\omega}{c} \vec{E} \right).
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

А учитывая закон Ома, получаем

$$\text{rot}(\text{rot} \vec{E}) = \frac{i\omega}{c} \left( \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} + \frac{-i\omega}{c} \vec{E} \right). \tag{3.5}$$

Приравнявая выражения (3.4) и (3.5), можно получить следующее уравнение:

$$-\Delta \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left( 1 + \frac{4\pi\sigma}{\omega} i \right) \vec{E}. \tag{3.6}$$

Полученное уравнение по внешнему виду может быть приведено к волновому уравнению следующей формы:

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \tag{3.7}$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \omega^2 \vec{E}$$

и

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\varepsilon\mu}{c^2},$$

а также рассматривая ферромагнитные материалы, в которых магнитная проницаемость слабо отличается от единицы, можно сказать, что выражение в скобках в выражении (3.6) представляет собой комплексную диэлектрическую проницаемость:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi\sigma}{\omega} i.$$

Поскольку удельная проводимость  $\sigma$  также имеет комплексный вид (3.3),

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi}{\omega} i \cdot \frac{ne^2\tau}{m} \cdot \frac{1}{1-i\omega\tau} = 1 + \frac{4\pi e^2\tau}{m\omega(1-i\omega\tau)} i = 1 + \frac{4\pi e^2\tau(1+i\omega\tau)i}{m\omega(1+\omega^2\tau^2)}.$$

Так как на эксперименте может быть обнаружена только действительная часть диэлектрической проницаемости, можно получить, что

$$\operatorname{Re}(\varepsilon) = 1 - \frac{4\pi}{\omega} \frac{ne^2\omega\tau^2}{m(1 + \omega^2\tau^2)}. \quad (3.8)$$

Если рассматривать электромагнитное поле достаточно большой частоты, тогда можно положить  $\omega\tau \gg 1$  и переписать выражение (3.8) в виде

$$\operatorname{Re}(\varepsilon) = 1 - \frac{4\pi}{\omega} \frac{ne^2\omega\tau^2}{m\omega^2\tau^2 \left(1 + \frac{1}{\omega^2\tau^2}\right)} = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (3.9)$$

где  $\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m}$  – плазменная частота.

Как видно из выражения (3.9), плазменная частота характеризуется лишь концентрацией свободных электронов  $n$ , т. е. является характеристикой проводника как такового.

Если в проводнике будет распространяться электромагнитная волна с частотой  $\omega < \omega_p$ , тогда  $\operatorname{Re}(\varepsilon) < 0$  и решение волнового уравнения (3.7) будет носить экспоненциально затухающий характер. Это говорит о том, что такая волна не может распространяться по проводниковому кристаллу, а будет поглощаться в приповерхностном слое.

Если же  $\omega > \omega_p$ , тогда  $\operatorname{Re}(\varepsilon) > 0$  и решение волнового уравнения будет носить осциллирующий характер, т. е. такая волна может распространяться по проводнику.

Однако классическая теория Друде – Лоренца, хотя и способна адекватно описать некоторые явления в проводниках, сталкивается с трудностями при описании закона Видемана – Франца, который был экспериментально установлен в 1853 г. Согласно этому закону отношение удельной теплопроводности и удельной проводимости для большинства металлов пропорционально температуре, причем коэффициент пропорциональности одинаков для всех металлов. Это соотношение можно записать в форме

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT.$$

Величина  $L$  называется числом Лоренца.

В рамках классической теории Друде электронный газ рассматривается как идеальный газ, для которого, пренебрегая ионной теплопро-

водностью, электронную теплопроводность можно представить в следующем виде:

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle l \rangle v C_V.$$

В классическом представлении электронная теплоемкость определяется концентрацией свободных электронов:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3}{2} k T n \right) = \frac{3}{2} k n.$$

Удельная электропроводность

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

Тогда отношение удельных теплопроводности и электропроводности

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{1}{3} \langle v \rangle \tau \langle v \rangle \frac{3}{2} k n \frac{m}{e^2 n \tau} = \frac{m \langle v \rangle^2}{2} \frac{k}{e^2} = \frac{3}{2} k T \frac{k}{e^2} = \frac{3}{2} \frac{k^2}{e^2} T.$$

Действительно, из полученного выражения видно, что отношение удельных теплопроводности и электропроводности пропорционально температуре, причем коэффициент пропорциональности определяется лишь зарядом электрона и постоянной Больцмана, т. е. не зависит от металла.

Численное значение числа Лоренца легко можно получить следующим образом:

$$L = \frac{3}{2} \frac{k^2}{e^2} = 1,11 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}}.$$

Однако экспериментальное значение числа Лоренца оказывается почти в два раза больше полученного. Это несоответствие теории и эксперимента классическая модель электронного газа объяснить не может.

### 3.2. Квантово-механическое описание электронного газа

Как оказывается, классическая электронная теория не в состоянии адекватно описать многие физические явления, происходящие в проводящих кристаллах. Так как каждый электрон в отдельности представляет собой микрочастицу, динамика которой описывается законами квантовой механики, попробуем применить квантово-механический подход ко всему электронному газу в кристалле.

Будем рассматривать электронный газ, находящийся в основном состоянии, т. е. при температуре 0 К. Ввиду того что электронный газ в кристалле обладает достаточно большой плотностью, комнатная температура для него считается достаточно низкой, и во многих случаях такой электронный газ можно рассматривать как находящийся в основном состоянии.

Рассмотрим объем  $V$ , в котором имеется  $N$  свободных (не взаимодействующих друг с другом) электронов. Для описания поведения каждого отдельного электрона, а также для нахождения их энергии необходимо знать электронную волновую функцию  $\Psi(\vec{r})$ , которая удовлетворяет волновому уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}).$$

Для того чтобы учесть нахождение электронов в замкнутом объеме  $V$ , введем граничные условия, используя циклические условия Борна – Кармана:

$$\begin{aligned}\Psi(x, y, z) &= \Psi(x + L_1, y, z), \\ \Psi(x, y, z) &= \Psi(x, y + L_2, z), \\ \Psi(x, y, z) &= \Psi(x, y, z + L_3),\end{aligned}\tag{3.10}$$

где  $L_1, L_2, L_3$  – линейные размеры объема  $V$ , если предполагать, что рассматриваемый замкнутый объем представляет собой прямоугольный параллелепипед.

Решение уравнения Шредингера с записанными граничными условиями имеет вид

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}.$$

Запись волновой функции  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  показывает, что она зависит не только от радиус-вектора электрона, но и от некоторого векторного параметра  $\vec{k}$ . Значения энергии электрона определяются выражением

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},\tag{3.11}$$

где  $m$  – масса электрона.

Параметр  $\vec{k}$  интерпретируется как волновой вектор электрона, который связан с длиной волны де Бройля  $\lambda$  электрона следующим образом:

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}.$$



Граничные условия Борна – Кармана в виде (3.10) разрешают существование только дискретных значений волнового вектора, так как должны выполняться условия

$$e^{ik_x L_1} = e^{ik_y L_2} = e^{ik_z L_3} = 1.$$

Отсюда получаются условия квантования проекций волнового вектора электрона в следующем виде:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L_1}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L_2}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L_3},$$

где  $n_x, n_y, n_z$  – целые числа.

Так как проекции волнового вектора электрона могут принимать лишь дискретные значения, то и сам волновой вектор может принимать только дискретный набор значений.

Представим разрешенные состояния волнового вектора электрона на плоскости в координатах  $(k_x, k_y)$ , так называемом пространстве волновых векторов. По аналогии, как было описано для разрешенных состояний волновых векторов колебаний атомов в решетке (см. рис. 2.9), объем, приходящийся на одно состояние, может быть получен следующим образом:

$$V_1 = \frac{2\pi}{L_1} \frac{2\pi}{L_2} \frac{2\pi}{L_3} = \frac{8\pi^3}{V}, \quad (3.12)$$

где  $V$  – объем всего кристалла, в котором заключены свободные электроны.

Построение  $N$ -электронного основного состояния происходит следующим образом. Два электрона (с противоположными спинами) располагаются на уровень, т. е. состояние, с минимальной энергией, которой соответствует волновой вектор минимальной длины. Затем электронами заполняются уровни с более высокими значениями энергии, т. е. с постепенным увеличением длины волнового вектора, без учета его направления. Так как энергия электрона пропорциональна квадрату модуля волнового вектора, то при больших количествах электронов в системе  $N$  область, занимаемая электронами в  $k$ -пространстве, будет представлять собой сферу некоторого радиуса  $k_F$ . Объем этой сферы в  $k$ -пространстве

$$\Omega = \frac{4}{3} \pi k_F^3.$$

Разделив объем данной сферы в  $k$ -пространстве на объем одного состояния (3.12), найдем число разрешенных состояний, которое поме-

щается в данную сферу. Это число разрешенных состояний будет равно полному числу электронов в системе  $N$ :

$$N = \frac{4\pi k_F^3/3}{8\pi^3/V} \cdot 2 = \frac{k_F^3 V}{3\pi^2}.$$

Множитель 2 появляется в выражении в связи с размещением в каждом состоянии по два электрона с противоположными спинами.

Обычно пользуются не полным числом электронов в системе, а электронной концентрацией  $n_e$ :

$$n_e = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}.$$

Таким образом, основное состояние  $N$ -электронной системы представляет собой заполненные все  $k$ -состояния, для которых  $k < k_F$ , причем величина вектора  $k_F$  определяется лишь концентрацией свободных электронов.

Волновой вектор  $k_F$  называется волновым вектором Ферми, сфера в  $k$ -пространстве радиуса  $k_F$  — сферой Ферми, а поверхность этой сферы — поверхностью Ферми. Поверхность Ферми — это поверхность в  $k$ -пространстве, отделяющая все заполненные электронные состояния от незаполненных в основном состоянии.

Электроны, волновой вектор которых соответствует волновому вектору Ферми, т. е. находящиеся на поверхности Ферми, обладают соответственно импульсом Ферми  $\vec{p}_F = \hbar \vec{k}_F$  и энергией Ферми  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ . Исходя из этих определений, энергия Ферми — это максимальная энергия электронов, находящихся в основном состоянии.

### 3.3. Статистика электронов в металлах

В реальном кристалле содержится огромное количество свободных электронов, поэтому для описания поведения электронной подсистемы твердого тела эффективно применение статистических закономерностей. Базовым понятием в статистической теории является понятие функции распределения, через которую можно найти средние значения любых физических величин, наблюдаемых в эксперименте.

Электроны, будучи квантовыми частицами с полуцелым значением спина, описываются функцией распределения Ферми – Дирака

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\varepsilon - \mu/kT} + 1}.$$

Функция распределения Ферми – Дирака является функцией энергии  $\varepsilon$ , которая показывает вероятность заполнения соответствующего энергетического уровня при температуре  $T$ . Параметр  $\mu$ , входящий в функцию распределения, называется химическим потенциалом электронной системы.

Если система свободных электронов находится при температуре 0 К (основное состояние), значит, все состояния с энергией меньше энергии Ферми заняты, а с энергией больше энергии Ферми свободны. В этом случае химический потенциал численно равен энергии Ферми ( $\mu = \varepsilon_F$ ).

Во всех остальных случаях химический потенциал равен тому значению энергии электронного уровня, вероятность заполнения которого равна 0,5.

Графическая зависимость функции распределения Ферми – Дирака при различных температурах представлена на рис. 3.1. Видно, что при повышении температуры относительно абсолютного нуля происходит размытие ступеньки около химического потенциала, т. е. возникает отличная от нуля вероятность заполнения энергетических уровней с энергией большей, чем значение энергии Ферми.

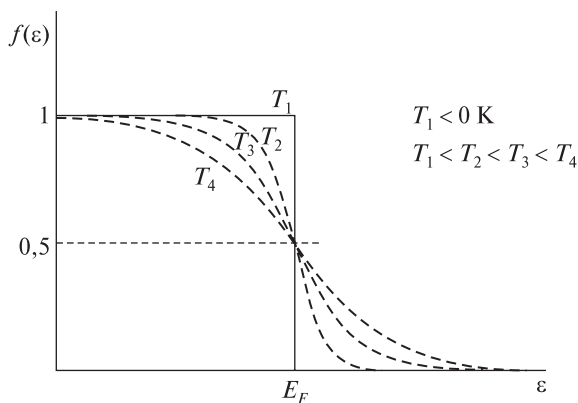


Рис. 3.1. Функция распределения Ферми – Дирака для электронов при различных температурах

Определим плотность электронных состояний  $D(\varepsilon)$ , которая показывает количество различных состояний  $dN$ , приходящихся на единичный интервал энергии  $d\varepsilon$ :

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon}. \quad (3.13)$$

Заполнение электронами различных состояний происходит по принципу минимальной энергии — сначала заполняются состояния с меньшей энергией, затем с большей. Следует помнить, что такое заполнение состояний происходит в  $k$ -пространстве. Так как энергия электронов пропорциональна квадрату модуля волнового вектора  $k$ , то электроны, находящиеся на поверхности некоторой сферы произвольного радиуса (в  $k$ -пространстве), обладают одинаковой энергией. Таким образом, интервалу энергий  $\varepsilon \div (\varepsilon + d\varepsilon)$  соответствует сферический слой в  $k$ -пространстве радиуса  $k$  и толщиной  $dk$ . Зная объем, приходящийся на одно состояние (3.12), можно найти число состояний  $dN$  в выделенном сферическом слое (с учетом спина электронов):

$$dN = 2 \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{8\pi^3/V} = \frac{k^2 V dk}{\pi^2}.$$

Учитывая связь между энергией и волновым вектором для свободных электронов (3.11), можно получить

$$k = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\varepsilon},$$

$$dk = \frac{m d\varepsilon}{\hbar^2 k} = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} \frac{d\varepsilon}{\hbar}.$$

Теперь можно найти число состояний  $dN$ , приходящихся на интервал энергий  $d\varepsilon$ :

$$dN = \frac{V}{\pi^2} \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} \frac{d\varepsilon}{\hbar} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

Сопоставляя полученное выражение с (3.13), можно определить плотность электронных состояний:

$$D(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (3.14)$$

Таким образом, чем больше энергия, тем большее количество состояний приходится на единичный энергетический интервал, т. е. с повышением энергии уровни на шкале энергий располагаются плотнее.

Зная плотность электронных состояний, можно записать, что полное число электронов в системе

$$N = \int dN.$$

Однако интегрировать необходимо только по тем состояниям, которые заняты электронами, в связи с чем можно перейти к интегрированию по энергии:

$$N = \int f(\varepsilon) dN = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Именно функция распределения  $f(\varepsilon)$  позволяет учесть только занятые состояния в электронной системе. Полученное выражение справедливо для любой температуры. Для упрощения его можно переписать для температуры 0 К, тогда верхний предел интегрирования может быть заменен на энергию Ферми как максимальную энергию основного состояния электронов:

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon.$$

После подстановки выражения для плотности энергетических состояний (3.14)

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2}.$$

Из полученного выражения легко получить значение энергии Ферми:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_e)^{2/3},$$

где введена концентрация свободных электронов  $n_e = N/V$ .

Так как средняя концентрация свободных электронов в проводниках составляет  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ , то значения энергии Ферми получаются равными единицам эВ.

Свободный электронный газ при  $T = 0 \text{ К}$  представляет собой пример полностью вырожденной системы, т. е. все состояния с энергией меньше  $\varepsilon_F$  заняты, а все состояния с большей энергией свободны. Энергия Ферми может служить критерием вырождения системы. Однако на практике удобнее пользоваться температурой Ферми (или температурой вырождения), которая определяется следующим образом:

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2mk_B} (3\pi^2 n_e)^{2/3},$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Тогда в случае низких температур ( $T \ll T_F$ ) система является полностью вырожденной, а в случае высоких температур ( $T \gg T_F$ ) – полностью невырожденной. Удобство введения температуры Ферми обусловлено ее зависимостью исключительно от концентрации свободных электронов в системе.

В табл. 3.1. приведены значения концентрации электронов, скорости Ферми, энергии Ферми и температуры Ферми для некоторых металлов.

Таблица 3.1

**Электронные характеристики некоторых металлов  
(валентность, концентрация свободных электронов,  
скорость Ферми, энергия Ферми, температура Ферми)**

Металл	Валентность	$n_e, 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$v_F, 10^8 \text{ м/с}$	$\varepsilon_F, \text{ эВ}$	$T_F, 10^4 \text{ К}$
Li	1	4,70	1,29	4,72	5,48
Na	1	2,65	1,07	3,23	3,75
K	1	1,40	0,86	2,12	2,46
Cu	1	8,45	1,57	7,00	8,12
Au	1	5,90	1,39	5,51	6,39
Be	2	24,2	2,23	14,14	16,41
Mg	2	8,60	1,58	7,13	8,27
Ca	2	4,60	1,28	4,68	5,43
Zn	2	13,10	1,82	9,39	10,90
Al	3	18,06	2,02	11,63	13,49
Pb	4	13,20	1,82	9,37	10,87

Определим температурную зависимость химического потенциала для свободного электронного газа. Для этого рассмотрим вспомогательный интеграл следующего вида:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (3.15)$$

где  $f(\varepsilon)$  представляет собой функцию распределения Ферми – Дирака, а функция  $g(\varepsilon)$  – некоторая произвольная функция, удовлетворяющая следующим условиям:

$$g(-\infty) = 0,$$

$$g(+\infty) \rightarrow +\infty.$$

Интеграл  $I$  может быть вычислен по частям, если положить  $u = f(\varepsilon)$ ,

$$du = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad dv = g(\varepsilon)d\varepsilon, \quad v = \int_{-\infty}^{\varepsilon} g(\xi)d\xi \equiv G(\varepsilon):$$

$$I = f(\varepsilon)G(\varepsilon)\Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} G(\varepsilon)d\varepsilon.$$

Первое слагаемое полученного выражения обращается в ноль, так как  $f(+\infty) \rightarrow 0$  и  $G(-\infty) \rightarrow 0$ .

Рассматривая значения энергии  $\varepsilon$  вблизи химического потенциала  $\mu$ , можно разложить функцию  $G(\varepsilon)$  в ряд Тейлора:

$$G(\varepsilon) = G(\mu) + \frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\Big|_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\Big|_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n G}{\partial \varepsilon^n}\Big|_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^n.$$

В этом случае интеграл  $I$  преобразуется к следующему виду:

$$I = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left( G(\mu) + \frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\Big|_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\Big|_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^2 + \dots \right) d\varepsilon,$$

$$I = G(\mu) \int_{-\infty}^{+\infty} \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon + \frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\Big|_{\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} (\varepsilon - \mu) \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon +$$

$$+ \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\Big|_{\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} (\varepsilon - \mu)^2 \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (3.16)$$

Легко получить производную от функции распределения Ферми – Дирака:

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{kT} \frac{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}}{(e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1)^2} = -\frac{1}{kT} \left( \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + e^{-(\varepsilon-\mu)/kT} + 2} \right).$$

Простым интегрированием можно проверить (заменяв нижний предел интегрирования на ноль ввиду учета только положительных значений энергий), что первый интеграл в выражении (3.16)

$$\int_0^{+\infty} \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = 1.$$

Функция  $G(\mu)$  согласно определению выбранного метода интегрирования по частям может быть представлена в виде

$$G(\mu) = \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Учитывая все приведенные выше преобразования и упрощения, интеграл  $I$  можно записать как

$$I = \int_0^{+\infty} g(\varepsilon) d\varepsilon + \left. \frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right|_{\mu} I_1 + \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\mu} I_2 + \dots,$$

где введены обозначения

$$I_n = \frac{1}{n!} \int_{-\infty}^{+\infty} (\varepsilon - \mu)^n \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon = \frac{1}{n!} (kT)^n \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^n dx}{e^x + e^{-x} + 2},$$

$$x = \frac{\varepsilon - \mu}{kT}.$$

Ограничимся только первыми тремя слагаемыми в выражении для интеграла  $I$ , учитывая, что табличные интегралы  $I_1 = 0$ ,  $I_2 = \pi^2/3$ :

$$I = \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\mu} \frac{1}{2} (kT)^2 \frac{\pi^2}{3}. \quad (3.17)$$

Полученное выражение для вспомогательного интеграла  $I$  может быть использовано для нахождения температурной зависимости химического потенциала. Для этого запишем полное число свободных электронов в системе:

$$N = \int_0^{+\infty} D(\varepsilon) d\varepsilon,$$

где  $D(\varepsilon)$  – плотность энергетических состояний.

Данное выражение можно рассматривать как вид вспомогательного интеграла (3.15), в котором  $f(\varepsilon) = 1$ ,  $g(\varepsilon) = D(\varepsilon)$ . Учитывая выражение (3.17) для вспомогательного интеграла любой формы, можно записать

$$N = \int_0^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\mu}. \quad (3.18)$$

Полученное выражение справедливо для любой температуры. Так как число электронов в системе всегда сохраняется независимо от температуры, то для температуры 0 К можно записать



$$N = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.19)$$

Приравнявая выражения (3.18) и (3.19), получаем

$$\int_0^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\mu} = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$$\int_{\varepsilon_F}^{\mu} D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\mu} = 0.$$

Ввиду малого отличия химического потенциала от энергии Ферми для упрощения интеграла, стоящего в левой части, можно воспользоваться теоремой Лагранжа:

$$(\mu - \varepsilon_F) D(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\mu} = 0. \quad (3.20)$$

Основная задача теперь сводится к нахождению функции  $G$ . Исходя из формы функции  $g$ ,

$$G(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} g(\xi) d\xi = \int_{-\infty}^{\varepsilon} \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\xi} d\xi = \frac{2}{3} \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{3/2}.$$

Сейчас можно найти производные от функции  $G$ :

$$\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} = \frac{2}{3} \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{3}{2} \varepsilon^{1/2},$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2} = \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}}. \quad (3.21)$$

Выражая химический потенциал  $\mu$  из (3.20) с учетом (3.21),

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{1}{D(\varepsilon_F)} \frac{1}{2} \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_F}},$$

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{2\pi}{V} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{-3/2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_F}} \frac{1}{2} \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_F}},$$

$$\mu = \varepsilon_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right). \quad (3.22)$$

Таким образом, полученное выражение (3.22) показывает температурную зависимость химического потенциала свободного электронного газа от температуры.

### 3.4. Теплоемкость свободного электронного газа

При классическом рассмотрении теплоемкости ионных кристаллов (закон Дюлонга и Пти), в которых энергия кристалла определяется лишь колебаниями ионных остовов в узлах кристаллической решетки, было получено, что молярная теплоемкость любого кристалла есть постоянная величина, не зависящая от температуры и равная  $3R$ . В случае проводящих кристаллов, в которых помимо ионных остовов имеются свободные электроны, энергию последних также необходимо учитывать при анализе теплоемкости кристалла. При классическом подходе каждый свободно движущийся электрон обладает тремя степенями свободы, на каждую из которых приходится энергия  $kT/2$ . Потенциальная энергия взаимодействия электронов в рамках классического подхода не учитывается. Тогда, если обобщить на три степени свободы движения электронов, средняя энергия электронной подсистемы равна  $3kT/2$ . В этом случае проводящий кристалл будет обладать полной энергией  $9kT/2$ , а его молярная теплоемкость не будет зависеть от температуры и будет равна  $9k/2$ . Однако экспериментальные данные показывают, что теплоемкость проводящих кристаллов зависит от температуры, а особенно явно это проявляется при низких температурах. Таким образом, классическое рассмотрение свободного электронного газа не позволяет описать его тепловые свойства.

Используя квантовый подход для описания электронной подсистемы, полную энергию электронного газа можно представить следующим образом:

$$E = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Записанное выражение идентично выражению для вспомогательно-го интеграла  $I$  в форме (3.15), если функцию  $g(\varepsilon)$  рассматривать в виде

$$g(\varepsilon) = \varepsilon D(\varepsilon).$$

Тогда, согласно (3.18),

$$E = \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left. \frac{\partial(\varepsilon D(\varepsilon))}{\partial \varepsilon} \right|_{\mu}. \quad (3.23)$$

Интеграл в правой части легко находится:

$$\int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{5} \mu^{5/2}.$$

Второе слагаемое в (3.23) может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left. \frac{\partial(\varepsilon D(\varepsilon))}{\partial \varepsilon} \right|_{\mu} = \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left( D(\mu) + \mu \left. \frac{\partial D}{\partial \varepsilon} \right|_{\mu} \right) = \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} D(\mu).$$

Теперь можно найти удельную теплоемкость свободного электронного газа по определению:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} D(\mu) \right),$$

или

$$C_V = \mu D(\mu) \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{\pi^2}{6} 2k^2 T \frac{3}{2} D(\mu).$$

Используя выражение (3.22) для температурной зависимости химического потенциала, можно найти производную:

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{\pi^2}{6} \frac{k^2}{\varepsilon_F} T.$$

С учетом полученного выражения теплоемкость может быть преобразована к виду

$$C_V = \mu D(\mu) \left( -\frac{\pi^2}{6} \frac{k^2 T}{\varepsilon_F} \right) + \frac{\pi^2}{6} 3k^2 T D(\mu). \quad (3.24)$$

Если принять во внимание, что химический потенциал свободного электронного газа слабо отличается от энергии Ферми, то в первом слагаемом в правой части выражения (3.24) можно приближенно положить  $\varepsilon_F \approx \mu$ . Тогда

$$C_V = -\frac{\pi^2}{6} k^2 T D(\mu) + \frac{\pi^2}{6} 3k^2 T D(\mu) = \frac{\pi^2}{6} k^2 T 2D(\mu) = \frac{\pi^2}{3} k^2 T D(\mu).$$

Таким образом, получено, что теплоемкость свободного электронного газа пропорциональна температуре. Принимая снова приближенное равенство  $\varepsilon_F \approx \mu$ , теплоемкость часто записывают в форме

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 T D(\varepsilon_F).$$

Этому выражению можно придать другую форму, записав явный вид функции плотности энергетических состояний электронов:

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 T \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_F}.$$

Саму энергию Ферми можно выразить через температуру Ферми, учитывая при этом, что полное число электронов в системе

$$N = \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} :$$

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 T \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}, \quad (3.25)$$

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} kN \frac{T}{T_F}.$$

В реальном проводящем кристалле, который состоит как из ионной, так и электронной подсистемы, каждая из них участвует в поглощении энергии при нагревании (или отдает энергию при охлаждении), поэтому результирующая теплоемкость такого кристалла складывается из суммы теплоемкостей подсистем:

$$C_V = C_V^{ion} + C_V^{el} = \frac{12}{5} \frac{\pi^4}{\theta^3} NkT^3 + \frac{\pi^2}{2} kN \frac{T}{T_F}.$$

При низких температурах линейная функция температуры возрастает быстрее, чем кубическая. Следовательно, при низких температурах электронная подсистема вносит основной вклад в теплоемкость всего кристалла. С увеличением температуры роль ионной подсистемы повышается (рис. 3.2).

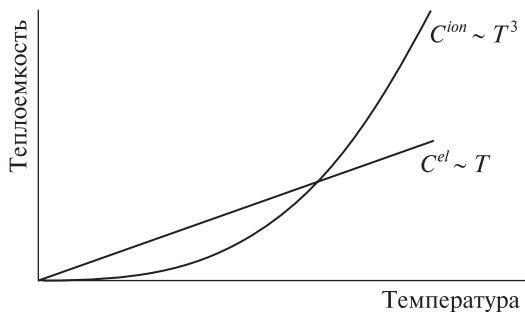


Рис. 3.2. Зависимость электронной и ионной теплоемкостей от температуры

Зависимость электронной теплоемкости от температуры, которая не предсказывается классической теорией, связана со следующим обстоятельством. Согласно классическим представлениям каждый из электронов всей системы поглощает определенную порцию энергии. Однако по квантовым представлениям все электроны не могут поглотить одинаковое количество энергии. Действительно, такой процесс поглощения энергии будет приводить к повышению энергии каждого отдельного электрона, переводя его на более высокий энергетический уровень. Однако это возможно лишь в том случае, если вышележащие уровни свободны. Следовательно, только небольшая доля электронов, находящихся вблизи уровня Ферми, способна поглощать энергию при нагревании, переходя на свободные вышележащие уровни (рис. 3.3).

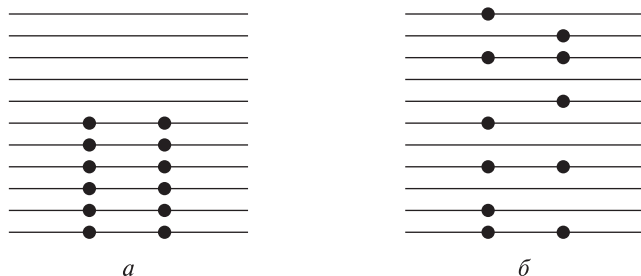


Рис. 3.3. Заполнение электронами энергетических уровней для полностью вырожденного (а) и полностью невырожденного (б) электронного газа

Даже при нагреве до комнатной температуры энергия, которую может поглотить один электрон, составляет около 0,025 эВ, что существенно ниже значения энергии Ферми.

### 3.5. Электропроводность и теплопроводность свободного электронного газа

Основное состояние свободного электронного газа представляет собой совокупность заполненных состояний с волновыми векторами, находящимися внутри сферической поверхности Ферми. Импульс электрона связан с его волновым вектором как  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ . Если свободный электронный газ будет находиться во внешнем электриче-

ском поле напряженности  $\vec{E}$ , то на каждый электрон будет действовать сила и уравнение движения можно будет записать в виде

$$-e\vec{E} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}.$$

Если электрическое поле действует в течение времени  $dt$ , то волновой вектор каждого электрона получит приращение  $d\vec{k}$ :

$$d\vec{k} = -e\vec{E} \frac{dt}{\hbar}.$$

Так как волновые векторы всех электронов получают одинаковое приращение, происходит смещение точек в  $k$ -пространстве, отвечающих заполненным состояниям. Такое поведение свободного электронного газа эквивалентно смещению сферы Ферми как целого на соответствующий вектор  $d\vec{k}$  (рис. 3.4).

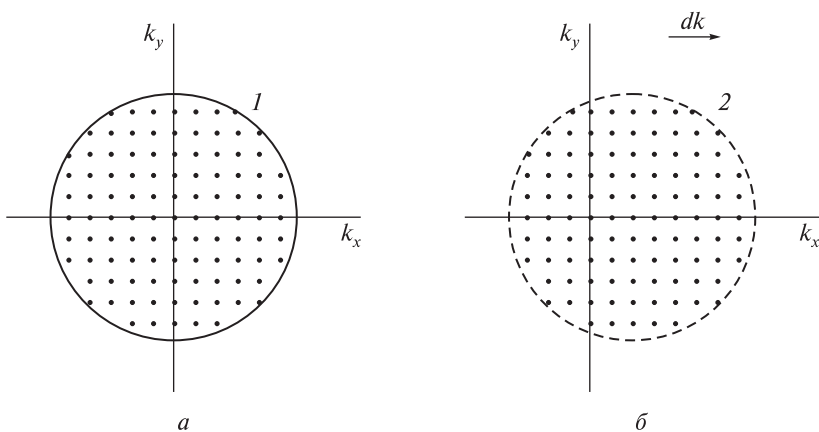


Рис. 3.4. Смещение сферы Ферми при наложении внешнего электрического поля:

$a$  — в отсутствие внешнего электрического поля;

$b$  — при наличии внешнего электрического поля вдоль оси  $k_x$

При выключении внешнего электрического поля процессы столкновения электронов с примесями, дефектами решетки или фононами будут стремиться вернуть сферу Ферми в исходное состояние. Электроны, которые при наличии поля занимают состояния в области 2, должны перейти в состояния из области 1 (рис. 3.5). Такой переход не будет сильно изменять энергию электрона, которая определяется квадратом

модуля волнового вектора, однако импульс электрона будет изменяться значительно. Это возможно в том случае, если в результате такого перехода будет испускаться фотон с соответствующим импульсом и частотой.

Если среднее время между столкновениями электрона с примесями, дефектами, фотонами равно  $\tau$  (время релаксации), то можно определить приращение скорости электронов исходя из соотношения  $m d\vec{v} = \hbar d\vec{k}$ :

$$d\vec{k} = -e\vec{E} \frac{\tau}{m}.$$

Тогда плотность электронного тока

$$\vec{j} = ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E},$$

а удельная проводимость

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}.$$

Полученное выражение в точности соответствует выражению из классической электронной теории Друде – Лоренца.

В выражении для удельной проводимости использовано время релаксации  $\tau$  ввиду того, что именно в течение этого времени, между последовательными столкновениями, электрон ведет себя как свободный и ускоряется электрическим полем. В данном приближении считается, что после каждого столкновения электрон теряет информацию о всех предшествовавших актах рассеяния.

Для свободных электронов можно ввести понятие длины свободного пробега следующим образом:

$$l = v_F \tau,$$

где  $v_F$  – скорость Ферми. Из рис. 3.5 видно, что в процессах столкновения участвуют лишь те электроны, которые находятся вблизи поверхности Ферми.

В частности, для меди длина свободного пробега электронов при комнатной температуре составляет около  $3 \cdot 10^{-6}$  см и увеличивается до 0,3 см при температурах жидкого гелия.

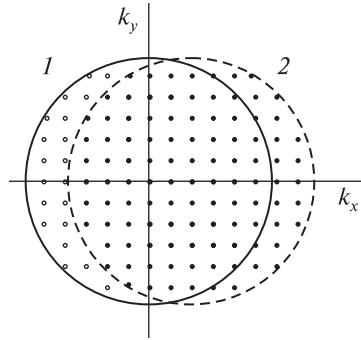


Рис. 3.5. Смещение поверхности Ферми из состояния (2) в состояние (1) при выключении внешнего электрического поля

Электросопротивление большинства металлов при комнатной температуре обусловлено в основном столкновениями электронов проводимости с решеточными фононами (механизм рассеяния на фононах). При понижении температуры фононы начинают вымораживаться, их концентрация падает, основным механизмом рассеяния является рассеяние на примесях и дефектах решетки. Удельное сопротивление металла можно записать в следующем виде:

$$\rho = \rho_L + \rho_i,$$

где  $\rho_L$  — часть удельного сопротивления, обусловленная рассеянием электронов проводимости на колебаниях кристаллической решетки (фононах);  $\rho_i$  — часть удельного сопротивления, обусловленная рассеянием на примесных атомах (дефектах).

Если концентрация примесей достаточно мала, то часть  $\rho_i$  оказывается не зависящей от температуры. Это так называемое правило Матиссена.

Если экстраполировать температурную зависимость удельного сопротивления до нулевой температуры, то величиной  $\rho_L$  можно пренебречь и полное удельное сопротивление металла будет определяться только слагаемым  $\rho_i$ . Эта величина называется остаточным сопротивлением.

При низких температурах, когда преобладает рассеяние электронов проводимости на примесных атомах, удельное сопротивление металла практически не зависит от температуры. По мере повышения температуры начинает возрастать роль процессов рассеяния на фононах. При температурах намного ниже характеристической температуры Дебая ( $T \ll \theta$ )  $\rho_L \sim T^5$ .

Для анализа температурной зависимости удельного сопротивления металлов при высоких температурах можно использовать следующее выражение:

$$\rho = \frac{1}{en\mu},$$

где  $n$  — концентрация свободных электронов;  $\mu$  — подвижность электронов. В случае проводящих материалов концентрация электронов проводимости не зависит от температуры. Поэтому только подвижность, пропорциональная времени релаксации и длине свободного пробега, определяет всю температурную зависимость:

$$\mu \sim \tau \sim l.$$

При высоких температурах считается, что вероятность рассеяния электрона проводимости пропорциональна количеству фононов:

$$l \sim \frac{1}{\langle n_{ph} \rangle} \sim \frac{1}{T}.$$



Таким образом, получаем

$$\rho \sim T.$$

Процессы рассеяния электронов в кристаллической решетке обуславливают теплопроводность свободного электронного газа. Экспериментально установлено, что чистые металлы при комнатных температурах обладают теплопроводностью на несколько порядков выше, чем диэлектрики. Следовательно, большая часть теплового потока переносится именно свободными электронами.

Для анализа коэффициента теплопроводности свободного электронного газа снова можно использовать выражение из кинетической теории идеального газа

$$\kappa = \frac{1}{3} C v l,$$

где  $C$  – теплоемкость;  $v$  – скорость электронов;  $l$  – длина свободного пробега электронов. Для теплоемкости можно употреблять выражение (3.25). Что касается скорости электронов, то, как было показано выше, в процессах рассеяния участвуют лишь те электроны, которые находятся вблизи поверхности Ферми. Поэтому в качестве скорости в выражении (3.25) следует использовать выражение для скорости Ферми, которую можно выразить через энергию Ферми:

$$\varepsilon_F = \frac{m v_F^2}{2}.$$

Длина свободного пробега

$$l = v_F \tau.$$

Тогда электронная теплопроводность выражается следующим образом:

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{2} k^2 T \frac{n}{\varepsilon_F} v_F^2 \tau = \frac{\pi^2 n k^2 T \tau}{3m}.$$

Ранее обсуждался экспериментально установленный закон Видемана – Франца, который утверждает, что для металлов при не очень низких температурах отношение коэффициента теплопроводности к удельной проводимости прямо пропорционально температуре, причем коэффициент пропорциональности является универсальной постоянной. Качественно этот закон был объяснен и с точки зрения классической модели Друде – Лоренца, однако численное значение коэффициента пропорциональности (числа Лоренца) было получено неверное. В модели сво-

бодного электронного газа Ферми учитывается, что вклад в теплопроводность вносят лишь электроны, находящиеся вблизи поверхности Ферми, а не все свободные электроны. В этом случае

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 k^2 T n \tau}{3m} \frac{m}{ne^2 \tau} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T,$$

где число Лоренца

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2.$$

Простой подстановкой можно получить  $L = 2,45 \cdot 10^{-8}$  Вт · Ом/К<sup>2</sup>. Полученное значение в точности совпадает с экспериментально установленным.

### Примеры решения задач

**Задача 3.1.** Оцените минимальную частоту электромагнитного излучения, для которого кристаллы щелочных металлов являются прозрачными.

**Решение.** Согласно материалу, изложенному в пункте 3.1, электромагнитная волна может распространяться по кристаллу лишь в том случае, когда действительная часть диэлектрической проницаемости является положительной. Знак этой величины определяется соотношением частоты падающего электромагнитного излучения и плазменной частоты, последняя из которых является характеристикой самого проводника. В связи с этим оценим величину плазменной частоты для щелочных металлов:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m}}.$$

Для определения плазменной частоты необходимо получить значение концентрации свободных электронов:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N_A \rho e^2}{m\mu}},$$

где  $N_A$  — постоянная Авогадро;  $\rho$  — плотность металла;  $m$  — масса электрона;  $\mu$  — молярная масса. Здесь также использована одновалентность щелочных металлов. При расчете плазменной частоты щелочных металлов необходимо учитывать, что она получена для системы СГС.

В частности, для натрия (плотность – 0,97 г/см<sup>3</sup>, молярная масса – 23 г/моль) можно получить

$$\begin{aligned}\omega_p(\text{Na}) &= \sqrt{\frac{4 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 0,97 \text{ г/см}^3 \cdot (4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГСЭ})^2}{9,1 \cdot 10^{-28} \text{ Г} \cdot 23 \text{ г/моль}}} = \\ &= 8,9 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}.\end{aligned}$$

Аналогичные плазменные частоты могут быть посчитаны для остальных щелочных металлов. Их значения приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Плазменные частоты щелочных металлов

Металл	$n_e, 10^{22} \text{ см}^{-3}$	$\omega_p, 10^{15} \text{ с}^{-1}$
Литий (Li)	4,7	12
Натрий (Na)	2,6	8,9
Калий (K)	1,4	6,5
Рубидий (Rb)	1,1	5,9
Цезий (Cs)	0,9	5,2

Полученные значения плазменных частот соответствуют ультрафиолетовому диапазону электромагнитных волн. Следовательно, кристаллы всех щелочных металлов являются прозрачными для ультрафиолетовых волн.

**Задача 3.2.** Найдите среднюю энергию электронного газа с энергией Ферми  $E_F$ .

**Решение.** Для получения средней энергии системы свободных электронов необходимо суммировать энергии всех электронов и разделить полученное выражение на их полное количество ( $N$ ). В случае непрерывного спектра это может быть записано в виде

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \int E dN,$$

или, с учетом спектральной плотности электронных состояний  $D(E)$ ,

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^{E_F} ED(E)dE = \frac{1}{N} \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E \sqrt{E} dE = \\ &= \frac{1}{N} \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{5} E_F^{5/2}.\end{aligned}$$

Полученное значение средней энергии может быть выражено только через значения энергии Ферми, представляя которую через концентрацию свободных электронов, получаем

$$E_F^{-3/2} = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{3\pi^2 N}.$$

Используя данное выражение, среднюю энергию электронного газа можно представить в следующей форме:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{5} E_F. \quad (3.26)$$

**Задача 3.3.** Найдите давление газа свободных электронов, подчиняющихся статистике Ферми – Дирака. Вычислите давление электронного газа для случая меди.

**Решение.** Как было показано в предыдущей задаче, средняя энергия, приходящаяся на один электрон, выражается в виде (3.26).

Полная энергия всей системы, состоящей из  $N$  свободных электронов,

$$E_0 = N \langle E \rangle = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}.$$

Отсюда можно найти давление, которое оказывает электронный газ:

$$p = - \frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{N}{V} \right)^{5/3}.$$

Подставляя в полученное выражение значение концентрации свободных электронов ( $N/V$ ) для меди, можно вычислить, что давление такого электронного газа составляет около  $4 \cdot 10^5$  атм.

### Задачи для самостоятельного решения

1. Определите число валентных электронов в кристалле натрия  ${}_{23}^{11}\text{Na}$  объемом  $5 \text{ см}^3$ . Плотность натрия равна  $0,97 \text{ г/см}^3$ .

2. Рассчитайте энергию Ферми для натрия, взяв все параметры из предыдущей задачи.

3. Определите напряженность электрического поля, при которой скорость направленного движения электронов будет составлять  $1 \text{ мм/с}$ , если удельное сопротивление металла  $\rho = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , а концентрация свободных электронов составляет  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

4. Найдите подвижность свободных электронов в металле при температуре 500 К, если их концентрация равна  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ , а коэффициент теплопроводности –  $200 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ .

5. Определите температуру Ферми для лития  ${}^3\text{Li}$  (литий является одновалентным металлом). Плотность лития составляет  $0,53 \text{ г}/\text{см}^3$ .

### Контрольные вопросы

1. Какие электроны в кристалле можно считать свободными?
2. В чем заключаются предположения свободных и независимых электронов в модели Друде – Лоренца?
3. Что такое подвижность электрона?
4. Что определяет плазменная частота? От каких параметров она зависит?
5. Сформулируйте закон Видемана – Франца.
6. В чем заключается физический смысл волнового вектора электрона?
7. Как зависит энергия электрона от его волнового вектора для свободного электрона?
8. По какому принципу происходит заполнение электронами квантовых состояний с различными волновыми векторами?
9. Что такое поверхность Ферми?
10. Какую форму имеет поверхность Ферми для свободных электронов?
11. Что такое энергия Ферми?
12. Чем определяется радиус сферы Ферми для свободных электронов?
13. Какой статистике подчиняются свободные электроны в металлах?
14. Каков физический смысл химического потенциала свободных электронов?
15. Что понимают под плотностью электронных состояний? Как она зависит от энергии электронов?
16. Как зависит химический потенциал свободных электронов от температуры?
17. Может ли химический потенциал свободных электронов быть равен энергии Ферми?
18. Как зависит электронная теплоемкость от температуры?
19. В чем отличие между вырожденным и невырожденным состояниями электронного газа?
20. Сформулируйте правило Матиссена.
21. От каких параметров зависит удельная проводимость металлов?
22. Как зависит от температуры концентрация свободных электронов в металлах?
23. Что показывает число Лоренца?

## Глава 4

### ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

#### 4.1. Уравнение Шредингера для твердого тела

Приведенная выше модель свободных электронов позволяет в достаточно хорошей степени описать электрические и тепловые свойства проводников. Однако данная модель не отвечает на вопрос, почему одни вещества являются проводниками, а другие — диэлектриками. Этот вопрос может быть решен в рамках зонной модели твердого тела.

В квантово-механическом подходе движение электрона в кристалле можно описать с помощью волновой функции  $\Psi$ , которая удовлетворяет уравнению Шредингера в стационарной форме:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

где  $\hat{H}$  — гамильтониан системы;  $E$  — энергия электрона.

Рассмотрим систему, состоящую из ионов массой  $M_i$ , расположенных в узлах кристаллической решетки, и электронов массой  $m_j$ . Пусть в некоторой системе координат положение всех ядер определяется радиус-векторами  $\vec{R}_i$ , а положение электронов — радиус-векторами  $\vec{r}_j$ . Естественно, вследствие непрерывного движения и ядер, и электронов радиус-векторы  $\vec{R}_i$  и  $\vec{r}_j$  зависят от времени.

Тогда оператор кинетической энергии всех ядер и электронов

$$\hat{K} = - \left( \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{R_i} + \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_{r_j} \right), \quad (4.1)$$

где операторы Лапласа для ядер и электронов имеют вид

$$\Delta_{R_i} = \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2},$$

$$\Delta_{r_i} = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}.$$

Оператор потенциальной энергии складывается из потенциальных энергий электрон-электронного, ион-ионного и ион-электронного кулоновского взаимодействия:

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} - \frac{1}{2} \sum_{k,i} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|}. \quad (4.2)$$

В таком случае волновая функция  $\Psi$  будет зависеть от положения всех частиц, как ядер, так и электронов:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j).$$

На волновую функцию, естественно, должны накладываться условия конечности, однозначности и непрерывности.

В результате решения уравнения Шредингера можно получить совокупность значений энергий твердого тела, которая называется энергетическим спектром. Однако в приведенном виде уравнение Шредингера не может быть решено. Для решения данного уравнения применяются некоторые приближения, позволяющие упростить его вид.

В рамках адиабатического приближения (приближения Борна – Оппенгеймера) считается, что ввиду большой массы ядер по сравнению с массой электронов ядра можно считать покоящимися. В этом случае первое слагаемое в операторе кинетической энергии (4.1) обращается в ноль, а потенциальная энергия кулоновского ион-ионного взаимодействия в (4.2) представляет собой постоянную величину. Этой константой можно пренебречь, выбрав нулевой уровень отсчета энергии всей системы. Таким образом, адиабатическое приближение описывает движение электронов в поле покоящихся ядер. Однако решение уравнения Шредингера в данном приближении также не представляется возможным.

Уменьшить количество параметров в уравнении Шредингера возможно, используя валентное приближение, в котором считается, что электроны внутренних оболочек атомов покоятся, образуя ионный остов. Рассматривается лишь движение валентных электронов в поле покоящихся ионов.

Наиболее эффективным считается одноэлектронное приближение (или приближение самосогласованного поля). Многоэлектронная задача, т. е. задача описания движения электрона в многоэлектронной

системе, сводится к одноэлектронной методом Хартри – Фока. Здесь потенциальная энергия кулоновского электрон-электронного взаимодействия заменяется некоторым эффективным полем:

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_i \tilde{U}_i(\vec{r}_i).$$

Данная энергия в эффективном поле представляет собой энергию взаимодействия одного ( $i$ -го) электрона с некоторым полем, образованным всеми остальными электронами. Это эффективное поле косвенно зависит от положения и от самого выбранного  $i$ -го электрона. Тогда уравнение Шредингера может быть представлено в следующей форме:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_{r_i} + \sum_i U_i(\vec{r}_i) + \sum_i \tilde{U}_i(\vec{r}_i) \right) \Psi_e = E_e \Psi_e,$$

или

$$\sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_i} + U_i(\vec{r}_i) + \tilde{U}_i(\vec{r}_i) \right) \Psi_e = E_e \Psi_e.$$

Здесь под знаком суммирования стоит гамильтониан одного электрона, второе слагаемое в котором определяет потенциальную энергию кулоновского взаимодействия одного  $i$ -го электрона со всеми ядрами системы:

$$U_i(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{0j}|}.$$

Видно, что гамильтониан всей системы представляет собой сумму гамильтонианов отдельных электронов. Ввиду этого, а также из-за отсутствия взаимодействия отдельных электронов между собой волновая функция электронной системы может быть представлена как произведение одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_i(\vec{r}_i).$$

Причем каждая волновая функция удовлетворяет одноэлектронно-му уравнению Шредингера:

$$\hat{H}_i \Psi_i(\vec{r}_i) = E_{ei} \Psi_i(\vec{r}_i).$$

Тогда энергия всей электронной системы определяется как сумма энергий отдельных электронов:

$$E_e = \sum_i E_{ei}.$$



Выбор эффективного поля  $\tilde{U}_i(\vec{r}_i)$  должен быть таким, чтобы наилучшим образом описывать влияние всех электронов на движение выделенного электрона. Но для этого необходимо знать одноэлектронные волновые функции каждого электрона  $\Psi_i(\vec{r}_i)$ , которые можно найти только зная эффективное поле  $\tilde{U}_i(\vec{r}_i)$ , т. е. расчет эффективного поля и одноэлектронных волновых функций должен быть самосогласованным. Для этого используются вариационные методы. Из некоторых физических соображений выбирается некоторое первое приближение эффективного поля  $\tilde{U}_i(\vec{r}_i)$ , по которому происходит определение одноэлектронных волновых функций. После этого эффективное поле уточняется, и такой цикл расчетов может проходить многократно.

## 4.2. Функции Блоха

Движение свободного электрона, на который не действуют никакие силы со стороны кристаллической решетки, в пространстве описывается уравнением Шредингера следующего вида:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}).$$

Решение такого уравнения представляется волнами де Бройля

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}},$$

где  $\vec{k}$  – волновой вектор волны де Бройля, который связан с импульсом электрона:

$$\vec{p} = m\vec{v} = \hbar\vec{k}.$$

Энергия свободного электрона

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (4.3)$$

Выражение (4.3) называется дисперсионным соотношением (связывает энергию и волновой вектор) для свободного электрона.

При рассмотрении движения свободного электрона в кристалле необходимо учитывать потенциальную энергию его взаимодействия с кристаллической решеткой. В рамках одноэлектронного приближения потенциальная энергия представляется суммой потенциальной энергии кулоновского взаимодействия выбранного электрона со всеми осталь-

ными электронами и кулоновской энергии его взаимодействия с периодической кристаллической решеткой:

$$\hat{V}(\vec{r}) = \tilde{U}(\vec{r}) + U(\vec{r}).$$

Уравнение Шредингера, описывающее движение такого электрона, имеет вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}). \quad (4.4)$$

Потенциал  $V(\vec{r})$  является периодической функцией с периодом кристаллической решетки.

Одноэлектронные волновые функции, удовлетворяющие уравнению (4.4), можно найти с помощью теоремы Блоха: волновые функции, являющиеся решением одноэлектронного уравнения Шредингера с периодическим потенциалом, имеющим период кристаллической решетки, представляют собой плоские волны, модулированные некоторой функцией с периодичностью кристаллической решетки, т. е.

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= u(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \\ u(\vec{r}) &= u(\vec{r} + \vec{n}). \end{aligned}$$

Справедливость сформулированной теоремы Блоха можно продемонстрировать следующим образом.

Если потенциал  $V(\vec{r})$  является периодической функцией, то

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{n}),$$

где  $\vec{n}$  – вектор трансляции, который связан с векторами элементарных трансляции  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  как

$$\vec{n} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}, \quad (4.5)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  – произвольные целые числа.

Тогда из условия трансляционной симметрии (1.2) следует, что две точки кристалла, связанные между собой вектором трансляции (4.5), являются эквивалентными. Значит, волновая функция электрона в этих двух точках должна отличаться лишь постоянным множителем, квадрат модуля которого равен единице (это следует из физического смысла волновой функции):

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r} + \vec{n}) &= C \Psi(\vec{r}), \\ |C|^2 &= 1. \end{aligned}$$

Это условие будет выполняться, если постоянный множитель выбрать в следующем виде:

$$C = e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}},$$

тогда

$$\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}\Psi(\vec{r}),$$

$$\Psi(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{n}}\Psi(\vec{r} + \vec{n}).$$

Полученное выражение не изменится, если в показателе экспоненты добавить и вычесть некоторый вектор  $\vec{r}$ :

$$\Psi(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{n}+\vec{r}-\vec{r})}\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{n})}\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r}). \quad (4.6)$$

В результате приходим к произведению плоской волны на некоторую функцию  $u(\vec{r})$ , которая, как несложно убедиться, является периодической с периодом кристаллической решетки.

Одноэлектронная волновая функция, записанная в виде (4.6), называется функцией Блоха и описывает движение свободного электрона в периодическом поле кристаллической решетки.

### 4.3. Волновой вектор электрона в кристалле. Зоны Бриллюэна

Как было показано ранее, описание движения свободного электрона может быть представлено распространением в пространстве волны де Бройля, причем импульс и энергия электрона связаны с волновым вектором следующим образом:

$$\vec{p} = \hbar\vec{k},$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Волновой вектор электрона  $\vec{k}$  определяется длиной волны де Бройля  $\lambda$ , а направление волнового вектора совпадает с направлением распространения волны:

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Если на электрон не действуют никакие силы (случай свободного электрона), то его энергия и импульс сохраняются во времени. Одна-

ко ситуация меняется при движении электрона в кристалле, где на него действует периодическое поле кристаллической решетки. Следовательно, энергия и импульс электрона будут меняться во времени.

Формально для электрона в кристалле можно ввести величину, определяемую (по аналогии со свободным электроном) как

$$\vec{P} = \hbar \vec{k}.$$

Величина  $\vec{P}$  называется квазиимпульсом электрона.

Из квантовой механики известно, что для сохранения какой-либо величины во времени необходимо, чтобы ее оператор коммутировал с гамильтонианом. Оператор импульса электрона, движущегося в кристаллической решетке, не может иметь вид как у свободного электрона:

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla,$$

так как он не будет коммутировать с гамильтонианом решетки

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}).$$

Действительно,

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{p}}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \{ \hat{p}\hat{H} - \hat{H}\hat{p} \} = \frac{1}{i\hbar} \left( i\hbar\nabla \left( \frac{\hbar^2}{2m}\Delta - V(\mathbf{r}) \right) + \right. \\ &\quad \left. + \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right) i\hbar\nabla \right) = -\nabla V(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Для построения оператора импульса электрона в кристалле запишем его в виде

$$\hat{P} = -i\hbar\nabla + i\hbar\hat{g}(\mathbf{r}),$$

где  $\hat{g}(\mathbf{r})$  – некоторый оператор, обеспечивающий коммутацию оператора импульса электрона и гамильтониана.

Для нахождения явного вида оператора  $\hat{g}(\mathbf{r})$  используем условие

$$\hat{P}\Psi_k(\mathbf{r}) = P\Psi_k(\mathbf{r}),$$

где  $P$  – собственные значения оператора импульса ( $P = \hbar k$ ). В качестве волновой функции  $\Psi_k(\mathbf{r})$  используем функции Блоха. Тогда

$$\begin{aligned} \hat{P}\Psi_k(\mathbf{r}) &= (-i\hbar\nabla + i\hbar\hat{g}(\mathbf{r}))e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\mathbf{r}) = \\ &= -i\hbar\mathbf{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\mathbf{r}) - i\hbar e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\nabla u_k(\mathbf{r}) + i\hbar\hat{g}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_k(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

После преобразования получаем

$$\hbar k \Psi_k(\mathbf{r}) + i\hbar(\hat{g} - \nabla \ln u_k(\mathbf{r}))\Psi_k(\mathbf{r}) = \hbar k \Psi_k(\mathbf{r}).$$

Отсюда приходим к тому, что оператор  $\hat{g}(\mathbf{r})$  должен иметь вид

$$\hat{g}(\mathbf{r}) = \nabla \ln u_k(\mathbf{r}).$$

Помимо этого, волновой вектор электрона в кристалле является неоднозначной величиной. Действительно, вследствие трансляционной симметрии

$$\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = \Psi(\vec{r}),$$

где  $\vec{n} = \alpha \vec{a} + \beta \vec{b} + \gamma \vec{c}$  – вектор трансляции ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  – элементарные вектора трансляции,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – целые числа). Используя представление волновой функции электрона в кристалле в виде функции Блоха, получаем

$$\Psi(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{n})} u_k(\vec{r} + \vec{n}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} \Psi_k(\vec{r}).$$

Это условие трансляционной симметрии для волновой функции не нарушится, если провести замену  $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + 2\pi\vec{H}$ , где вектор  $\vec{H}$  – вектор обратной решетки.

Для любой кристаллической решетки с элементарными векторами трансляции  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  можно построить обратную решетку (математический объект), элементарные трансляции которой определяются следующим образом:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}; \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}; \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V},$$

где  $V$  – объем элементарной ячейки прямой решетки. Между модулями элементарных трансляций прямой и обратной решеток имеется простая связь:

$$|\vec{a}^*| = \frac{1}{|\vec{a}|}; \quad |\vec{b}^*| = \frac{1}{|\vec{b}|}; \quad |\vec{c}^*| = \frac{1}{|\vec{c}|}.$$

Тогда вектор обратной решетки  $\vec{H}$  строится как вектор трансляции в обратном пространстве:

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*,$$

где  $h$ ,  $k$ ,  $l$  – целые числа.

Можно проверить:

$$e^{i(\vec{k} + 2\pi\vec{H}) \cdot \vec{n}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} e^{i2\pi\vec{H} \cdot \vec{n}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}} e^{i2\pi m} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{n}},$$

где  $m$  – некоторое целое число и учтено, что  $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 1$  и т. д.

Таким образом, состояния электрона, характеризуемые волновыми векторами  $\vec{k}$  и  $\vec{k} + 2\pi\vec{H}$ , являются физически эквивалентными и обладают одинаковыми энергиями:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + 2\pi\vec{H}).$$

Если в  $k$ -пространстве построить обратную решетку кристалла, увеличенную в  $2\pi$  раз (т. е. с векторами трансляции  $2\pi\vec{a}^*$ ,  $2\pi\vec{b}^*$ ,  $2\pi\vec{c}^*$ ), то все  $k$ -пространство можно разделить на области, в которых находятся физически неэквивалентные (физически различимые) состояния. Эти области называются зонами Бриллюэна.

Построение зон Бриллюэна происходит следующим образом. Выбирается произвольный узел в обратной решетке  $k$ -пространства и соединяется линиями с ближайшими соседями. Полученные линии делятся пополам плоскостями (в случае трехмерных решеток) или линиями (в случае двумерных решеток). Область пространства, заключенная между такими серединными перпендикулярами, и является первой зоной Бриллюэна. Для построения второй зоны Бриллюэна выбираются атомы второй координационной сферы. Тогда вторая зона Бриллюэна ограничивается новыми серединными перпендикулярами и границей первой зоны Бриллюэна.

Эквивалентность различных состояний в разных зонах Бриллюэна позволяет рассматривать движение электрона в  $k$ -пространстве в пределах только первой зоны Бриллюэна.

Для электрона, находящегося в первой зоне Бриллюэна, т. е. обладающего волновым вектором, принадлежащим первой зоне Бриллюэна, можно ввести граничные условия Борна — Кармана — как это делалось ранее при рассмотрении колебаний кристаллической решетки. Если рассматривать в простейшем случае кристалл в виде параллелепипеда с размерами  $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ , то для волновой функции должно выполняться условие

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x + L_x, y + L_y, z + L_z).$$

Используя в качестве волновых функций выражение (4.6), можно получить условия, накладываемые на допустимые значения волнового вектора электрона в кристалле (или его компоненты):

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z,$$

где  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  — целые числа.

Отсюда видно, что пространственная ограниченность кристалла приводит к тому, что волновой вектор электрона меняется дискретно и его компоненты могут принимать значения в интервалах:

$$-\frac{\pi}{a} < k_x \leq \frac{\pi}{a}, \quad -\frac{\pi}{b} < k_y \leq \frac{\pi}{b}, \quad -\frac{\pi}{c} < k_z \leq \frac{\pi}{c}.$$

Всего в зоне Бриллюэна имеется  $N$  разрешенных состояний, которое равно числу элементарных ячеек в кристалле. Причем следует отметить, что объем всех зон Бриллюэна одинаков, так как число состояний в них должно быть также одинаковым.

Рассмотрим движение электрона, расположенного в определенных точках первой зоны Бриллюэна. Пусть электрон с волновым вектором  $k$  движется в решетке в направлении периода трансляции  $a$ . Предположим, что взаимодействие электрона с каждым отдельным ионом решетки очень слабое. Это означает, что при распространении волны, соответствующей электрону, в периодической системе амплитуда отраженной от каждого иона волны намного меньше амплитуды падающей. Однако вследствие того, что ионов в решетке большое количество и отражения многочисленны, существенную роль играют фазовые соотношения между отраженными волнами.

Если длина волны электрона намного больше расстояния между ионами, то разности фаз между волнами, отраженными от соседних ионов, малы. В этом случае взаимодействие электронной волны с решеткой в целом остается малым и электрон ведет себя как квазисвободный. Такой ситуации соответствуют электроны с небольшими значениями волнового вектора (большие длины волн), находящиеся в центре первой зоны Бриллюэна.

Однако если волновой вектор электрона соответствует границе первой зоны Бриллюэна, для длины волны  $\lambda$  выполняется условие

$$m\lambda = 2a,$$

где  $m$  — целое число;  $a$  — период трансляции. Тогда разность фаз между волнами, отраженными от соседних ионов, будет соответствовать  $\pi$ , т. е. будет проходить полное отражение волны. Иными словами, электрон с волновым вектором, соответствующим границе первой зоны Бриллюэна, не может распространяться по решетке. По мере приближения к границе зоны Бриллюэна бегущая электронная волна все больше тормозится решеткой и для граничных значений становится стоячей, а компонента групповой скорости волны, нормальная к границе зоны, обращается в ноль. Эта особенность взаимодействия электрона с решеткой

лежит в основе принципиального различия между динамикой электрона в кристалле и динамикой свободного электрона.

На рис. 4.1 представлена дисперсионная зависимость для первой зоны Бриллюэна в случае свободного электрона. Здесь энергия электрона квадратично зависит от его импульса. Как обсуждалось выше, при приближении волнового вектора к границе зоны групповая скорость электрона начинает стремиться к нулю. Групповая скорость электрона определяется производной от энергии по импульсу:

$$v_g = \frac{\partial E}{\partial p}. \quad (4.7)$$

Из этого следует, что зависимость  $E(p)$  начинает отклоняться вниз, в сторону меньших значений энергии, от параболической зависимости (см. рис. 4.1). На самой границе зоны зависимость  $E(p)$  идет горизонтально. Наиболее сильное возмущение параболическая зависимость  $E(p)$  начинает испытывать вблизи границы зоны. Поскольку на границе зоны групповая скорость обращается в ноль, то кривая  $E(p)$  должна подходить к границе с нулевым наклоном касательной.

Аналогичная ситуация наблюдается на границах 2-й, 3-й и других зон Бриллюэна. Это приводит к тому, что при волновых векторах электрона, соответствующих границам зон, энергия испытывает разрыв и в спектре возникают энергетические щели — области запрещенных значений энергии.

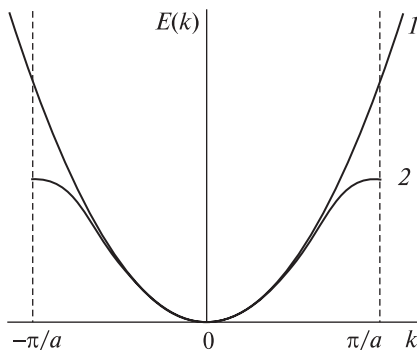


Рис. 4.1. Зависимость энергии электрона от волнового вектора в пределах первой зоны Бриллюэна: 1 — без учета влияния кристаллической решетки; 2 — с учетом влияния кристаллической решетки

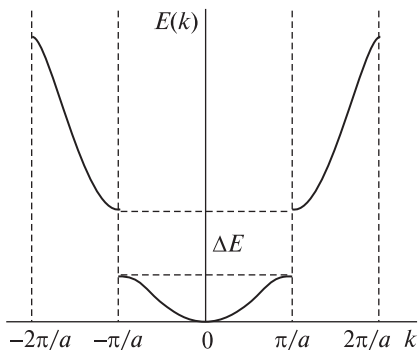


Рис. 4.2. Образование запрещенной зоны в энергетическом спектре электрона на границе первой зоны Бриллюэна



Значения импульсов электрона в различных зонах Бриллюэна являются физически эквивалентными. Но физически эквивалентным значениям импульса должны соответствовать одни и те же значения энергии. Чтобы удовлетворить этому требованию, произведем сдвиг (трансляцию) с периодом  $2\pi\hbar/a$  эквивалентных половинок зон в импульсном пространстве и соответствующих им участков дисперсионной зависимости. В результате такой трансляции картина, изображенная на рис. 4.1, переходит в картину, показанную на рис. 4.2. При этом энергия становится периодической (с периодом  $2\pi\hbar/a$ ) и многозначной функцией импульса. В энергетическом спектре образуются полосы разрешенных энергий — энергетические зоны, разделенные интервалами запрещенных значений энергии. Однозначность зависимости энергии от импульса сохраняется лишь в пределах одной энергетической зоны. Прделанную выше операцию следует рассматривать как метод перехода от непрерывного энергетического спектра свободного электрона к состоящему из полос энергетическому спектру электрона в периодическом поле решетки.

Если рассматривать зоны Бриллюэна с точки зрения возможных значений импульса (волнового вектора), то можно ограничиться 1-й зоной, так как в этом смысле все зоны эквивалентны и 1-я зона содержит в себе все физически различные значения импульса. Однако для того, чтобы построить энергетические зоны, необходимо рассматривать несколько зон Бриллюэна.

Рассмотрим, как будет двигаться электрон в идеальном кристалле (при отсутствии рассеяния) при  $T = 0$  К при наличии постоянного электрического поля  $\vec{E}$ . Предположим, что до включения электрического поля кинетическая энергия электрона и его импульс равны нулю, т. е. точка в импульсном пространстве, соответствующая такому электрону, расположена в центре зоны Бриллюэна. Пусть в некоторый момент времени  $t = 0$  включается постоянное электрическое поле, тогда на электрон будет действовать сила  $\vec{F} = -e\vec{E}$ , а его квазиимпульс будет линейно возрастающей функцией времени  $\vec{P} = -e\vec{E}t$ . Если бы электрон был свободной частицей, то в постоянном электрическом поле его импульс возрастал бы линейно до бесконечности, как показано на рис. 4.3 прямой штриховой линией, выходящей из начала координат.

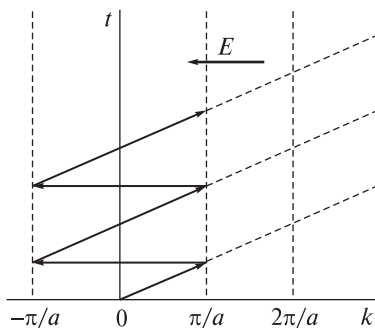


Рис. 4.3. Зависимость волнового вектора электрона от времени во внешнем электрическом поле

Однако в кристалле ситуация принципиально меняется. Наличие периодического потенциала решетки приводит к тому, что квазиимпульс электрона, который также линейно изменяется во времени, определяется с точностью до вектора обратной решетки. Это означает, что, например, отрезки в импульсном пространстве  $(-\pi\hbar/a; 0)$  и  $(\pi\hbar/a; 2\pi\hbar/a)$  (где  $a$  — параметр прямой решетки) содержат физически эквивалентные значения квазиимпульса электрона. Поэтому движение электрона в интервале  $(\pi\hbar/a; 2\pi\hbar/a)$  эквивалентно его движению в интервале  $(-\pi\hbar/a; 0)$ . Таким образом, транслируя все отрезки на величину  $2\pi\hbar/a$  влево (при необходимости — несколько раз), можно получить набор кривых в первой зоне Бриллюэна, описывающих изменение квазиимпульса электрона во времени. Видно, что вектор квазиимпульса электрона периодически изменяется во времени от значения  $-\pi\hbar/a$  до значения  $+\pi\hbar/a$ . Каждый раз, когда электрон достигает границы первой зоны Бриллюэна, его квазиимпульс скачком меняется на обратный, т. е. электрон зеркально отражается от границы зоны.

Скорость такого движения электрона в кристалле может быть определена по соотношению (4.7). Тогда зависимость величины скорости от квазиимпульса будет таким, как представлено на рис. 4.4, которая получена путем дифференцирования зависимости  $E(p)$ . Положительным значениям квазиимпульса и положительным значениям скорости соответствует движение электрона в направлении действующей силы (вправо), а отрицательным значениям — влево. Таким образом, периодическому движению в  $p$ -пространстве точки, изображающей конец вектора квазиимпульса, соответствует периодическое движение электрона в реальном пространстве. При изменении квазиимпульса от 0 до  $+\pi\hbar/a$  электрон движется вправо, затем квазиимпульс скачком меняется на обратный, и при дальнейшем изменении квазиимпульса от  $-\pi\hbar/a$  до 0 электрон движется влево.

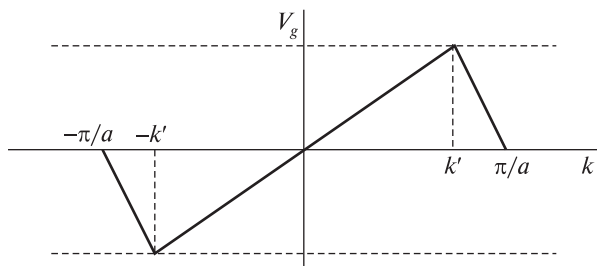


Рис. 4.4. Зависимость групповой скорости электрона от волнового вектора в первой зоне Бриллюэна

Причину такого сложного движения электрона в кристалле можно объяснить следующим образом. Если в начальный момент времени квазиимпульс электрона мал (он находится вблизи центра первой зоны Бриллюэна), то он ведет себя практически как свободный: в электрическом поле происходит обычное ускорение электрона, при котором его скорость увеличивается в направлении действия внешней силы. Однако вместе с этим увеличивается его импульс и уменьшается длина волны де Бройля, электрон не только ускоряется, но и приближается к границе первой зоны Бриллюэна. Это приводит к тому, что реакция решетки на электронную волну увеличивается: амплитуда отраженной от решетки волны возрастает. К тому же скорость электрона увеличивается не так быстро, как увеличивалась бы скорость свободного электрона, так как часть ускоряющей силы идет на преодоление реакции решетки. Рост скорости электрона постепенно уменьшается и при некотором значении квазиимпульса  $p'$  прекращается совсем, скорость электрона в этой точке достигает своего максимального значения. Дальнейшее увеличение квазиимпульса при  $p > p'$  приводит к тому, что реакция решетки становится больше внешней силы. На этом этапе движения электрона во внешнем поле наиболее эффективно возрастает отраженная от решетки компонента электронной волны. Скорость электрона начинает уменьшаться. В данной области электрон продолжает двигаться по инерции в прежнем направлении и тормозится реакцией решетки. На границе первой зоны Бриллюэна квазиимпульс достигает значения  $+\pi\hbar/a$ , а скорость электрона обращается в ноль.

Далее квазиимпульс электрона скачком меняет знак, изображающая его точка в импульсном пространстве переходит из точки  $A$  в точку  $A'$ . Обе эти точки соответствуют остановке электрона в реальном пространстве. Одновременно с этим меняется направление движения электрона в кристалле — теперь электрон движется влево, против ускоряющей внешней силы. В результате этого его квазиимпульс уменьшается по абсолютной величине. На отрезке от  $-\pi\hbar/a$  до  $-p'$  электрон ускоряется в обратном направлении под действием сил реакции решетки: внутренние силы превышают здесь внешнюю силу, а направление внутренних сил противоположно направлению внешней силы. По мере удаления электрона от границы зоны Бриллюэна сила реакции решетки уменьшается, и при  $p = -p'$  она сравнивается с внешней силой. В точке  $p = -p'$  величина скорости электрона снова достигает максимального значения. При  $|p| < |p'|$  электрон замедляется под действием внешней силы, так что его скорость обращается в ноль в центре зоны Бриллюэна. Это вторая точка остановки электрона в реальном пространстве. В точ-

ке  $p = 0$  скорость электрона меняет знак, и он опять начинает ускоряться вправо под действием внешней силы.

Таким образом, получено парадоксальное заключение о том, что движение электрона в кристаллической решетке в постоянном электрическом поле финитно (ограниченно) и циклично: электрон в решетке периодически проходит через одну и ту же точку в кристалле. Такое движение качественно отличается от движения свободного электрона в постоянном электрическом поле, которое является финитным и равномерно ускоренным: свободный электрон никогда не возвращается в свою исходную точку.

Определим частоту и амплитуду такого финитного движения электрона. Период колебания электрона определяется временем  $\tau$ , в течение которого изображающая его точка в фазовом пространстве пробегает отрезок  $AA'$ . Используя соотношение

$$e\vec{E} = \frac{d\vec{p}}{dt},$$

можно найти

$$\tau = \int_{-\pi\hbar/a}^{+\pi\hbar/a} \frac{dp}{|e||E|} = \frac{2\pi\hbar}{a|e||E|}.$$

Тогда частота колебаний электрона

$$\nu_e = \frac{1}{\tau} = \frac{a|e||E|}{2\pi\hbar}.$$

Амплитуда колебаний может быть найдена из того факта, что изменение энергии  $E_A - E_O$  при движении электрона из точки  $O$  (центр первой зоны Бриллюэна) в точку  $A$  (граница первой зоны Бриллюэна) равно работе, которую совершает постоянная внешняя сила на пути  $X$  между двумя точками остановки в кристалле:

$$E_A - E_O = |e||E|X.$$

Отсюда амплитуда колебаний

$$X = \frac{E_A - E_O}{2|e||E|}.$$

Разность энергий  $E_A - E_O$  представляет собой ширину энергетической зоны, которая для металлов составляет несколько эВ. При напряженности электрического поля  $|E| \sim 10^6$  В/см амплитуда  $X$  достигает  $10^6$  см.

Тем не менее циклическое движение электрона в постоянном электрическом поле наблюдать практически невозможно, так как при  $T \neq 0$  в реальных кристаллах электроны непрерывно рассеиваются на фонах и дефектах структуры. В результате длина пути свободного пробега электрона в самых оптимальных случаях не превышает нескольких сантиметров, что намного меньше величины  $X$ . Отсюда следует, что протекание постоянного электрического тока в металлах обязано рассеянию электронов. Отсутствие рассеяния привело бы не к бесконечному росту электрического тока, как это было бы в свободном пространстве, а к возникновению переменного тока некоторой частоты.

#### 4.4. Модель Кронига – Пенни

Для нахождения энергетического спектра электронов в кристалле необходимо решить одноэлектронное уравнение Шредингера, в результате чего будут получены допустимые значения энергии. Главной задачей в составлении самого уравнения Шредингера является построение потенциала взаимодействия электрона с периодической решеткой. Простейший вид такого потенциала рассматривается в модели Кронига – Пенни. В случае одномерного движения (вдоль оси  $x$ ) потенциал выбирается в виде

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ V_0, & a < x < (a + b). \end{cases} \quad (4.8)$$

Область  $a < x < a + b$  соответствует положению ионов в кристаллической решетке, в которой потенциальная энергия равна некоторой постоянной величине  $V_0$ , а в пространстве между ионами считается, что потенциал взаимодействия равен нулю (рис. 4.5).

Тогда одномерное уравнение Шредингера для электрона будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x)\Psi = E\Psi.$$

Решение этого уравнения будем искать в виде функции Блоха:

$$\Psi(x) = u(x)e^{ikx}, \quad u(x) = u(x + c),$$

где  $c$  – период трансляции ( $c = a + b$ ).

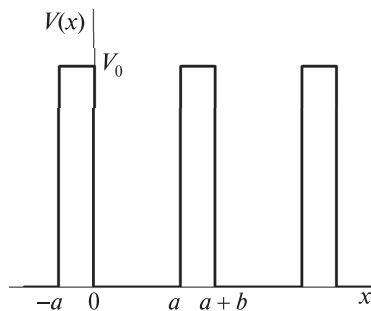


Рис. 4.5. Межатомный потенциал в одномерной решетке в модели Кронига – Пенни

Подставляя функцию Блоха в уравнение Шредингера, можно получить уравнение для функции  $u(x)$ . После подстановки получаем дифференциальное уравнение для функции  $u(x)$ :

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du(x)}{dx} + \left( \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) - k^2 \right) u(x) = 0.$$

Что касается потенциала  $V(x)$  в форме (4.8), полученное уравнение имеет вид для области  $0 < x < a$

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du(x)}{dx} + \left( \frac{2mE}{\hbar^2} - k^2 \right) u(x) = 0$$

и для области  $a < x < (a+b)$

$$\frac{d^2 u(x)}{dx^2} + 2ik \frac{du(x)}{dx} + \left( \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) - k^2 \right) u(x) = 0.$$

Решение данных двух дифференциальных уравнений можно искать в виде

$$u_1 = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x},$$

$$u_2 = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x},$$

где введены обозначения

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}.$$

Постоянные  $A, B, C, D$  должны выбираться таким образом, чтобы выполнялись следующие условия. Во-первых, функция  $u(x)$  и ее производная должны быть непрерывны на границе областей, где  $V = 0$  и  $V = V_0$ :

$$u_1(0) = u_2(0),$$

$$\left. \frac{du_1(x)}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{du_2(x)}{dx} \right|_{x=0}.$$

Во-вторых, в силу периодичности функции  $u(x)$  необходимо, чтобы значения этой функции и ее производной были одинаковыми в точках  $x = a$  и  $x = -b$ :

$$u_1(a) = u_2(-b),$$

$$\left. \frac{du_1(x)}{dx} \right|_{x=a} = \left. \frac{du_2(x)}{dx} \right|_{x=-b}.$$

Эти условия приводят к следующей системе уравнений относительно неизвестных  $A, B, C, D$ :

$$\begin{aligned} A + B &= C + D, \\ i(\alpha - k)A - i(\alpha + k)B &= (\beta - ik)C - (\beta + ik)D, \\ Ae^{i(\alpha-k)a} + Be^{-i(\alpha+k)a} &= Ce^{-(\beta-ik)b} + De^{(\beta+ik)b}, \\ i(\alpha - k)Ae^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha + k)Be^{-i(\alpha+k)a} &= (\beta - ik)Ce^{-(\beta-ik)b} - (\beta + ik)De^{(\beta+ik)b}. \end{aligned}$$

Нетривиальное решение данной системы имеется в том случае, если детерминант, составленный из коэффициентов при неизвестных параметрах, равен нулю. После преобразований такого детерминанта можно получить следующее уравнение:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}\beta b \sin \alpha a + \operatorname{ch}\beta b \cos \alpha a = \cos k(a + b). \quad (4.9)$$

Чтобы получить уравнение в более удобной форме, представим потенциал в виде периодической дельта-функции, принимающей предельное значение аргумента при  $b \rightarrow 0$  и  $V_0 \rightarrow \infty$ , однако при условии, чтобы величина  $\beta^2 b$  оставалась конечной, т. е.

$$\lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty}} \frac{\beta^2 ab}{2} = P.$$

Тогда уравнение (4.9) примет вид

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka. \quad (4.10)$$

Полученное выражение представляет собой дисперсионное соотношение, связывающее энергию электрона (через параметр  $\alpha$ ) и волновой вектор  $k$ . Не решая строго полученное уравнение, а лишь проведя его анализ, можно получить ряд полезных следствий. Действительно, левая часть уравнения представляет собой некоторую функцию аргумента ( $\alpha a$ ), график которой представлен на рис. 4.6. Правая часть уравнения, являясь косинусом от некоторого аргумента, может принимать значения лишь в интервале  $[-1; +1]$ . Следовательно, функция в левой части может быть определена лишь на дискретных интервалах аргумента ( $\alpha a$ ), на которых ее значения не выходят за пределы указанного интервала. Параметр ( $\alpha a$ ) зависит от энергии электронов, из чего следует, что электроны не могут принимать непрерывные значения энергии, а допустимые интервалы чередуются с запрещенными зонами.

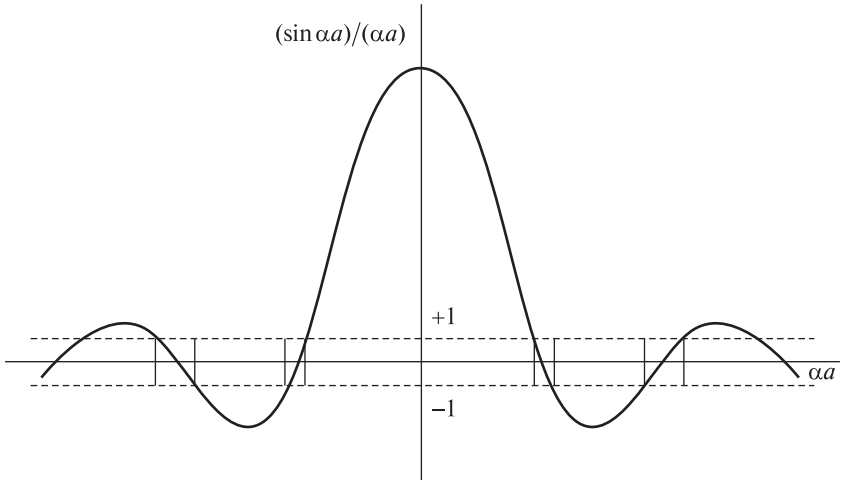


Рис. 4.6. Схематическое изображение решений уравнения (4.10)

Рассмотрим некоторые предельные случаи: приближение слабой связи и приближение сильной связи.

Приближение слабой связи справедливо при выполнении условия  $P \rightarrow 0$ , т. е.  $V_0 \rightarrow 0$ . Это случай почти свободных электронов, на которые потенциал ионных остовов практически не действует, им можно пренебрегать. Тогда уравнение (4.10) эквивалентно соотношению

$$\alpha a = ka,$$

т. е.  $\alpha = k$ .

И мы приходим к известному дисперсионному отношению для свободных электронов:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

На волновой вектор никаких ограничений не накладывается.

Приближение сильной связи справедливо при выполнении условия  $P \rightarrow \infty$ , т. е.  $V_0 \rightarrow \infty$ , когда электрон локализован в бесконечно глубокой потенциальной яме. Такое условие может удовлетворить уравнению (4.10), если будет выполняться

$$\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} \rightarrow 0.$$



Данное условие может быть выполнено при следующих значениях аргумента:

$$\alpha a = \pi M,$$

где  $M$  – целые числа. Дисперсионное соотношение примет вид

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} M^2.$$

Таким образом, в приближении сильной связи энергетический спектр электрона вырождается в набор дискретных уровней.

Для нахождения явного вида дисперсионного соотношения  $E(k)$  для промежуточных случаев допустим, тем не менее, что  $P \gg 1$ , т. е. связь достаточно сильная. Тогда можно предположить, что решение уравнения (4.10) будет иметь вид решения приближения сильной связи с небольшой добавкой  $\Delta$ :

$$\alpha a = \pi M + \Delta. \quad (4.11)$$

Приближенно можно считать, что

$$\cos \alpha a \approx \pm 1,$$

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} \approx P \frac{\pm \Delta}{\pi M}.$$

С учетом сделанных приближений уравнение (4.10) может быть записано в виде

$$(-1)^M \left( 1 + P \frac{\Delta}{\pi M} \right) = \cos ka.$$

Отсюда можно выразить малую добавку  $\Delta$  и подставить в уравнение (4.11):

$$\Delta = (-1)^M \frac{\pi M}{P} (\cos ka - 1),$$

$$\alpha a = \pi M + (-1)^M \frac{\pi M}{P} (\cos ka - 1).$$

Переходя к энергии, получим

$$\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} a = \pi M \left( 1 - \frac{(-1)^M}{P} + \frac{(-1)^M}{P} \cos ka \right).$$

Так как ранее мы полагали, что  $P \gg 1$ , то при возведении в квадрат правой части полученного соотношения можно ограничиться только слагаемыми первой степени по параметру  $P$ :

$$E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2 M^2}{2ma^2} \left( 1 - \frac{2}{P} + \frac{(-1)^M 2}{P} \cos ka \right). \quad (4.12)$$

Таким образом, получено дисперсионное соотношение (4.12) для электрона в кристаллической решетке. Первое слагаемое в правой части представляет собой энергию изолированного уровня электрона в бесконечно глубокой потенциальной яме (как в приближении сильной связи). Последующие слагаемые определяют влияние решетки на энергетический спектр. Отрицательное второе слагаемое показывает, что в периодическом поле кристаллической решетки энергетические уровни электрона опускаются, то есть объединение атомов в цепочку (кристаллическую решетку) является энергетически выгодным. Третье слагаемое, зависящее от волнового вектора, определяет зонный характер энергетического спектра.

## 4.5. Эффективная масса электрона

Для рассмотрения движения электрона в периодическом потенциале кристаллической решетки можно воспользоваться квазиклассическим приближением. Для этого рассмотрим движение свободного электрона во внешнем электрическом поле  $\vec{E}$ . В этом случае на него будет действовать сила

$$\vec{F} = -e\vec{E},$$

а сам электрон будет двигаться с ускорением

$$\vec{a} = -\frac{e}{m} \vec{E}.$$

Когда электрон движется в кристаллической решетке, то, помимо внешнего электрического поля, на него действует поле самой решетки. Движение электрона можно описать как распространяющийся в пространстве волновой пакет, составленный из функций Блоха. Скорость движения такого волнового пакета определяется групповой скоростью

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}.$$

Если учесть, что частота волны  $\omega$  связана с энергией электрона как  $E = \hbar\omega$ , то групповая скорость может быть выражена следующим образом:

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}.$$

Отсюда можно определить ускорение электрона

$$a = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt}. \quad (4.13)$$

За время  $dt$  электрическое поле совершает работу  $\delta A$ , которая идет на увеличение энергии электрона  $dE$ :

$$dE = \delta A = -e |\vec{E}| v_g dt.$$

С другой стороны, величина  $dE$  может быть формально выражена как

$$dE = \frac{dE}{dk} dk = \hbar v_g dk.$$

Сопоставляя полученные выражения, можно записать

$$\frac{dk}{dt} = -\frac{e |\vec{E}|}{\hbar}.$$

Значит, ускорение электрона, выраженное в форме (4.13), преобразуется к виду

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \left( -e |\vec{E}| \right).$$

В полученном выражении коэффициент, связывающий ускорение электрона и действующую на него электрическую силу, имеет смысл массы и называется эффективной массой  $m^*$ :

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}. \quad (4.14)$$

Эффективная масса не отражает ни гравитационных, ни инертных характеристик частицы, а лишь выступает в качестве коэффициента в уравнении движения. Эффективная масса отражает влияние периодического поля кристаллической решетки на движение в ней электрона под действием внешнего поля (внешней силы).

Электрон в периодическом поле кристаллической решетки будет двигаться так, как двигался бы свободный электрон с массой  $m^*$ , т. е. если электрону приписать эффективную массу, то его движение в кри-

сталлической решетке можно рассматривать как движение свободного электрона. В этом случае уравнение Шредингера, описывающее динамику электрона, вместо формулы (4.4) будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta \Psi = E \Psi.$$

Из определения эффективной массы (4.14) видно, что она зависит от закона дисперсии, т. е. зависимости энергии электрона от волнового вектора. В общем случае эффективная масса является анизотропной величиной и описывается тензором эффективной массы следующего вида:

$$\left( m_{ij}^* \right)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}.$$

В центре зоны Бриллюэна и вблизи ее границ эффективная масса электрона принимает постоянные значения, в то время как между этими точками значения эффективной массы терпят разрыв. Поэтому использовать понятие эффективной массы допустимо именно в этих точках.

Эффективная масса может принимать отрицательное значение, когда частица движется (ускоряется) в направлении, противоположном действию внешней силы. Это может быть справедливо при рассмотрении движения дырок в полупроводниках, когда ускорение электронов в одном направлении эквивалентно аналогичному ускорению дырок в противоположном.

## 4.6. Зонная структура твердых тел

Совокупность значений энергии электронов для разных волновых векторов образует зону разрешенных энергий. Такие зоны разделяются запрещенными областями или частично перекрываются (рис. 4.7).

При  $T = 0$  электроны кристалла занимают в соответствии с принципом Паули нижние одноэлектронные энергетические уровни вплоть до уровня Ферми. Многие физические свойства кристаллов, в частности электрические, оптические, кинетические, определяются структурой энергетических зон и положением уровня Ферми.

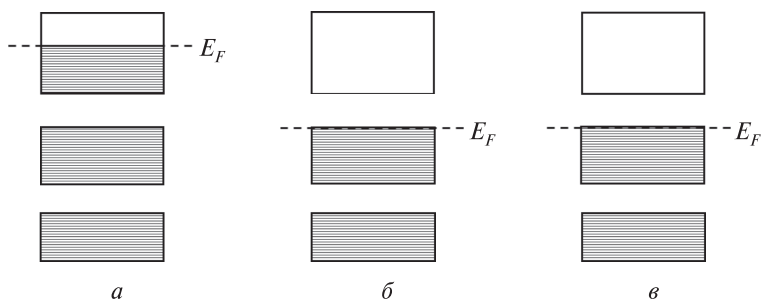


Рис. 4.7. Заполнение энергетических зон электронами в проводниках (а), диэлектриках (б) и полупроводниках (в)

Пусть энергия Ферми  $E_F$  лежит внутри зоны разрешенных энергий или на верхней границе зоны, которая перекрывается с другой зоной, содержащей уровни с большими энергиями. В этом случае в непосредственной близости от  $E_F$  будут располагаться свободные состояния. Под влиянием электрического поля в кристалле электроны будут переходить в свободные состояния над  $E_F$ , осуществляя перенос электрического заряда, т. е. электрический ток. Твердые тела с такой структурой энергетического спектра называются металлами или проводниками. В проводимости металлов могут участвовать только электроны, имеющие энергию, близкую к  $E_F$ . Для изменения состояния электронов, находящихся значительно ниже  $E_F$  или в других внутренних заполненных зонах, требуется значительная энергия, так как ближайшие к ним энергетические состояния заняты. В проводимости участвуют только электроны частично заполненных зон. Эти зоны называются зонами проводимости. Ближайшая к зоне проводимости зона заполненных состояний называется валентной зоной.

К металлам относятся все твердые тела, содержащие нечетное число электронов в элементарной ячейке. Энергетические уровни электронов дважды вырождены по проекциям спина, поэтому нечетное количество электронов может заполнить только половину состояний в верхней зоне. К таким твердым телам относятся все щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs), благородные одновалентные металлы (Cu, Ag, Au), элементы с тремя валентными электронами на атом (Al, Ga, In, Tl). Однако такие элементы, как As, Sb, Bi, в которых на атом приходится по пять электронов, кристаллизуются в структуры с двумя атомами на элементарную ячейку, в силу чего указанное правило к ним не применимо. Десять электронов заполняют пять энергетических зон, однако последняя из них заполнена не до конца и слегка перекрывается с шестой зоной.

Поэтому при любой температуре всегда имеется некоторое количество электронов, способных переносить ток. Такие вещества представляют собой полуметаллы. К металлам могут относиться и твердые тела, состоящие из атомов с четным числом электронов, если их зоны перекрываются. К таким твердым телам относятся щелочноземельные металлы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), олово Sn (белое олово), свинец Pb.

Если энергия Ферми совпадает с верхней границей одной из энергетических зон, а следующая зона разрешенных состояний пуста и отделена от нее запрещенной зоной (при  $T = 0$ ), то такое тело называется диэлектриком. В этом случае без поглощения дополнительной энергии, равной или больше ширины запрещенной зоны, электроны не могут изменить свое состояние. Запрещенная зона у каждого элемента имеет свою характерную величину: 6–7 эВ (алмаз), 2,5 эВ (CdS), 1,1 эВ (Si), 0,72 эВ (Ge), 0,1 эВ (серое олово).

#### 4.7. Энергетические уровни примесных атомов в кристалле

До сих пор рассматривались идеальные кристаллы, в которых отсутствовали дефекты структуры, например примесные атомы. Однако получить кристалл, абсолютно лишенный примесных атомов, весьма сложно, а в некоторых случаях примеси специально вводят в кристалл для придания определенных электрических, механических или других свойств. Рассмотрим, как сказывается наличие примесных атомов на поведении электронов в таком кристалле.

Присутствие примесного атома в некоторой точке, определяемой радиус-вектором  $\vec{r}_0$ , оказывает возмущение на периодический потенциал кристаллической решетки  $V(r)$ . Наличие этого возмущения в виде некоторой дополнительной потенциальной энергии  $U(\vec{r} - \vec{r}_0)$  необходимо учитывать в уравнении Шредингера:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) + U(\vec{r} - \vec{r}_0) \right) \Psi = E \Psi.$$

Для нахождения собственных функций и собственных значений данного уравнения можно воспользоваться понятием эффективной массы, которое позволяет упростить вид этого уравнения:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(\vec{r} - \vec{r}_0) \right) \Psi = E \Psi.$$

В простейшем случае можно считать, что примесные атомы представляют собой точечные ионы, зарядовое состояние которых обусловлено отличием их числа электронов по сравнению с атомами основного кристалла. Тогда возмущение потенциальной энергии будет иметь вид кулоновского потенциала точечного заряда:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}.$$

В теории это уравнение относится к классу уравнений, которые могут быть решены аналитически на примере водородоподобных атомов, в которых движение электронов рассматривается в центрально-симметричном поле. Собственные значения энергии электрона в данном случае известны.

Предположим, что примесный атом обладает одним дополнительным валентным электроном по сравнению с атомами основного кристалла, что реализуется на практике при легировании кремния (4 валентных электрона) атомами мышьяка (5 валентных электронов). В этом случае собственные значения энергии электронов будут определяться решением уравнения Шредингера для водородоподобного атома и иметь следующий вид:

$$E_d = E_c - \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m^*}{\hbar^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2} = E_c - \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m}{\hbar^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m}\right) \frac{1}{n^2}.$$

где  $E_c$  — энергия невозмущенного состояния, которая представляет собой энергию, соответствующую дну зоны проводимости. Из полученного выражения видно, что новые уровни энергии появляются ниже дна зоны проводимости, опускаясь в запрещенную зону. Чем больше отличается эффективная масса электрона от его массы покоя, тем ниже опускаются уровни. Следует обратить внимание, что при введении здесь эффективной массы ее следует рассматривать как влияние именно решетки основного кристалла (но не примеси!), т. е. кремния, на движение электрона.

Для кремния ( $\epsilon = 12$ ) эффективная масса электрона  $m_{Si}^* = 0,40m$ , откуда получается, что энергия ионизации примеси, т. е. энергия, необходимая для перехода электрона с примесного уровня в зону проводимости, составляет около 0,04 эВ. Для германия ( $\epsilon = 16$ )  $m_{Ge}^* = 0,25m$ , энергия ионизации составляет 0,01 эВ. Из представленных данных видно, что достаточно совсем небольшой энергии, чтобы перевести пятый электрон в атоме мышьяка из связанного состояния в свободное. Такие примеси называются донорами, а полупроводники — донорными (рис. 4.8, а).

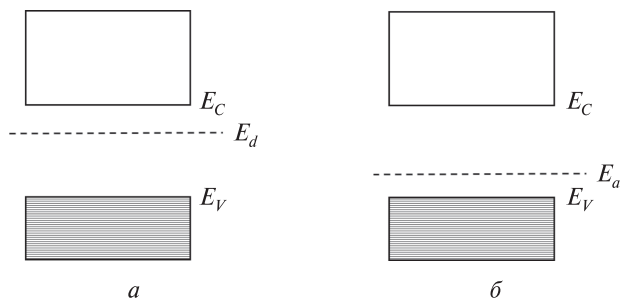


Рис. 4.8. Положение примесных энергетических уровней в донорном (а) и акцепторном (б) полупроводнике

Если в решетку четырехвалентного кремния внедрить трехвалентную примесь бора, то примесные энергетические уровни будут иметь вид

$$E_a = E_v + \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m^*}{\hbar^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2} = E_v + \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m}{\hbar^2 \epsilon_0^2 \epsilon^2} \left( \frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{n^2}.$$

где  $E_v$  — энергия невозмущенного состояния, которая представляет собой энергию, соответствующую потолку валентной зоны. В данном случае дополнительные, примесные, уровни появляются в запрещенной зоне со стороны потолка валентной зоны. Энергии ионизации такой примеси в кристаллической решетке кремния или германия аналогичны тем, которые были получены для атомов мышьяка. Электроны из заполненной валентной зоны будут легко переходить на примесные уровни, образуя дырки в валентной зоне. Такие примеси называются акцепторами, а полупроводники — акцепторными (рис. 4.8, б).

## 4.8. Собственная проводимость полупроводников

Собственный полупроводник — это такой полупроводник, который не содержит примесных атомов или дефектов структуры. При температуре 0 К валентная зона собственного полупроводника заполнена, а зона проводимости пустая. Между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости существует запрещенная зона, ширина которой достигает 1 эВ и более. При наложении внешнего электрического поля принимать участие в электрическом токе могут те электроны, которые находятся в зоне проводимости, так как для них существуют рядом расположенные более высокие энергетические уровни, на кото-



рые они могут переходить. Отсутствие электронов в зоне проводимости при температуре 0 К указывает на то, что собственный полупроводник не проводит электрический ток.

При поднятии температуры выше абсолютного нуля появляется отличная от нуля вероятность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. В полупроводнике может протекать электрический ток. В зоне проводимости появляются носители тока — электроны, а в валентной зоне — дырки. Для собственного полупроводника между концентрацией электронов в зоне проводимости  $n$  и концентрацией дырок в валентной зоне  $p$  имеется простое соотношение

$$n = p.$$

Если приписать электронам эффективную массу, то их можно рассматривать как свободные и применить классическую теорию Друде для описания явления электропроводности. Учитывая наличие двух типов носителей тока, удельную проводимость для собственного полупроводника можно записать в виде

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p,$$

где  $\mu_n$  и  $\mu_p$  — подвижность электронов и дырок соответственно.

Если в проводнике температурная зависимость проводимости определяется лишь через подвижность, то в полупроводнике не только подвижность, но и концентрация носителей зависит от температуры.

Рассмотрим зависимость концентрации носителей тока в собственном полупроводнике от температуры. Равновесная концентрация электронов в зоне проводимости может быть записана в виде

$$n = \int_{E_c}^{E_{\max}} D(E)f(E)dE, \quad (4.15)$$

где  $E_{\max}$  — максимальная энергия электронов в зоне проводимости;  $E_c$  — энергия, соответствующая дну зоны проводимости;  $D(E)$  — плотность энергетических состояний;  $f(E)$  — функция распределения Ферми — Дирака.

Будем рассматривать полупроводник единичного объема. Если отсчитывать энергию электронов в зоне проводимости от значения дна зоны, то плотность энергетических состояний  $D(E)$  может быть представлена в виде

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_c}.$$

Тогда концентрация носителей из (4.15)

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \frac{(2m_n^*)^{3/2} \sqrt{E - E_c}}{2\pi^2 \hbar^3 \left( e^{\frac{E - E_F}{kT}} + 1 \right)} dE. \quad (4.16)$$

В полученном выражении верхний предел интегрирования заменен на бесконечность, так как функция распределения Ферми – Дирака быстро спадает к нулю и это не сказывается на результатах вычислений.

Для интегрирования выражения (4.16) можно ввести безразмерные параметры

$$\varepsilon = \frac{E - E_c}{kT},$$

$$\eta = \frac{E_F - E_c}{kT},$$

где  $\varepsilon$  – приведенная энергия электрона в зоне проводимости;  $\eta$  – приведенный уровень Ферми, отсчитываемый от дна зоны проводимости, иногда называемый химическим потенциалом для электронов.

С использованием введенных безразмерных параметров  $\varepsilon$  и  $\eta$  концентрация носителей может быть представлена как

$$n = \frac{(2m_n^* kT)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\varepsilon - \eta} + 1} = N_c F_{1/2}(\eta),$$

где  $N_c$  – эффективная плотность состояний электронов в зоне проводимости:

$$N_c = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_n^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2},$$

$F_{1/2}(\eta)$  – интеграл Ферми – Дирака порядка 1/2:

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon - \eta} + 1}.$$

Интеграл Ферми – Дирака зависит только от химического потенциала для электронов и температуры и в общем случае не выражается через элементарные функции.

Аналогичные рассуждения можно провести для равновесной концентрации дырок в валентной зоне  $p$ :

$$p = \int_{E_{\min}}^{E_v} D(E) f_p(E) dE,$$

где  $E_v$  — энергия, соответствующая потолку валентной зоны;  $E_{\min}$  — минимальная энергия дырок в валентной зоне;  $f_p(E)$  — функция распределения для дырок. Исходя из того, что в любом энергетическом состоянии находится либо электрон, либо дырка, можно найти явный вид функции распределения  $f_p(E)$ :

$$f_p(E) = 1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{kT} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_F - E}{kT}} + 1}.$$

Тогда равновесная концентрация дырок в валентной зоне

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} \frac{(2m_n^*)^{3/2} \sqrt{E_v - E}}{2\pi^2 \hbar^3 \left( e^{\frac{E_F - E}{kT}} + 1 \right)} dE. \quad (4.17)$$

В данном случае энергия дырок отсчитывается от потолка валентной зоны. Для интегрирования выражения (4.17) введем дополнительные безразмерные параметры

$$\varepsilon_i = \frac{E_c - E_v}{kT},$$

$$\varepsilon_p = \frac{E_v - E}{kT}.$$

С учетом этих параметров равновесная концентрация дырок в валентной зоне

$$p = \frac{(2m_p^* kT)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon_p} d\varepsilon_p}{e^{\varepsilon_p + \eta + \varepsilon_i} + 1} = N_v F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i),$$

где  $N_v$  — эффективная плотность состояний дырок в валентной зоне:

$$N_v = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_p^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2},$$

$F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i)$  — интеграл Ферми — Дирака порядка 1/2:

$$F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_p^{1/2} d\varepsilon_p}{e^{\varepsilon_p + \eta + \varepsilon_i} + 1}.$$

Интегралы Ферми – Дирака в явном виде не вычисляются. Для получения концентраций электронов и дырок можно воспользоваться аппроксимациями

$$F_{1/2}(x) = \begin{cases} e^x, & x < -1; \\ \frac{4}{3\sqrt{\pi}} x^{3/2}, & x > 5. \end{cases}$$

Если интеграл Ферми – Дирака приближенно заменяется экспоненциальной функцией ( $x < -1$ ), то это случай классической статистики Больцмана. Он реализуется, если

$$\frac{E_F - E_c}{kT} < -1,$$

$$E_F < E_c - kT.$$

Если уровень Ферми лежит ниже дна зоны проводимости более чем на величину  $kT$ , то полупроводник описывается классической статистикой и является невырожденным. В ином случае, если уровень Ферми лежит выше дна зоны проводимости более чем на  $5kT$ , полупроводник считается полностью вырожденным.

Понятие вырождения полупроводника заключается в следующем. Заполнение электронами энергетических уровней таково, что практически все состояния ниже некоторого определенного заняты. В этом случае только те электроны, которые находятся вблизи уровня Ферми, могут изменять свою энергию, связанную с ее увеличением, так как для них существуют вышерасположенные свободные уровни. Количество таких электронов, как правило, ограничено. В случае полного невырождения каждый из электронов в состоянии изменять свою энергию, так как свободных состояний достаточно много.

Определим концентрацию электронов в зоне проводимости для невырожденного собственного полупроводника:

$$n = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_n^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{\eta} = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_n^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}.$$

Из полученного выражения видно, что в случае полного невырождения концентрация носителей в зоне проводимости зависит от температуры, причем при высоких температурах экспоненциальная функция будет преобладать над степенной.

Для случая полного вырождения

$$n = \frac{1}{4} \left( \frac{2m_n^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \eta^{3/2} = \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{2m_n^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \left( \frac{E_c - E_F}{kT} \right)^{3/2} =$$

$$= \frac{1}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{2m_n^* (E_c - E_F)}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}.$$

Таким образом, концентрация электронов в зоне проводимости для вырожденного собственного полупроводника не зависит от температуры.

Аналогичные закономерности проявляются и для концентрации дырок в валентной зоне.

Расчет концентраций носителей тока в собственном полупроводнике возможен, если известно положение уровня Ферми, которое можно получить из условия электронейтральности самого полупроводника:

$$N_c F_{1/2}(\eta) = N_v F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i),$$

что для невырожденного полупроводника может быть представлено в виде

$$N_c e^{\eta} = N_v e^{-\eta - \varepsilon_i},$$

или

$$\frac{N_c}{N_v} = e^{-2\eta - \varepsilon_i}.$$

После преобразования можно записать

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{N_c}{N_v}, \quad (4.18)$$

или после упрощения

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} - \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{m_n^*}{m_p^*} \right)^{3/2}.$$

Из полученного выражения следует, что если эффективные массы электронов и дырок в полупроводнике одинаковы, то уровень Ферми лежит посередине запрещенной зоны и не зависит от температуры. Однако при различии эффективных масс уровень Ферми находится посередине запрещенной зоны только при температуре 0 К, а затем с повышением температуры он смещается в сторону той зоны, в которой находятся носители с меньшей эффективной массой (рис. 4.9).

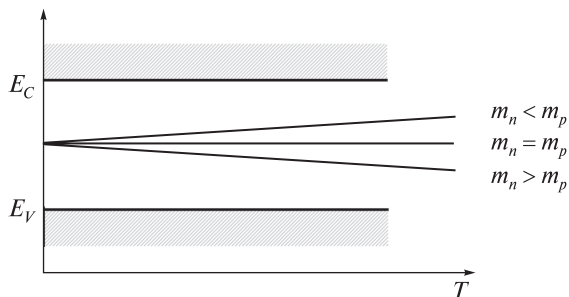


Рис. 4.9. Положение уровня Ферми в собственном полупроводнике в зависимости от соотношения эффективных масс электронов и дырок

Концентрацию носителей заряда в собственном полупроводнике можно определить и не зная положения уровня Ферми. Воспользовавшись снова условием электронейтральности полупроводника, можно записать

$$n_i = n = p.$$

Здесь индекс «*i*» указывает на собственные носители:

$$n_i = \sqrt{np} = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_c - E_v}{2kT}}. \quad (4.19)$$

Учитывая явный вид выражений для эффективных плотностей состояний  $N_c$  и  $N_v$ , выражение (4.19) можно переписать в следующем виде:

$$n_i = \frac{1}{4} \left( \frac{2k}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/2} T^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_v}{2kT}}. \quad (4.20)$$

Видно, что концентрация носителей в невырожденном полупроводнике не зависит от положения уровня Ферми. При повышении температуры концентрация носителей увеличивается по экспоненциальному закону.

Выражение (4.20) может быть использовано для экспериментального определения ширины запрещенной зоны. Действительно, логарифмируя выражение (4.20), получим

$$\ln(n_i) = A - \frac{3}{2} \ln\left(\frac{1}{kT}\right) - \frac{E_c - E_v}{2k} \frac{1}{T}.$$

При достаточно больших температурах логарифмическим слагаемым в правой части можно пренебречь. Тогда, построив графически зависимость логарифма концентрации носителей от обратной темпера-

туры, по углу наклона такой прямой можно легко определить ширину запрещенной зоны. Сама концентрация носителей может быть найдена при измерении постоянной Холла полупроводника.

Рассмотрев зависимость концентрации носителей от температуры в собственных полупроводниках, обратимся к анализу температурной зависимости подвижности носителей, которая также входит в выражение для электропроводности.

В собственном полупроводнике, лишенном дефектов структуры и примесных атомов, основным механизмом рассеяния носителей является рассеяние на фононах. Для случая невырожденного полупроводника

$$\mu_n = \frac{e\tau}{m_n^*} = \frac{e\langle\lambda\rangle}{m_n^*v},$$

$$\mu_p = \frac{e\tau}{m_p^*} = \frac{e\langle\lambda\rangle}{m_p^*v},$$

где  $\tau$  – время релаксации;  $\langle\lambda\rangle$  – длина свободного пробега.

Длина свободного пробега определяется расстоянием, проходимым носителем (электроном или дыркой) между двумя последовательными взаимодействиями с фононами, поэтому ее величина обратно пропорциональна концентрации фононов, которая, в свою очередь, зависит от температуры:

$$\langle\lambda\rangle \sim \frac{1}{\langle n_{ph} \rangle} \sim \frac{1}{T}.$$

Для невырожденного полупроводника, описываемого классической статистикой Больцмана, скорость движения носителей также зависит от температур:

$$\frac{m^* v^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

$$v \sim T^{1/2}.$$

Температурная зависимость подвижности носителей в случае невырожденного полупроводника

$$\mu \sim \frac{T^{-1}}{T^{1/2}} \sim \frac{1}{T^{3/2}}.$$

Полученное выражение показывает, что для невырожденного собственного полупроводника подвижность носителей уменьшается с температурой.

Для случая вырожденного полупроводника скорость движения носителей не зависит от температуры. Так как принимать участие в процессе переноса могут только те электроны, которые находятся вблизи уровня Ферми, то их скорость определяется скоростью Ферми. Единственной величиной, которая зависит от температуры, является длина свободного пробега. Исходя из этого, получаем

$$\mu \sim \frac{1}{T}.$$

Сопоставляя результаты анализа температурной зависимости концентрации носителей и их подвижности, можно утверждать, что электропроводность собственного полупроводника увеличивается с температурой, а его удельное сопротивление уменьшается.

## **4.9. Проводимость примесных полупроводников**

В собственном полупроводнике энергии теплового движения недостаточно для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Действительно, ширина запрещенной зоны у полупроводников составляет от 1 эВ и выше, а энергия теплового движения при комнатной температуре (300 К) — около 0,025 эВ. В связи с этим для практических целей полупроводники легируют дополнительными примесными атомами, чтобы изменять концентрации носителей заряда.

При введении донорных примесей в запрещенной зоне полупроводника появляются дополнительные уровни около дна зоны проводимости, а при введении акцепторных примесей — около потолка валентной зоны. Энергии ионизации примесей намного меньше ширины запрещенной зоны, поэтому носители могут быть легко переброшены из примесных уровней в зону проводимости или валентную зону (рис. 4.10).

Для донорного полупроводника на примесных уровнях, располагающихся вблизи дна зоны проводимости, находятся дополнительные электроны, которые переходят впоследствии в зону проводимости. Поэтому концентрация электронов в зоне проводимости будет больше, чем концентрация дырок в валентной зоне. В данном случае электроны являются основными носителями заряда, а сам примесный полупроводник называется электронным (или донорным). Условие электронейтральности для такого полупроводника нарушается, и соотношение между концентрациями электронов и дырок будет выглядеть как  $n > p$ .



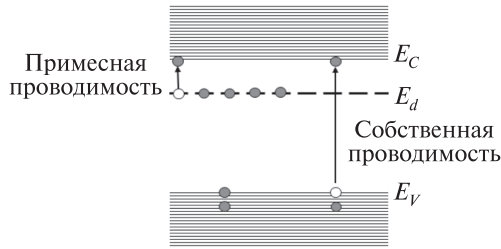


Рис. 4.10. Примесная и собственная проводимость полупроводника

Для полупроводника, легированного акцепторными примесями, вблизи потолка валентной зоны располагаются пустые уровни, на которые могут легко переходить электроны из валентной зоны. В этом случае в самой валентной зоне будет увеличиваться концентрация дырок, превышая концентрацию электронов в зоне проводимости. Здесь дырки будут основными носителями заряда, а сам полупроводник будет называться дырочным. Соотношение между концентрациями электронов и дырок будет иметь вид  $n < p$ .

При повышении температуры происходит полное истощение примесного уровня, и дальнейший рост температуры будет приводить к собственной проводимости, когда энергии теплового движения будет достаточно для преодоления запрещенной зоны.

Пока собственной проводимостью примесного полупроводника можно пренебречь, удельная проводимость для донорного полупроводника

$$\sigma_n = en\mu_n,$$

для акцепторного полупроводника

$$\sigma_p = ep\mu_p.$$

Рассмотрим зависимость концентрации носителей примесного полупроводника от температуры. Все рассуждения будем вести для донорного полупроводника.

Если собственной проводимостью можно пренебречь, то положение уровня Ферми можно определить по аналогии с выражением (4.18) как

$$E_F = \frac{E_c + E_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{gN_d}{N_c},$$

где  $E_d$  – энергия ионизации примесного уровня;  $g$  – фактор спинового вырождения для примесного уровня ( $g = 2$ );  $N_d$  – эффективная плотность состояний на примесных уровнях.

При температуре абсолютного нуля уровень Ферми примесного полупроводника лежит посередине между дном зоны проводимости и энергией примесного уровня. В данном случае можно заметить аналогию между примесным и собственным полупроводником, когда запрещенная зона граничит не с потолком валентной зоны, а с примесным уровнем. Здесь также уровень Ферми зависит от температуры. В области низких температур, когда собственной проводимостью можно пренебречь, с повышением температуры уровень Ферми приближается к зоне проводимости, а затем, по мере истощения примеси, опускается в запрещенную зону. Дальнейший рост температуры способствует увеличению эффективной плотности состояний  $N_c$ , что приводит к опусканию уровня Ферми.

Концентрация электронов в зоне проводимости увеличивается по экспоненциальному закону (для невырожденного полупроводника):

$$n = N_c e^n = N_c e^{\left( \frac{E_c + E_d}{2kT} - \frac{1}{2} \ln \frac{g N_c}{N_d} \right)} = \sqrt{\frac{N_c N_d}{g}} e^{-\frac{E_c + E_d}{2kT}}.$$

Постепенно все электроны с примесных уровней переходят в зону проводимости, и когда их концентрация сравнивается с концентрацией электронов на примесных уровнях, наступает истощение примеси. Условие истощения записывается в виде

$$n = N_d.$$

Полная ионизация примеси наступает, когда уровень Ферми опускается ниже энергии ионизации на величину более чем  $kT$ . Дальнейшее повышение температуры приведет к увеличению концентрации электронов в зоне проводимости за счет межзонных переходов (собственной проводимости).

### Примеры решения задач

**Задача 4.1.** В полупроводнике, в котором все донорные и акцепторные атомы ионизированы, найдите концентрации электронов  $n_0$  и дырок  $p_0$ , выразив их через концентрации донорных и акцепторных примесей  $N_d$  и  $N_a$  и через концентрацию собственных носителей  $n_i$ .

**Решение.** В кристалле, который является электрически нейтральным, полная сумма зарядов всех носителей и примесных ионов должна быть равна нулю. Если на единицу объема приходится  $N_d$  донорных атомов, из которых  $n_d$  не отдали свои электроны (следовательно, являются нейтральными), то оставшиеся  $N_d - n_d$  доноров будут ионизированы (положительно заряжены).

Соответственно, на единицу объема приходится  $N_d - p_a$  отрицательно заряженных ионизированных акцепторов.

Условие электронейтральности можно записать в следующем виде:

$$e(p_0 - n_0 + N_d - n_d - N_a + p_a) = 0. \quad (4.21)$$

Если же все доноры и акцепторы ионизированы, тогда  $n_d = p_a = 0$  и равенство (4.21) может быть переписано в виде

$$p_0 - n_0 + N_d - N_a = 0. \quad (4.22)$$

Из условия электронейтральности для собственного полупроводника можно получить

$$p_0 = \frac{n_i^2}{n_0}. \quad (4.23)$$

где величина  $n_i$  определяется выражением (4.20). Подставляя (4.23) в (4.22), находим

$$n_0 = \frac{1}{2}(N_d - N_a) + \sqrt{\frac{1}{4}(N_d - N_a)^2 + n_i^2}.$$

В полученном решении квадратного уравнения знак корня можно взять положительным, так как концентрация  $n_0$  должна уменьшаться до  $+n_i$ , если  $N_d = N_a = 0$ .

Вместо  $n_0$  можно поставить  $n_i^2/p_0$  и получить величину  $p_0$ :

$$p_0 = -\frac{1}{2}(N_d - N_a) + \sqrt{\frac{1}{4}(N_d - N_a)^2 + n_i^2}.$$

Если рассматривается заполнение уровней зоны проводимости и валентной зоны носителями тока, то чистые кристаллы, в которых  $N_d = N_a = 0$ , и скомпенсированные кристаллы, в которых  $N_d = N_a \neq 0$ , совершенно тождественны, в обоих случаях  $n_0 = p_0 = n_i$ . Для сильнолегированных кристаллов  $n$ -типа  $N_d - N_a \gg n_i$  можно получить

$$n_0 \approx N_d - N_a,$$

$$p_0 \approx n_i^2 / (N_d - N_a).$$

А для сильнолегированных полупроводников  $p$ -типа  $N_a - N_d \gg n_i$

$$p_0 \approx N_a - N_d,$$

$$n_0 \approx n_i^2 / (N_a - N_d).$$

**Задача 4.2.** Вычислите концентрацию примесей в образце из легированного кремния  $p$ -типа с длиной  $l = 5$  мм, шириной  $d = 2$  мм и толщиной  $h = 1$  мм, если электрическое сопротивление проводника  $R = 100$  Ом. Подвижность неосновных носителей (электронов)  $\mu_e = 0,12$  м<sup>2</sup>/(В · с), подвижность основных носителей (дырок)  $\mu_p = 0,025$  м<sup>2</sup>/(В · с), концентрация собственных носителей  $n_0 = 2,5 \cdot 10^{16}$  м<sup>-3</sup>. Определите отношение дырочной и электронной проводимостей.

**Решение.** Электропроводность полупроводника с двумя типами носителей может быть записана как

$$\sigma = e(n_e\mu_e + n_p\mu_p),$$

где  $n_e$  и  $n_p$  — концентрация электронов и дырок соответственно.

Удельное сопротивление, которое является обратной величиной к удельной проводимости, легко рассчитывается из полного сопротивления проводника и его геометрических размеров:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{Rhd}{l},$$

$$\frac{1}{e(n_e\mu_e + n_p\mu_p)} = \frac{Rhd}{l}.$$

В полученном выражении только концентрации носителей являются неизвестными параметрами. Для составления еще одного уравнения, связывающего эти величины, воспользуемся законом действующих масс:

$$n_e n_p = n_0^2.$$

Решая совместно два последних уравнения, можно получить

$$n_p = 6,24 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}, \quad n_e = 10^{11} \text{ м}^{-3}.$$

Предполагая, что все акцепторные примеси являются ионизированными, можно записать

$$n_p = n_e + N_a,$$

откуда можно получить концентрацию примесей  $N_a$ :

$$N_a = 6,24 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}.$$

Далее запишем выражения для проводимостей, обусловленных основными и неосновными типами носителей, и найдем их отношение:

$$\sigma_p = en_p\mu_p, \quad \sigma_e = en_e\mu_e,$$

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_n} = \frac{6,24 \cdot 10^{21} \cdot 0,025}{10^{11} \cdot 0,12} = 1,3 \cdot 10^{10}.$$

## Задачи для самостоятельного решения

1. Постройте одномерную функцию Блоха для свободного электрона, движущегося в кристаллической решетке с параметром  $a$ . Используйте для этого одну из тригонометрических функций.

2. Дисперсионное соотношение для электронов в зоне проводимости выражается как  $E_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , а для дырок в валентной зоне – как

$E_p(k) = \frac{0,8\hbar^2 k^2}{2m}$ . Рассчитайте положение уровня Ферми при температуре 1000 К, если энергия дна зоны проводимости составляет 3 эВ, а полтора валентной зоны – 5 эВ.

3. Оцените минимальную дебройлевскую длину волны свободных электронов в металле при  $T = 0$  К, полагая, что металл содержит по одному свободному электрону на атом, а его решетка является простой кубической с периодом  $a$ .

4. При измерении эффекта Холла пластинку из полупроводника  $p$ -типа ширины  $h = 10$  мм и длины  $l = 50$  мм поместили в магнитное поле с индукцией  $B = 5,0$  кГс. К концам пластинки приложили разность потенциалов  $U = 10$  В. При этом холловская разность потенциалов  $U_H = 50$  мВ и удельное сопротивление  $\rho = 2,5$  Ом · см. Найдите концентрацию дырок и их подвижность.

5. Кремниевый  $p$ - $n$ -переход имеет на  $n$ -стороне избыточную концентрацию доноров  $N_d = 2 \cdot 10^{21}$  м<sup>-3</sup> с энергией активации примеси  $E_d = 0,05$  эВ. На  $p$ -стороне имеется избыточная концентрация акцепторов  $N_a = 2 \cdot 10^{23}$  м<sup>-3</sup> с энергией активации примеси  $E_a = 0,045$  эВ. Вычислите положение химического потенциала на каждой стороне и высоту потенциального барьера при температуре  $T = 300$  К. Ширина запрещенной зоны равна 1,12 эВ, эффективная масса электрона –  $1,08m_e$ , эффективная масса дырок –  $0,37m_e$ .

6. Электронная подвижность в полупроводнике InSb  $\mu_e = 6,7$  м<sup>2</sup>/(В · с) при температуре  $T = 300$  К, подвижность дырок  $\mu_p = 0,1\mu_p$ . Ширина запрещенной зоны полупроводника равна 0,17 эВ. Чему равна собственная удельная проводимость  $\sigma$  полупроводника? Эффективная масса электрона –  $0,015m_e$ , эффективная масса дырок –  $0,18m_e$ .

## Контрольные вопросы

1. Запишите уравнение Шредингера для кристалла.
2. В чем состоит суть адиабатического приближения?
3. Сформулируйте теорему Блоха.

4. Как происходит построение зон Бриллюэна?
5. Опишите характер движения электрона, волновой вектор которого соответствует границе первой зоны Бриллюэна.
6. Чему равна групповая скорость электрона, волновой вектор которого соответствует первой границе первой зоны Бриллюэна?
7. Поясните причину возникновения запрещенных зон в энергетическом спектре электронов.
8. Какой вид имеет энергетический спектр для свободных и сильно связанных электронов?
9. Какой смысл введения эффективной массы частицы?
10. Как определяется эффективная масса электрона?
11. Может ли эффективная масса электрона быть отрицательной?
12. Опишите различие между проводниками, полупроводниками и диэлектриками с точки зрения структуры их зонного спектра.
13. Какие полупроводники называются собственными?
14. Как соотносятся между собой концентрации электронов и дырок в собственном полупроводнике?
15. Как зависит концентрация носителей от температуры в собственном полупроводнике в случае его полного вырождения и в случае полного невырождения?
16. Где располагается уровень Ферми в собственном полупроводнике при температуре абсолютного нуля?
17. Как зависит от температуры удельная проводимость собственного полупроводника?
18. Какие полупроводники называются примесными?
19. В чем состоит отличие донорного полупроводника от акцепторного?
20. Где располагается уровень Ферми в донорном полупроводнике при температуре абсолютного нуля?

## Глава 5

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

#### 5.1. Природа магнетизма в твердых телах

Любой кристалл, внесенный во внешнее магнитное поле, тем или иным образом реагирует на это внешнее поле. Внутри кристалла поле может либо ослабевать, либо усиливаться. При рассмотрении поведения любых твердых тел во внешнем магнитном поле к ним применяют термин «магнетики». Основная характеристика любого магнетика – намагниченность  $\vec{J}$ , которая определяется суммарным магнитным моментом, который возникает внутри некоторого объема  $V$ , отнесенного к величине этого объема:

$$\vec{J} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}_m.$$

Для большинства магнетиков намагниченность пропорциональна величине того поля  $\vec{H}$ , которым она обусловлена:

$$\vec{J} = \chi \vec{H},$$

где  $\chi$  – коэффициент пропорциональности, называемый магнитной восприимчивостью. Он связан с величиной магнитной проницаемости вещества  $\mu$  следующим соотношением:

$$\mu = \chi + 1.$$

Если при внесении вещества во внешнее магнитное поле оно намагничивается в противоположном направлении ( $\vec{J} \uparrow \downarrow \vec{H}$ ) и магнитная восприимчивость такого вещества отрицательна ( $\chi < 0$ ), то такое вещество называется диамагнетиком. Если же при внесении вещества

во внешнее магнитное поле оно намагничивается вдоль поля ( $\vec{J} \uparrow \uparrow \vec{H}$ ) и магнитная восприимчивость его положительна ( $\chi > 0$ ), то такое вещество называется парамагнетиком. Для диа- и парамагнетиков величина  $\chi$  слабо отличается от нуля, что указывает на их слабую намагниченность во внешних полях.

Существует класс веществ, которые обладают спонтанной намагниченностью, т. е. отличной от нуля, даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Намагниченность таких веществ сильно зависит от прикладываемого внешнего магнитного поля, причем эта зависимость, как правило, носит нелинейный характер. К таким веществам относятся ферромагнетики, антиферромагнетики и ферримагнетики.

Магнитные моменты, которые определяют величину намагниченности вещества, связаны с теми частицами, из которых состоят атомы — электронами, протонами и нейтронами. Однако магнетизм, обусловленный ядерными частицами, на несколько порядков меньше магнетизма, связанного с электронами. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать исключительно влияние электронов на магнитные свойства вещества.

Каждый электрон в атоме обладает магнитным моментом  $\vec{p}_m$ , который складывается из орбитального момента  $\vec{p}_m^L$  и спинового момента  $\vec{p}_m^S$ :

$$\vec{p}_m = \vec{p}_m^L + \vec{p}_m^S.$$

Орбитальный и спиновый магнитные моменты связаны с орбитальным  $\vec{M}^L$  и спиновым  $\vec{M}^S$  механическими моментами импульса электрона соответственно, между которыми существует простая связь:

$$\vec{p}_m^L = -\frac{e}{2m_e} \vec{M}^L,$$

$$\vec{p}_m^S = -\frac{e}{m_e} \vec{M}^S.$$

При анализе поведения электрона во внешнем магнитном поле наиболее важной величиной является проекция его магнитного момента на направление поля  $p_{mz}$ . Исходя из правила квантования, проекция магнитного момента электрона может быть представлена в следующем виде:

$$p_{mz}^L = -\mu_B m_L, \quad (m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L)$$

для орбитального магнитного момента ( $L$  — орбитальное квантовое число),

$$p_{mz}^S = -2\mu_B m_S, \quad (m_S = \pm 1/2)$$

для спинового магнитного момента.



Величина  $\mu_B$  называется магнетоном Бора и представляет собой квант магнитного момента, т. е. минимальный магнитный момент электрона. Магнетон Бора в системе СИ выражается через физические константы следующим образом:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

и равен  $9,27 \cdot 10^{-24}$  Дж/Тл (или  $A \cdot m^2$ ).

Результирующий механический момент электрона определяется векторной суммой механического орбитального и спинового момента. Результирующему механическому моменту соответствует результирующий магнитный момент  $\vec{p}_m^j$ , проекция которого на ось  $z$  (ось, совпадающую с внешним магнитным полем) может быть записана как

$$p_{mz}^j = -gm_j\mu_B,$$

где  $g$  – фактор Ланде ( $g$ -фактор);  $m_j$  – магнитное квантовое число.

Для чисто спинового магнетизма фактор Ланде равен 2, для чисто орбитального – 1.

Если у атома заполнены электронные оболочки, то результирующий магнитный момент такого атома будет равен нулю. Если же атом обладает недостроенными внутренними оболочками или нечетным числом электронов на валентной оболочке, то у него будет отличный от нуля магнитный момент.

Для нахождения намагниченности и магнитной восприимчивости квантово-механической системы можно воспользоваться энергетическим подходом. Так, при температуре  $T = 0$  К намагниченность системы объемом  $V$  в однородном магнитном поле  $H$  определяется как

$$\vec{J} = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(H)}{\partial H}, \quad (5.1)$$

где  $E_0(H)$  – энергия основного состояния системы в присутствии поля  $H$ . Если же система находится в термодинамическом равновесии при температуре  $T$ , то намагниченность определяется как результат термодинамического усреднения намагниченностей, соответствующих каждому возбужденному состоянию с энергией  $E_n(H)$ :

$$\vec{J}(H, T) = \frac{\sum_n \vec{J}_n e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}},$$

где коэффициенты  $J_n$  рассчитываются по следующему соотношению:

$$J_n = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_n(H)}{\partial H}.$$

В более общем виде выражение для намагниченности (5.1) может быть переписано через свободную энергию системы  $F$ :

$$J = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H}.$$

А магнитная восприимчивость рассчитывается как

$$\chi = \frac{\partial J}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2}.$$

Общий подход расчета магнитной восприимчивости сводится к следующему. Так как атом находится во внешнем магнитном поле, то описывающий его гамильтониан претерпевает следующие изменения. Во-первых, в операторе для кинетической энергии  $\hat{T} = \sum_i p_i^2 / 2m$  необходимо заменить импульс свободного электрона на импульс электрона во внешнем поле (в системе СГС):

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A},$$

где  $\vec{A}$  – векторный потенциал, который в случае однородного магнитного поля может быть выбран в виде

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{H}.$$

Во-вторых, в гамильтониане должна быть учтена энергия взаимодействия спина каждого электрона с магнитным полем:

$$\Delta \hat{H} = g \mu_B H \hat{S}, \quad (5.2)$$

где  $\hat{S} = \sum_i s_i$  – оператор спина, представляющий собой сумму проекций спинов всех электронов на направление внешнего магнитного поля; магнетон Бора записывается как  $\mu_B = e\hbar/2mc$  (в системе СГС).

В результате преобразования импульса электрона оператор кинетической энергии примет вид

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \sum_i \left( \vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}(r_i) \right)^2 = \frac{1}{2m} \sum_i \left( \vec{p}_i - \frac{e}{2c} \vec{r}_i \times \vec{H} \right)^2.$$

Учитывая выражение для оператора суммарного орбитального момента электрона,

$$\hat{h}\hat{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i.$$

Оператор кинетической энергии может быть переписан в виде

$$\hat{T} = \hat{T}_0 + \mu_B \hat{L}H + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2).$$

Анализируя выражение для измененного оператора кинетической энергии, можно заметить, что в него добавляются слагаемые, связанные с внешним магнитным полем, которые совместно со спиновым взаимодействием (5.2) и определяют возмущенную часть гамильтониана:

$$\Delta\hat{H} = \mu_B (\hat{L} + g\hat{S})H + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i (x_i^2 + y_i^2). \quad (5.3)$$

Как правило, изменение энергии электронов даже при максимальных полях, получаемых в лабораториях, оказывается малым по сравнению с энергиями атомных возбуждений. Поэтому сдвиг энергетических уровней в поле можно рассчитывать с помощью обычной теории возмущений, т. е. энергия некоторого уровня  $E_n$  изменяется на некоторую малую величину  $E_n \rightarrow E_n + \Delta E$ , где добавка  $\Delta E$  рассчитывается как

$$\Delta E = \langle n | \Delta\hat{H} | n \rangle + \sum_{n \neq n'} \frac{|\langle n | \Delta\hat{H} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}}. \quad (5.4)$$

Подставляя (5.3) в (5.4), получаем

$$\begin{aligned} \Delta E = & \mu_B H \langle n | \hat{L} + g\hat{S} | n \rangle + \\ & + \sum_{n \neq n'} \frac{|\mu_B H \langle n | \hat{L} + g\hat{S} | n' \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle n | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | n \rangle. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Полученное выражение (5.5) лежит в основе теоретического описания магнитной восприимчивости отдельных атомов, ионов, молекул. Необходимо обратить внимание, что при расчете реальных систем член, линейный по  $H$ , почти всегда будет преобладающим.

## 5.2. Природа диамагнетизма

Обсуждая физическую природу диамагнетизма, можно использовать классическое представление, в рамках которого движущийся по орбите электрон представляется как круговой элементарный ток.

При включении внешнего магнитного поля на движущийся электрон начинает действовать сила Лоренца, в результате чего изменяется частота вращения электрона по орбите.

Рассмотрим простейший вариант, когда внешнее магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости орбиты электрона. С орбитальным движением электрона связан магнитный момент

$$\vec{p}_m = IS\vec{n} = -\frac{e}{T}S\vec{n} = -\frac{e\omega_0}{2\pi}S\vec{n},$$

где  $S$  – площадь орбиты электрона;  $\vec{n}$  – вектор нормали к плоскости орбиты;  $T$  и  $\omega_0$  – период и частота обращения электрона по орбите в отсутствие внешнего магнитного поля.

При наложении внешнего поля происходит изменение частоты обращения электрона, приводящее к изменению магнитного момента:

$$dp_m = -\frac{e}{2\pi}Sd\omega.$$

Так как сила Лоренца, направленная перпендикулярно скорости электрона, работы не совершает, то радиус его орбиты не изменится. Из механического рассмотрения движения электрона по орбите можно записать

$$m\omega^2 r = m\omega_0^2 r + ev_0 B,$$

где  $\omega$  – новая частота вращения электрона;  $v_0$  – линейная скорость движения электрона;  $B$  – индукция внешнего магнитного поля. После преобразований можно получить

$$m(\omega - \omega_0)(\omega + \omega_0)r = ev_0 B.$$

Считая, что угловая скорость электрона изменяется не сильно, полученное выражение можно переписать в виде

$$m(d\omega)2\omega_0 r = e\omega_0 r B.$$

Отсюда

$$d\omega = \frac{eB}{2m}.$$

Таким образом, изменение магнитного момента электрона

$$dp = -\frac{eS}{2\pi} \frac{eB}{2m} = -\frac{e^2 S}{4\pi m} B. \quad (5.6)$$

Рассмотренный здесь случай справедлив, когда плоскость орбиты движения электрона перпендикулярна направлению магнитного поля.

В общем же случае орбита электрона наклонена под некоторым углом к направлению внешнего поля. Так плоскость орбиты начинает вращаться вокруг оси, параллельной полю и проходящей через атомное ядро. Это так называемая Ларморова прецессия. Все отличие в формуле (5.6) будет заключаться в определении площади  $S$ , под которой теперь понимается площадь круга, образованного прецессирующим электроном вокруг оси.

Для случая сферически симметричного распределения электронного облака вокруг ядра среднее расстояние между электроном и ядром (радиус орбиты) может быть представлено в произвольной прямоугольной системе координат как  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ , причем средние значения координат будут равны друг другу:

$$x^2 = y^2 = z^2.$$

С учетом прецессии орбиты электрона радиус прецессирующей окружности может быть записан как

$$R^2 = x^2 + y^2$$

либо

$$R^2 = \frac{2}{3} r^2.$$

Подставляя это в выражение (5.6), получим

$$\Delta p = -\frac{e^2 B}{4\pi m} \pi R^2 = -\frac{e^2 B}{6m} r^2.$$

А для случая многоэлектронного атома, содержащего  $Z$  электронов,

$$\Delta p = -\frac{e^2 ZB}{6m} r^2.$$

Полученное выражение характеризует изменение магнитного момента одного атома при помещении его во внешнее магнитное поле. Если в единице объема кристалла содержится  $N$  атомов, то каждый из них вносит свой вклад в суммарную намагниченность:

$$\bar{J} = N \Delta \bar{p} = -\frac{NZe^2 r^2}{6m} \bar{B}.$$

Переходя от индукции магнитного поля  $B$  к напряженности поля  $H$  ( $B = \mu_0 H$ ), можно найти магнитную восприимчивость диамагнетика:

$$\chi = -\frac{N\mu_0 Ze^2 r^2}{6m}. \quad (5.7)$$

Из полученного выражения для диамагнитной восприимчивости вещества можно сделать вывод, что она не зависит от температуры, увеличивается с порядковым номером элемента и является сугубо отрицательной величиной. Последнее свойство указывает на то, что диамагнетики намагничиваются в направлении, противоположном внешнему магнитному полю. Если в полученном выражении подставить характерные численные значения всех постоянных, то получится, что  $\chi \approx 10^{-6} Z$ , т. е. диамагнетизм является слабым эффектом.

Так как диамагнетизм связан с орбитальным движением электронов вокруг ядра, то он присущ абсолютно всем атомам, т. е. всем веществам без исключения. Однако во многих случаях на слабый диамагнитный эффект накладывается парамагнитный или ферромагнитный эффект.

Все приведенные здесь рассуждения в высокой точности справедливы для диэлектриков, у которых все электроны жестко связаны с ядром и отсутствуют свободные электроны. В металлах, содержащих большое число свободных электронов, необходимо учитывать и связанный с ними магнетизм.

Магнитная восприимчивость диамагнетиков может быть рассчитана также исходя из квантово-механических соображений по соотношению (5.5). Здесь следует учесть, что диамагнитными свойствами обладают атомы с полностью заполненными электронными оболочками, для которых спин и орбитальный момент равны нулю в основном состоянии:

$$\hat{L}|0\rangle = \hat{S}|0\rangle = 0.$$

Следовательно, изменение энергии основного состояния такого атома под действием внешнего магнитного поля возникает только за счет третьего слагаемого в (5.5):

$$\Delta E = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle. \quad (5.8)$$

Учитывая сферическую симметрию заполненных электронных оболочек, можно использовать следующее соотношение между радиусом электронной оболочки  $r$  и декартовыми координатами:

$$\langle 0 | \sum x_i^2 | 0 \rangle = \langle 0 | \sum y_i^2 | 0 \rangle = \langle 0 | \sum z_i^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | \sum r_i^2 | 0 \rangle.$$

Тогда выражение (5.8) переписется в следующем виде:

$$\Delta E = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \langle 0 | \sum_i (r_i^2) | 0 \rangle.$$

Если при термодинамическом равновесии вероятность обнаружить атом в каком-либо состоянии, отличном от основного, пренебрежимо мала, то магнитная восприимчивость определяется следующим образом:

$$\chi = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial H^2} = \frac{e^2}{6mc^2} \langle 0 | \sum_i (r_i^2) | 0 \rangle.$$

Если использовать понятие среднего квадрата радиуса атома, определяемого как

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Z^2} \langle 0 | \sum_i (r_i^2) | 0 \rangle,$$

где  $Z$  – полное число электронов в атоме, то магнитная восприимчивость диамагнитного кристалла, содержащего  $N$  атомов, может быть записана следующим образом:

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{Ze^2 \langle r^2 \rangle}{6mc^2}. \quad (5.9)$$

Полученное выражение для диамагнитной восприимчивости полностью совпадает с классическим выражением (5.7) с той лишь разницей, что формула (5.9) записана в системе единиц СГС.

### 5.3. Природа парамагнетизма

К парамагнетикам относятся вещества, которые намагничиваются во внешнем магнитном поле по направлению поля. Атомы парамагнетиков обладают отличным от нуля магнитным моментом. Рассмотрим кристалл, содержащий  $N$  атомов в единице объема. В отсутствие внешнего магнитного поля вследствие теплового движения все магнитные моменты атомов разориентированы в пространстве и суммарный магнитный момент всего кристалла равен нулю. При включении внешнего магнитного поля магнитные моменты отдельных атомов пытаются повернуться вдоль направления поля, чему, однако, мешает их тепловое движение.

Энергия взаимодействия магнитного момента  $\vec{p}$  и внешнего магнитного поля индукции  $\vec{B}$  определяется следующим образом:

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{B} = -pB \cos \theta = -p\mu_0 H \cos \theta. \quad (5.10)$$

Отсюда видно, что выстраивание магнитных моментов вдоль поля является энергетически более выгодным по сравнению со всеми остальными возможными взаимными ориентациями момента и поля.

Ввиду аксиальной симметрии распределения магнитных моментов относительно направления поля только продольные компоненты  $p \cos \theta$  вносят вклад в намагниченность парамагнетика. Так как ориентация магнитных моментов постоянно меняется вследствие теплового движения атомов, найдем среднее значение величины  $\langle p \cos \theta \rangle$ . Для этого найдем вероятность  $dw$  того, что вектор  $\vec{p}$  направлен под углом  $\theta$  к направлению поля  $\vec{H}$ , а точнее, вероятность того, что вектор  $\vec{p}$  попадает в элементарный телесный угол  $d\Omega$ , образованный линейными углами  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ :

$$dw = Ae^{-\frac{U}{kT}} d\Omega = Ae^{-\frac{pB \cos \theta}{kT}} d\Omega.$$

Из геометрических соображений можно найти выражение для элементарного телесного угла:

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = 2\pi \sin \theta d\theta.$$

Тогда вероятность  $dw$  может быть записана в следующем виде:

$$dw = 2\pi A \sin \theta e^{-\frac{pB \cos \theta}{kT}} d\theta.$$

Используя полученную вероятность, можно найти среднее значение величины  $\langle p \cos \theta \rangle$ :

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{\int p \cos \theta dw}{\int dw} = \frac{\int_0^\pi A p \cos \theta \sin \theta e^{-\frac{pB \cos \theta}{kT}} d\theta}{\int_0^\pi A \sin \theta e^{-\frac{pB \cos \theta}{kT}} d\theta}. \quad (5.11)$$

Если ввести замены переменных:  $\alpha = \frac{pB}{kT}$  и  $x = \cos \theta$ , то выражение (5.11) может быть приведено к более простой форме:

$$\langle p \cos \theta \rangle = p \frac{\int_{-1}^{+1} x e^{\alpha x} dx}{\int_{-1}^{+1} e^{\alpha x} dx}.$$

После интегрирования получим

$$\langle p \cos \theta \rangle = p \left( \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha} \right) = p \left( \operatorname{cth} \alpha - \frac{1}{\alpha} \right).$$



Выражение, стоящее в скобках, представляет собой функцию Ланжевена:

$$L(\alpha) = \operatorname{cth}\alpha - \frac{1}{\alpha}. \quad (5.12)$$

Если рассматривать малые значения параметра  $\alpha$ , которым соответствуют высокие температуры и слабые магнитные поля, функция Ланжевена может быть разложена в ряд

$$L(\alpha) \approx \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots$$

Ограничиваясь линейным членом по параметру  $\alpha$ , среднее значение магнитного момента одного атома можно записать в виде

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{p\alpha}{3} = \frac{p^2 B}{3kT}.$$

Рассматривая кристалл, в котором содержится  $N$  атомов в единице объема, можно получить намагниченность во внешнем магнитном поле:

$$\vec{J} = \frac{Np^2}{3kT} \vec{B} = \frac{N\mu_0 p^2}{3kT} \vec{H}.$$

Отсюда парамагнитная восприимчивость вещества

$$\chi = \frac{N\mu_0 p^2}{3kT}. \quad (5.13)$$

Полученное выражение представляет собой закон Кюри, который устанавливает обратную пропорциональность парамагнитной восприимчивости и температуры. Из физических соображений понятно, что с повышением температуры увеличивается интенсивность теплового движения атомов, которое вносит большую разориентировку в магнитные моменты отдельных атомов, снижая тем самым намагниченность кристалла.

Если магнитное поле достаточно сильное, параметр  $\alpha$  — очень большой (функция Ланжевена (5.12) стремится к единице), намагниченность парамагнетика выходит на насыщение: все магнитные моменты выстроены вдоль поля.

Как и для случая диамагнетизма, приведенная здесь теория Ланжевена справедлива для диэлектриков, где отсутствуют свободные электроны, которые также должны вносить свой вклад в магнитные свойства кристаллов.

## 5.4. Магнетизм электронного газа

Ранее, при обсуждении диа- и парамагнитных свойств кристаллов, не учитывалось наличие свободных электронов, которые не связаны с атомами. Поэтому полученные значения магнитной восприимчивости справедливы для диэлектрических кристаллов. Если в диэлектрическом кристалле решетка построена из атомов, не имеющих недостроенных электронных оболочек, то такой кристалл проявляет диамагнитные свойства. Если в решетке содержатся атомы с недостроенными оболочками, то кристалл проявляет парамагнитные свойства.

В металлах в магнитные свойства вносит свой вклад также и газ свободных электронов. Намагниченность электронного газа в слабых магнитных полях складывается из двух независимых частей: из парамагнитной намагниченности, связанной с собственным (спиновым) магнитным моментом электронов – парамагнетизма Паули; и из диамагнитной намагниченности, обусловленной квантованием орбитального движения электронов в магнитном поле – диамагнетизма Ландау.

Рассмотрим парамагнетизм свободных электронов. Классическое описание парамагнетизма, которое было использовано для объяснения магнетизма парамагнитных атомов, не может удовлетворительно описать намагниченность свободных электронов. Действительно, учитывая, что каждый электрон обладает магнитным моментом  $\vec{p}_e$ , равным  $\mu_B$ , можно было бы ожидать, что парамагнитная восприимчивость электронного газа будет также определяться выражением (5.13). Однако экспериментальные факты показывают, что магнитная восприимчивость электронного газа не должна зависеть от температуры, а ее величина составляет лишь 0,01 от значения, предсказываемого этим выражением.

В. Паули показал, что правильные результаты дает теория, учитывающая статистику Ферми – Дирака для электронов. Будем рассматривать вырожденный электронный газ, что вполне справедливо при невысоких температурах. Электроны занимают все энергетические уровни вплоть до энергии Ферми  $\epsilon_F$ , причем на каждом уровне содержится по два электрона с противоположно направленными спинами. При включении внешнего магнитного поля окажется, что половина всех электронов имеет спин, направленный вдоль поля, и половина всех электронов – в противоположном направлении. Пусть  $N_+(E)$  – число электронов со спином, направленным вдоль поля,  $N_-(E)$  – число электронов с противоположным спином, между которыми выполняется равенство

$$N_+(E) = N_-(E) = \frac{1}{2} N(E),$$

где  $N(E)$  – полное число электронов в системе.

Магнитный момент во внешнем магнитном поле обладает дополнительной энергией, определяемой выражением (5.10). Иными словами, энергия электронов со спином вдоль поля будет уменьшаться, что равносильно опусканию энергетических уровней на величину  $p_e B$ , а энергия электронов с противоположным спином будет увеличиваться, их энергетические уровни будут повышаться на соответствующую величину. Может возникнуть ситуация, когда в системе электронов появляются наполовину заполненные уровни, что является энергетически невыгодным. Тогда с целью минимизации энергии часть электронов перейдут из состояния с противоположно направленным полю спином в состояние с сонаправленным полю спином (рис. 5.1).

Определим число электронов со спином, направленным вдоль поля:

$$N_+(E) = \frac{1}{2} \int_{-p_e B}^{\varepsilon_F} f(\varepsilon) D(\varepsilon + p_e B) d\varepsilon = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f(\varepsilon) D(\varepsilon + p_e B) d\varepsilon,$$

где функция  $D(E)$  – плотность энергетических состояний электронов. Пределы интегрирования заменены ввиду рассмотрения слабых магнитных полей, которые дают малую добавку по энергии электронов.

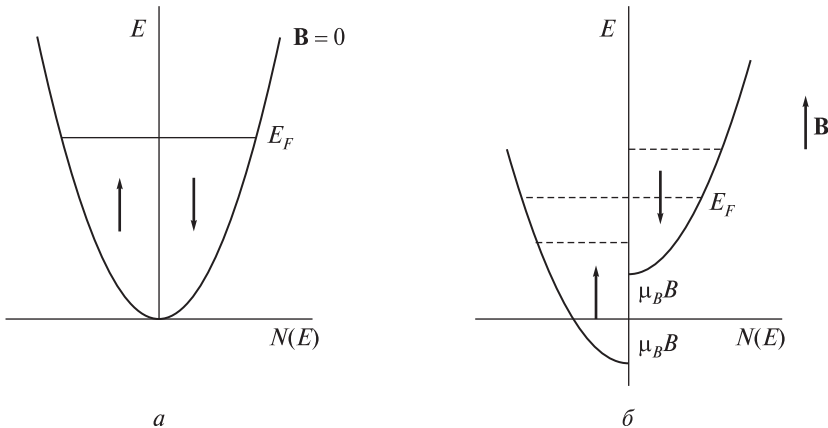


Рис. 5.1. Схематическое изображение заполнения электронами энергетических состояний с различным направлением спина в отсутствие (а) и при наличии (б) внешнего магнитного поля

Учитывая это обстоятельство, функцию  $D(\varepsilon + p_e B)$  можно разложить в ряд по малому параметру:

$$D(\varepsilon + p_e B) \approx D(\varepsilon) + p_e B \frac{\partial D}{\partial \varepsilon}.$$

Тогда число электронов  $N_+(E)$  может быть записано в виде

$$N_+(E) = \frac{1}{2} \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{1}{2} p_e B \int_0^\infty f(\varepsilon) \frac{\partial D}{\partial \varepsilon} d\varepsilon.$$

Аналогично можно получить выражение для числа электронов  $N_-(E)$ :

$$N_-(E) = \frac{1}{2} \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{1}{2} p_e B \int_0^\infty f(\varepsilon) \frac{\partial D}{\partial \varepsilon} d\varepsilon.$$

Намагниченность электронного газа будет определяться магнитным моментом тех электронов, которые перешли из одного состояния в другое, т. е. разностью количества электронов, находящихся в разных состояниях:

$$\vec{J} = \vec{p}_e (N_- - N_+).$$

После подстановки можно получить

$$J = p_e^2 B \int_0^\infty f(\varepsilon) \left( -\frac{\partial D}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon.$$

Интегрирование полученного выражения можно провести по частям, если ввести обозначения:

$$u = f(\varepsilon), \quad du = (df/d\varepsilon) d\varepsilon, \quad dv = (dD/d\varepsilon) d\varepsilon, \quad v = D(\varepsilon).$$

Тогда можно получить

$$J = p_e^2 B \left( f(\varepsilon) D(\varepsilon) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty D(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \right) = p_e^2 B \int_0^\infty D(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (5.14)$$

Рассматривая сильно вырожденный электронный газ, когда тепловым размытием функции  $f(\varepsilon)$  можно пренебречь, производную в выражении (5.14) можно заменить через  $\delta$ -функцию и провести интегрирование:

$$-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = \delta(\varepsilon - \varepsilon_F),$$

$$J = p_e^2 B \int_0^\infty D(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon_F) d\varepsilon = p_e^2 B D(\varepsilon_F).$$

Записав плотность электронных состояний в точке, соответствующей энергии Ферми, через температуру Ферми, можно получить парамагнитную намагниченность электронного газа:

$$D(\varepsilon_F) = \frac{3N}{2kT_F},$$

$$J = \frac{3}{2} \frac{p_e^2 N}{kT_F} B.$$

Отсюда можно найти парамагнитную восприимчивость электронного газа Паули:

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{p_e^2 N \mu_0}{kT_F}.$$

Помимо обсуждаемого здесь парамагнетизма, газ свободных электронов обладает также и диамагнетизмом. При помещении металла в магнитное поле изменяется движение электронов: они начинают двигаться по спиральным траекториям. При этом электроны создают добавочное магнитное поле, противоположное внешнему. Другими словами, изменение орбитального движения электронов под влиянием магнитного поля приводит к диамагнитному эффекту. Этот эффект имеет квантовую природу и отсутствует при классическом описании.

Ландау показал, что диамагнитная восприимчивость электронного газа составляет 1/3 от его парамагнитной восприимчивости и является, естественно, отрицательной. Поэтому результирующая магнитная восприимчивость электронного газа в металлах

$$\chi = \frac{p_e^2 N \mu_0}{kT_F}.$$

## 5.5. Ферромагнетизм

Существует класс кристаллов, которые обладают отличной от нуля намагниченностью (спонтанной намагниченностью) даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Такие кристаллы относятся к магнитоупорядоченным системам, к которым принадлежат ферромагнетики, ферримагнетики, антиферромагнетики, гелимагнетики.

Ферромагнетики – это твердые тела, у которых при температуре ниже критической (температура Кюри) магнитные моменты атомов

ориентируются параллельно друг другу, вследствие чего возникают области с большими магнитными моментами (домены). К числу ферромагнитных кристаллов относятся такие элементы, как Fe, Co, Ni, у которых имеются недостроенные  $3d$ -электронные оболочки, а также некоторые редкоземельные элементы с недостроенными  $4f$ -электронными оболочками. Некоторые соединения нескольких элементов также обладают ферромагнетизмом.

Кристаллы антиферромагнетиков можно представить как совокупность двух или нескольких ферромагнитных подрешеток, вставленных одна в другую так, что их результирующий магнитный момент равен нулю при температуре ниже критической (температура Нееля). В отсутствие внешнего магнитного поля суммарный магнитный момент ферромагнитных подрешеток равен нулю, однако при включении внешнего поля в них появляется отличная от нуля намагниченность. К антиферромагнитным кристаллам относятся NiO, FeO, MnO, MnF<sub>2</sub> и др.

Ферримагнетики состоят из нескольких неэквивалентных магнитных подрешеток, магнитные моменты которых полностью не компенсируются. Как правило, ферримагнетики представлены комплексными солями переходных металлов, например MnO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.

К гелимагнетикам относятся магнитоупорядоченные металлы со спиральными структурами, у которых расположение спинов характеризуется винтовой симметрией. Сюда относят такие соединения, как MnO<sub>2</sub>, MnAu<sub>2</sub> и др.

Магнитные моменты атомов в магнитоупорядоченных структурах имеют в основном спиновую природу, которая при невысоких температурах обусловлена пространственной корреляцией магнитных моментов. Это называется обменным взаимодействием, которое отражает зависимость энергии системы от пространственной симметрии волновой функции и, следовательно, суммарного спина всей системы. В качестве примера взаимосвязи энергии взаимодействия и суммарного спина можно указать на взаимодействие атомов в молекуле водорода, когда атомы с параллельной ориентацией спинов отталкиваются, а с противоположным направлением притягиваются. От ориентации спинов зависит также непосредственное взаимодействие магнитных моментов электронов, которое называется спин-спиновым взаимодействием.

Рассмотрим более подробно намагниченность ферромагнетиков. Первой теорией, которая пыталась описать наличие спонтанной намагниченности в ферромагнетиках, была теория Вейсса, предполагавшая, что в ферромагнетике существует некоторое внутреннее молекулярное

поле  $\vec{B}_i$  (природа этого поля не обсуждалась), пропорциональное намагниченности:

$$\vec{B}_i = \lambda \mu_0 \vec{J},$$

где  $\lambda$  – постоянная молекулярного поля.

При внесении ферромагнетика во внешнее магнитное поле  $\vec{B}_{ex}$  внутри возникает некоторое эффективное поле  $\vec{B}_{eff}$ , определяемое суммой внешнего поля и молекулярного поля Вейсса:

$$\vec{B}_{eff} = \lambda \mu_0 \vec{J} + \vec{B}_{ex}.$$

Тогда можно использовать результат, полученный для намагниченности парамагнетика, но в этом эффективном поле:

$$\vec{J} = \frac{Np^2 \vec{B}_{eff}}{3kT} = \frac{Np^2}{3kT} (\vec{B}_{ex} + \lambda \mu_0 \vec{J}).$$

Отсюда можно получить связь между намагниченностью ферромагнетика и внешним магнитным полем:

$$\vec{J} = \frac{Np^2}{3kT - Np^2 \lambda \mu_0} \vec{B}_{ex},$$

$$\vec{J} = \frac{Np^2 \mu_0}{3k \left( T - \frac{Np^2 \lambda \mu_0}{3k} \right)} \vec{H}_{ex}.$$

Из данного выражения можно легко найти магнитную восприимчивость для ферромагнетика:

$$\chi = \frac{Np^2 \mu_0}{3k \left( T - \frac{Np^2 \lambda \mu_0}{3k} \right)}.$$

Второе слагаемое, стоящее в скобках, представляет собой критическую температуру для ферромагнетика – температуру Кюри  $T_c$ , а само выражение является законом Кюри – Вейсса:

$$\chi = \frac{Np^2 \mu_0}{3k(T - T_c)}. \quad (5.15)$$

Отсюда видно, что в отличие от диа- и парамагнетиков магнитная восприимчивость ферромагнетиков зависит от температуры. Выражение (5.15) имеет физический смысл при температурах  $T < T_c$ , именно в этом температурном интервале кристалл можно рассматривать как ферромагнетик. Если температура превышает температуру Кюри  $T_c$ , то ферро-

магнетик превращается в парамагнетик. Тепловое движение разрушает магнитоупорядоченную систему магнитных моментов. Это явление представляет собой пример фазового перехода второго рода, протекающего без затраты или поглощения энергии. Характерные критические температуры Кюри для некоторых ферромагнетиков приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

**Критические температуры Кюри ферромагнетиков**

Вещество	$T_C$ , К	Вещество	$T_C$ , К	Вещество	$T_C$ , К
Fe	1043	Dy	85	MnOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	573
Co	1388	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	386	CoOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	793
Ni	627	MnAs	318	NiOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	858
Gd	292	MnSb	587	CuOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	728

Представленная феноменологическая теория Кюри – Вейсса не позволяет объяснить происхождение ферромагнитного состояния в кристаллах. Для объяснения магнитоупорядоченного состояния используется представление о взаимодействии магнитных моментов электронов. Существует два основных типа таких взаимодействий: диполь-дипольное взаимодействие между двумя магнитными моментами и обменное взаимодействие. Диполь-дипольное взаимодействие обусловлено магнитными полями, которые создаются магнитными моментами, окружающими данный атом. Этот тип взаимодействия всегда существует в веществах, в которых присутствуют атомы или ионы с отличными от нуля магнитными моментами (орбитальными или спиновыми). Из оценок, показывающих, что энергия диполь-дипольного взаимодействия составляет около  $10^{-4}$  эВ, понятно, что такой тип взаимодействия может привести к упорядочению системы только при очень низких температурах (около 1 К). Однако экспериментально упорядоченное ферромагнитное состояние наблюдается и при достаточно высоких температурах. Именно второй тип взаимодействия между магнитными моментами – обменное взаимодействие – приводит к магнитному упорядочению системы.

С квантово-механической точки зрения описание ферромагнетизма осуществляется путем введения гамильтониана Гейзенберга следующего вида:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j - g\mu_B B \sum_i \hat{S}_i^z,$$

где  $J_{ij}$  – обменный интеграл между атомами в узлах  $i$  и  $j$ ;  $\hat{S}_i$  и  $\hat{S}_i^z$  – операторы полного спина и его  $z$ -компоненты.



Основным в теории магнетизма является вопрос о том, каким образом намагниченность ферромагнетика может измениться от нулевого значения (в отсутствие внешнего магнитного поля) до значения, соответствующего насыщению в слабом магнитном поле. Чтобы дать ответ на этот вопрос, необходимо учитывать сильное взаимодействие между атомами кристалла.

Ферромагнитный кристалл разбивается на множество областей, называемых доменами — областями самопроизвольной намагниченности, каждая из которых намагничена до насыщения, т. е. внутри каждого домена все магнитные моменты располагаются параллельно. Намагниченность тела в целом представляет собой векторную сумму намагниченностей отдельных доменов, вклад каждого из которых пропорционален его объему. Следовательно, результирующая намагниченность тела может принимать различные значения от нуля до максимального значения, когда тело в целом можно считать одним доменом, в котором все атомные магнитные моменты ориентированы в одном направлении. Не все доменные структуры, соответствующие данной величине результирующей намагниченности, могут фактически существовать: в кристалле реализуются лишь структуры минимальной энергии. Рассмотрим представленные на рис. 5.2 доменные структуры, каждая из которых характеризуется нулевым результирующим магнитным моментом. Оказывается, что при одинаковом значении результирующей намагниченности полная энергия конфигурации 1 наибольшая, а конфигурации 3 — наименьшая. Трехгранные домены называются замыкающими доменами, которые ограничивают магнитный поток внутри кристалла, предотвращая тем самым возникновение магнитных полюсов на его поверхности.

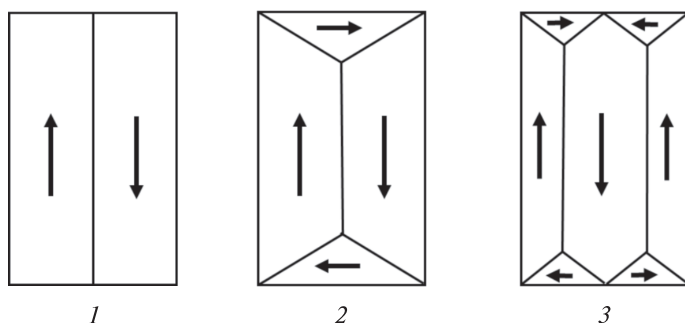


Рис. 5.2. Доменная структура ферромагнитных кристаллов:  
 1 — без замыкающих доменов; 2 — с двумя замыкающими доменами;  
 3 — с четырьмя замыкающими доменами

Результатом доменной структуры ферромагнитных кристаллов является характерный вид кривой намагниченности, характеризующейся гистерезисом. Намагничивание ферромагнетика без предварительной намагниченности описывается кривой  $I$  на рис. 5.3. По мере роста внешнего (намагничивающего) поля  $\vec{H}$  намагниченность ферромагнетика увеличивается сначала медленно, а затем быстрее. Начиная с определенного момента рост намагниченности прекращается, и она достигает величины насыщения, выше которой она не становится даже при дальнейшем увеличении внешнего поля. При отсутствии внешнего поля суммарному объему доменов, намагниченных в одном направлении, соответствует равный ему объем доменов, намагниченных в противоположном направлении, и поэтому результирующая намагниченность равна нулю. Это равновесие нарушается при наложении внешнего магнитного поля: часть доменов с намагниченностью, противоположной полю, превращается в домены с намагниченностью вдоль поля, что является результатом более высокой энергии антипараллельных доменов по сравнению с энергией параллельных доменов. По мере роста поля все большую часть объема будут занимать домены с намагниченностью вдоль поля, так достигается насыщение. При уменьшении поля от наибольшего значения ход кривой намагниченности будет иным. Когда поле уменьшится до нуля, намагниченность ферромагнетика будет иметь конечную положительную величину — остаточную намагниченность. Для достижения нулевой намагниченности, т. е. полного размагничивания ферромагнетика, требуется приложить обратное размагничивающее поле  $H_C$ , называемое коэрцитивной силой. Когда поле достигает больших отрицательных значений, а затем снова возрастает до больших положительных величин, изменение намагниченности описывается кривой, называемой петлей гистерезиса. Характерной особенностью петли гистерезиса является отставание процесса размагничивания от уменьшающегося намагничивающего поля. Это отставание показывает, что энергия, приобретенная ферромагнетиком при намагничивании, не полностью отдается при размагничивании, часть ее теряется. Величина магнитной энергии, потерянной в течение полного цикла намагничивания-размагничивания, пропорциональна площади внутри петли гистерезиса.

Взаимная ориентация спинов двух соседних атомов определяет их обменную энергию:

$$E_{ex} = -2J_{ij}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2.$$

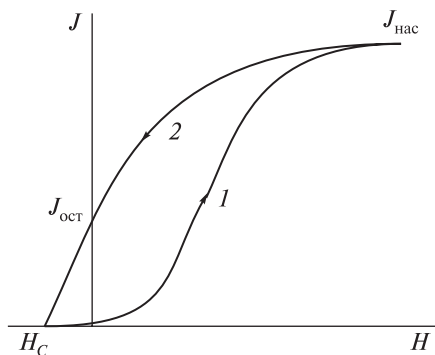


Рис. 5.3. Зависимость намагниченности ферромагнетика  $J$  от величины намагничивающего поля  $H$

Используя квазиклассическое приближение, в котором спиновые операторы приближенно заменяются классическими векторами, обменную энергию можно записать, используя угол между векторами спинов двух атомов:

$$E_{ex} = -2J_{ij}S^2 \cos \theta,$$

которая для малых углов может быть представлена в виде

$$E_{ex} = -2J_{ij}S^2 \left( 1 - \frac{\theta^2}{2} + \frac{\theta^4}{2} - \dots \right).$$

Можно ввести разность энергий

$$\Delta E = E_{ex}(\theta) - E_{ex}(0) = J_{ij}S^2 \theta^2,$$

которая описывает увеличение потенциальной энергии двух атомов при нарушении строго параллельного расположения их спиновых моментов. Этот прирост энергии важен при описании границ между доменами, так как в области, разделяющей два домена, спины должны обязательно поворачиваться, если намагниченность соседних доменов имеет различное направление. Следовательно, некоторое количество спинов внутри границы расположено не параллельно, а под некоторым углом друг к другу, и поэтому имеется некоторая дополнительная энергия междоменной границы.

Помимо обменного взаимодействия между спинами двух соседних атомов ферромагнетика, зависящего лишь от степени отклонения спинов от направления упорядочения, в кристалле имеет место также вза-

взаимодействие спинов с атомами кристаллической решетки. Это взаимодействие проявляется и в том случае, когда все спины упорядочены строго параллельно друг другу, но направление упорядочения не параллельно кристаллографическим осям. В результате такого взаимодействия результирующий магнитный момент располагается в кристалле вдоль некоторых преимущественных направлений. Например, у железа, имеющего ОЦК-решетку, такими направлениями являются направления, параллельные ребрам куба. Их называют осями легкого намагничивания. Для никеля с ГЦК-решеткой оси легкого намагничивания располагаются вдоль пространственных диагоналей куба, а для кобальта с гексагональной структурой ось легкого намагничивания проходит вдоль оси симметрии 6-го порядка.

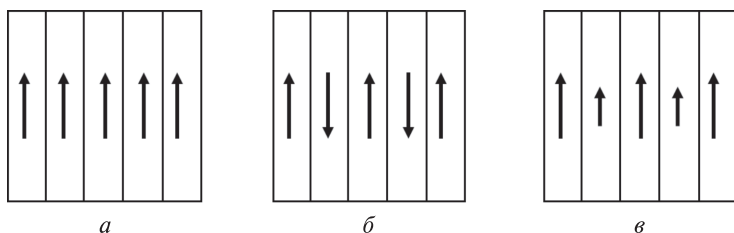


Рис. 5.4. Доменная структура ферромагнетика (а), антиферромагнетика (б) и ферримагнетика (в) в состоянии насыщения

Кроме ферромагнитных кристаллов к магнитоупорядоченным системам относят также антиферромагнетики и ферримагнетики. Разница между этими группами магнетиков заключается во взаимном расположении магнитных моментов доменов при достижении насыщения во внешнем магнитном поле (рис. 5.4).

## 5.6. Сверхпроводимость

В 1911 г. Х. Камерлинг-Оннес обнаружил явление сверхпроводимости у ртути: при очень низких температурах (для ртути – 4,2 К) удельное сопротивление проводника скачком обращается в ноль (рис. 5.5). Позже явление сверхпроводимости было обнаружено и у других металлов и соединений. Электрическое сопротивление в сверхпроводящем состоянии точно равно нулю или настолько близко к нему, что экспериментально не наблюдается ослабления электрического тока в течение достаточно длительного времени (время проведения подобных

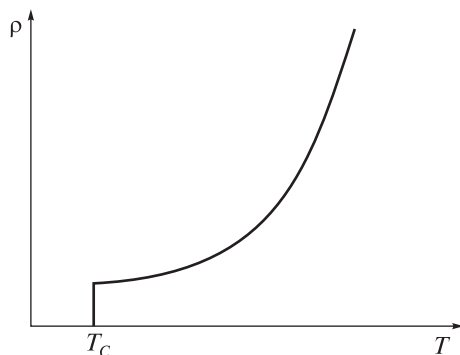


Рис. 5.5. Зависимость удельного сопротивления сверхпроводящего металла от температуры

экспериментов составляло несколько лет). Температура, ниже которой проводник переходит в сверхпроводящее состояние, называется критической температурой  $T_c$ . Разрушить сверхпроводящее состояние кристалла представляется возможным, нагрев его до температуры выше  $T_c$ .

Помимо высокой температуры, сверхпроводящее состояние может исчезнуть во внешнем магнитном поле. Пороговое, или критическое, магнитное поле  $H_c$ , необходимое для разрушения сверхпроводимости, зависит от температуры. При критической температуре критическое поле равно нулю:  $H_c(T_c) = 0$ . Кривые зависимости критического поля от температуры являются границами на фазовой диаграмме, отделяющими сверхпроводящее (внутренняя область) от нормального (внешняя область) состояния. Магнитное поле может быть создано в сверхпроводнике при протекании в нем электрического тока. Следовательно, если величина электрического тока будет достаточно большой, то создаваемое им магнитное поле может превысить критическое значение и разрушить сверхпроводимость. Этот эффект называется эффектом Силсби.

Уникальным является поведение сверхпроводника во внешнем магнитном поле, если оно не превышает критическое значение. Оказывается, что магнитное поле не может проникать внутрь сверхпроводника. Это явление получило название «эффект Мейснера»: если нормальный металл охладить в магнитном поле ниже критической температуры, то магнитный поток сразу же выталкивается из объема сверхпроводника, т. е. сверхпроводник ведет себя как идеальный диамагнетик. Если переход происходит в магнитном поле, то он сопровождается появлением таких поверхностных токов, которые необходимы для полной компен-

сации магнитного поля внутри образца. Это следует не только из факта существования идеальной проводимости ( $\sigma = \infty$ ), которая должна приводить к похожему свойству: если идеальный проводник, находившийся вначале при нулевом магнитном поле, поместить в магнитное поле, то по закону электромагнитной индукции должны возникнуть вихревые токи, благодаря которым поле внутри проводника обратится в ноль. Однако если магнитное поле уже присутствовало в проводнике, те же вихревые токи будут препятствовать его выталкиванию. Если же такой образец поместить в область, где нет магнитного поля, то вихревые токи будут поддерживать существование поля внутри. Следовательно, идеальная проводимость обеспечивает существование не зависящего от времени магнитного поля внутри проводника, но она не определяет величину этого поля. В сверхпроводнике же поле оказывается не только не зависящим от времени, но и равным нулю.

Явление сверхпроводимости весьма полезно, так как протекание электрического тока без сопротивления позволяет существенно снизить потери энергии на нагрев проводников. Однако практическое использование этого явления ограничивается очень низкими температурами, при которых оно наблюдается. В табл. 5.2 представлены температуры сверхпроводящего перехода некоторых металлов.

Таблица 5.2

**Температуры сверхпроводящего перехода и критические магнитные поля для некоторых металлов и соединений**

Вещество	$T_C$ , К	$H_C$ , $10^2$ Тл	Вещество	$T_C$ , К	$H_C$ , $10^2$ Тл
Ti	0,39	1,0	Re	1,70	1,9
Zr	0,55	0,5	In	3,40	2,9
Nb	9,20	19,8	Sn	3,72	3,1
Ta	4,48	8,3	Hg	4,15	4,1

Ф. Лондон и Х. Лондон первыми количественно исследовали тот фундаментальный факт, что магнитное поле не проникает глубоко сверхпроводника, основываясь на двухжидкостной модели, согласно которой в сверхпроводнике при  $T < T_C$  только часть электронов проводимости может участвовать в переносе тока. Такие электроны называются сверхпроводящими электронами. Концентрация сверхпроводящих электронов приближается к полной концентрации электронов проводимости, когда температура существенно ниже критической, и падает до нуля, когда температура стремится к критической. При этом предпо-

лагается, что все остальные электроны не могут участвовать в переносе тока. Поскольку сверхпроводящий ток не испытывает сопротивления, он переносит весь ток, возбуждаемый внешним электрическим полем, тогда как нормальные электроны остаются совершенно инертными. Поэтому дальше будем рассматривать только сверхпроводящие электроны.

Если в сверхпроводнике возникло электрическое поле, то сверхпроводящие электроны будут свободно ускоряться без всякой диссипации, и их средняя скорость будет удовлетворять уравнению движения

$$m \frac{d\vec{v}_e}{dt} = -e\vec{E}.$$

Данное уравнение может быть переписано через плотность тока:

$$\frac{d}{dt} \vec{j} = \frac{ne^2}{m} \vec{E}. \quad (5.16)$$

С использованием уравнения Максвелла

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

выражение (5.16) может быть переписано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \text{rot } \vec{j} + \frac{ne^2}{m} \vec{B} \right) = 0. \quad (5.17)$$

Полученное соотношение вместе с уравнением Максвелла (при пренебрежении плотностью тока смещения)

$$\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \vec{j} \quad (5.18)$$

определяют магнитное поле и плотность тока, которые могут существовать в идеальном проводнике.

Любое статическое поле  $\vec{B}$  определяет, согласно (5.18), статическую плотность тока  $\vec{j}$ . Поскольку любые не зависящие от времени поле и плотность тока являются решениями уравнения (5.17), эти два уравнения совместны при произвольном значении статического магнитного поля. Такой результат противоречит наблюдаемому поведению сверхпроводников, внутрь которых не проникает никакое поле. Лондоны обнаружили, что характерное для сверхпроводников поведение может быть описано, если выбрать из всего набора решений уравнения (5.18) такие, которые удовлетворяют следующему:

$$\text{rot } \vec{j} = -\frac{ne^2}{m} \vec{B}. \quad (5.19)$$

Данное уравнение называется уравнением Лондонов. Оно характеризует именно специфику сверхпроводников и отличает их от идеальных проводников, накладывает более жесткое условие — требует обращения этого не зависящего от времени выражения в ноль.

Смысл введения уравнения Лондонов заключается в том, что из него непосредственно следует существование эффекта Мейснера. Из уравнений (5.18) и (5.19) получаем, что

$$\Delta \vec{B} = \frac{\mu_0 n e^2}{m} \vec{B},$$

$$\Delta \vec{j} = \frac{\mu_0 n e^2}{m} \vec{j}.$$

Эти уравнения показывают, что токи и магнитные поля в сверхпроводниках могут существовать только в приповерхностном слое, экспоненциально уменьшаясь с глубиной. Глубина, на которой существует магнитное поле и текут токи, называется лондоновской глубиной проникновения  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n e^2}}.$$

Магнитное поле проникает в сверхпроводник на малую глубину, а из остальной массы кристалла оно выталкивается. При абсолютном нуле глубина проникновения магнитного поля в металлах Al, Sn, Pb составляет 16, 34, 37 нм соответственно. С ростом температуры глубина проникновения магнитного поля возрастает по следующему закону:

$$\Lambda(T) = \Lambda(0) \sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^4}.$$

Как было указано выше, явление выталкивания магнитного поля сверхпроводником называется эффектом Мейснера. Этот эффект наблюдается в полях малой напряженности. Если металл без магнитного поля находится в сверхпроводящем состоянии при температуре  $T$ , то всегда имеется критическое поле  $H_C(T)$ , выше которого металл переходит в нормальное состояние (рис. 5.6). При напряженности магнитного поля ниже критического металл снова возвращается в сверхпроводящее состояние. Кривая зависимости критического поля от температуры определена эмпирическим способом и описывается следующим выражением:

$$H_C(T) = H_C(0) \left[ 1 - \left(\frac{T}{T_C}\right)^2 \right].$$



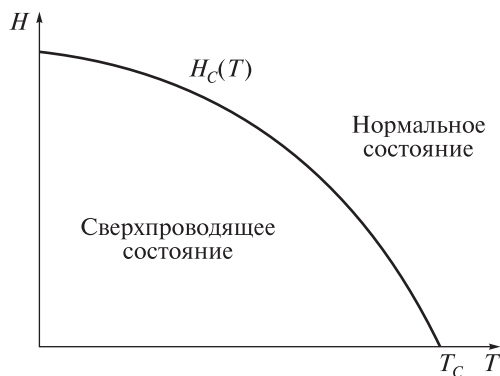


Рис. 5.6. Фазовая диаграмма сверхпроводящего состояния в координатах  $H-T$

Установлено, что нормальное состояние металла отличается от сверхпроводящего характером энергетического спектра электронов вблизи поверхности Ферми. В нормальном состоянии при низких температурах электронное возбуждение соответствует переходу электрона из первоначально занятого состояния  $\vec{k}$  ( $< \vec{k}_F$ ) под поверхностью Ферми в свободное состояние  $\vec{k}_1$  ( $> \vec{k}_F$ ) над поверхностью Ферми. Энергия, необходимая для возбуждения такой электронно-дырочной пары в случае сферической поверхности Ферми,

$$\Delta E = \frac{\hbar^2(k_1^2 - k^2)}{2m}.$$

Характерным свойством металла в сверхпроводящем состоянии является то, что энергия возбуждения электронно-дырочной пары всегда превышает некоторую определенную величину  $2\Delta$ , которую называют энергией спаривания. Другими словами, в спектре энергий возбуждений со стороны малых энергий имеется щель. Для таких металлов, как Hg, Pb, V, Nb, значение энергии спаривания соответствует тепловой энергии при температурах 18 К, 29 К, 18 К и 30 К.

Возможность появления энергетической щели в спектре элементарных возбуждений металла впервые была теоретически установлена Л. Купером. Им было показано, что основное состояние металла, соответствующее заполнению всех одноэлектронных состояний вплоть до энергии Ферми, является неустойчивым при наличии слабого притя-

жения между электронами. Такое притяжение может приводить к группировке электронов в пары (эффект Купера) с выделением энергии спаривания, которая близка по величине к энергии щели. Электроны, входящие в отдельную пару, сравнительно далеко разнесены в пространстве (около  $10^{-4}$  см). Таким образом, внутри объема, занимаемого одной парой, оказываются центры масс около  $10^6$  других пар.

В обычном электронном газе единственным взаимодействием между электронами является кулоновское отталкивание. Электроны в металле взаимодействуют не только между собой, но и с положительно заряженными ионами, которые экранируют кулоновское отталкивание. При некоторых условиях смещение ионов из их равновесных положений приводит к образованию слабого положительного заряженного облака между электронами, которое и обуславливает их притяжение. Величина притяжения зависит от частот смещения ионов из их равновесных состояний.

Наиболее наглядной моделью, поясняющей природу сверхпроводимости, является модель Вайскопфа.

Рассмотрим простую кубическую решетку с периодом  $a$ , образованную положительно заряженными одновалентными ионами с массой  $M$ . Пусть в такой решетке движется электрон со скоростью Ферми. Когда электрон пролетает между двумя ближайшими к нему ионами, последние получают импульс в направлении, перпендикулярном скорости электрона. Дополнительный импульс иона может быть приближенно оценен следующим образом:

$$\Delta p = F \Delta t \sim \frac{e^2}{a^2} \Delta t \sim \frac{e^2}{a^2} \frac{a}{v_F} = \frac{e^2}{av_F},$$

где  $\Delta t$  — время, в течение которого электрон пролетает расстояние  $a$ .

Под действием этого дополнительного импульса ионы смещаются по направлению к оси движения электрона (рис. 5.7). При этом кинетическая энергия  $(\Delta p)^2 / 2M$ , которую ион приобретает за время взаимодействия с электроном, переходит в потенциальную, которую можно оценить, рассматривая каждый ион как осциллятор, колеблющийся с частотой

$$\omega = 2\pi \sqrt{\frac{\beta}{M}}, \quad (5.20)$$

где  $\beta$  — коэффициент упругости решетки.

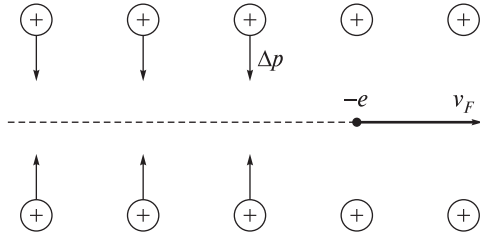


Рис. 5.7. Возникновение ионных осцилляций в кристаллической решетке при взаимодействии с электроном

Потенциальная энергия, связанная со смещением ионов на величину  $\Delta a$ , равна  $\beta(\Delta a)^2/2$ . Выражая коэффициент  $\beta$  из выражения (5.20) и приравнявая потенциальную энергию к кинетической, можно найти величину смещения иона из положения равновесия:

$$\frac{\omega^2 M (\Delta a)^2}{2(2\pi)^2} = \frac{(\Delta p)^2}{2M} \approx \frac{e^2}{2a^2 v_F^2 M},$$

$$\Delta a = \frac{2\pi e^2}{a v_F \omega M}.$$

В результате смещения ионов возникает область избыточного положительного заряда. За время  $T/4$ , в течение которого ион сместится на расстояние  $\Delta a$ , электрон удаляется на расстояние  $l \approx v_F T/4 = \pi v_F / (2\omega_D)$ , которое составляет около  $10^{-7}$  м. Таким образом, за движущимся электроном следует область избыточного положительного заряда размером  $2l \gg a$ , который создает отрицательный (притягивающий) потенциал для другого электрона. При смещении иона  $\Delta a$  значение его среднего потенциала  $U = -e^2/a$  изменяется на величину

$$\Delta U = -\frac{dU}{da} \Delta a = -e^2 \frac{\Delta a}{a^2} = -\frac{2\pi e^4}{a^3 v_F \omega_D M} = -\frac{e^4}{a^3 v_F \sqrt{\beta M}}.$$

Величина  $\Delta U$  определяет глубину потенциальной ямы длиной  $2l$  (множитель 2 появляется из-за того, что ионы в области поляризации смещаются симметрично вправо и влево относительно ее центра), образующейся в области избыточного положительного заряда. Когда в эту яму попадает другой электрон, то его потенциальная энергия понижается и между парой электронов возникает сила притяжения. Таким образом, если между двумя электронами с отрицательными зарядами имеется

область избыточного положительного заряда, то оба электрона притягиваются к этой области, что эквивалентно их взаимному притяжению.

Энергия взаимодействия двух электронов как функция угла между их импульсами имеет максимум при угле, равном  $\pi$ , когда частицы движутся навстречу друг другу. Притяжение возникает лишь тогда, когда электроны начинают разлетаться в разные стороны. Взаимодействие не происходит и в том случае, когда электроны движутся друг за другом в одном направлении, т. е. их импульсы параллельны. При рассмотрении двухчастичной задачи следует различать движение центра масс и движение электронов относительно друг друга. Когда импульсы двух электронов равны и ориентированы антипараллельно, импульс центра масс равен нулю и, следовательно, равна нулю кинетическая энергия, связанная с движением центра масс пары электронов. Во втором случае импульс центра масс равен удвоенному импульсу Ферми и кинетическая энергия движения центра масс столь велика по сравнению с глубиной ямы  $\Delta U$ , что на движение электронов взаимное притяжение практически не влияет, и связанное состояние не образуется.

Чтобы один электрон в полной мере испытал воздействие потенциала, создаваемого другим электроном, частицы должны не только иметь противоположно ориентированные импульсы, но и находиться внутри одной потенциальной поляризационной ямы, т. е. двигаться по одной прямой. Для этого относительный угловой момент у пары частиц должен быть равен нулю и, соответственно, должно равняться нулю квантовое число  $L$  их углового момента. Таким образом, пара взаимодействующих электронов будет находиться в  $s$ -состоянии, а следовательно, электроны в паре будут иметь антипараллельную ориентацию спинов.

Рассмотренное взаимодействие имеет одномерный характер. Известно, что в одномерном случае в потенциальной яме всегда образуется связанное состояние. Поэтому электрон-ионное взаимодействие (электрон-фононное взаимодействие) всегда приводит к образованию связанного состояния пары электронов, получившего название куперовской пары. Куперовские пары образуются реальными фермиевскими электронами с равными по величине и противоположно направленными импульсами и спинами.

### Примеры решения задач

**Задача 5.1.** Получите выражение для классической статистической суммы для электронного газа и покажите, что такой классический электронный газ не обладает магнитной восприимчивостью.

**Решение.** Статистическая сумма для системы частиц с энергией  $E$ , находящихся в термодинамическом равновесии при температуре  $T$ , в классическом приближении задается следующим выражением:

$$Z = \frac{2}{h^3} \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dx dy dz dp_x dp_y dp_z.$$

Энергия свободного электрона может быть представлена как

$$E = \frac{(mv)^2}{2m}.$$

Обобщенный импульс системы  $\vec{p}$  и кинетический импульс  $m\vec{v}$  во внешнем магнитном поле с векторным потенциалом, равным  $\vec{A}$ , связаны соотношением

$$m\vec{v} = \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}.$$

Переходя от канонического импульса к кинетическому и преобразовывая элемент фазового объема следующим образом:

$$dp_x dp_y dp_z = m^3 dv_x dv_y dv_z,$$

получаем для статистической суммы

$$Z = \frac{8\pi V}{h^3} \int \exp\left(-\frac{(mv)^2}{2mkT}\right) (mv)^2 d(mv) = \frac{2V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}.$$

Отсюда можно найти намагниченность газа свободных электронов во внешнем магнитном поле:

$$J = Nk \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = 0.$$

Из полученного выражения следует, что намагниченность в классическом приближении равна нулю, а следовательно, магнитная восприимчивость свободного электронного газа также равна нулю.

**Задача 5.2.** Рассчитайте относительную разность населенностей электронами  $(n_+ - n_-)/n_+$  при температуре  $T = 100$  К двух энергетических уровней, возникающих в результате взаимодействия магнитного момента электрона с постоянным магнитным полем с индукцией  $B = 1$  Тл. Здесь  $n_+$  и  $n_-$  – число электронов с положительной или отрицательной проекцией магнитного момента на направление индукции магнитного поля.

**Решение.** Магнитный момент электрона во внешнем магнитном поле имеет две ориентации относительно направления этого поля: с поло-

жительной и отрицательной проекцией. Разность энергий электрона для двух ориентаций его магнитного момента, обусловленная взаимодействием магнитного момента электрона с магнитным полем, дается выражением

$$\Delta E = E_- - E_+ = \mu B - (-\mu B) = 2\mu B = g\mu_B B,$$

где  $\mu$  – проекция магнитного момента электрона на направление индукции магнитного поля;  $g$  – фактор расщепления.

Число электронов, магнитные моменты которых имеют положительную проекцию на направление магнитного поля, определяется распределением Больцмана

$$n_+ = n_0 \exp\left(-\frac{E_+}{kT}\right),$$

где  $n_0$  – полное число электронов в системе.

Аналогично число электронов с отрицательной проекцией магнитного момента

$$n_- = n_0 \exp\left(-\frac{E_-}{kT}\right).$$

Относительная разность населенностей уровней

$$\frac{n_+ - n_-}{n_+} = 1 - \exp\left(-\frac{g\mu_B B}{kT}\right).$$

После подстановки численных значений

$$\frac{n_+ - n_-}{n_+} = 1 - \exp\left(-\frac{1,85}{1,38} \cdot 10^{-2}\right) \approx \frac{1,85}{1,38} \cdot 10^{-2} = 0,013.$$

**Задача 5.3.** Для сверхпроводящего металла вычислите разность свободных энергий Гиббса для случая нулевого поля и для случая однородной намагниченности во внешнем поле. Через критическое поле  $H_C$  получите выражение для разности энтропий и удельных теплоемкостей.

**Решение.** Разность между свободными энергиями Гиббса, отнесенными к единице объема вещества, в нулевом поле и в поле напряженности  $H$ , будет определяться следующим образом:

$$G_S(H) - G_S(0) = - \int_0^H J dH.$$

где  $J$  – намагниченность вещества.

Согласно эффекту Мейсснера сверхпроводник является идеальным диамагнетиком, так что работа (в системе СГС), совершаемая при намагничивании во внешнем поле  $H$ ,

$$\int_0^{\infty} JdH = -\frac{H^2}{8\pi}.$$

Следовательно, изменение свободной энергии

$$G_S(H) - G_S(0) = \frac{H^2}{8\pi}.$$

Полученное выражение справедливо для любого внешнего поля  $H$ , в том числе и для критического поля  $H_C$ :

$$G_S(H_C) - G_S(0) = \frac{H_C^2}{8\pi}.$$

Для нормального состояния металла (несверхпроводящего) можно пренебречь магнитной восприимчивостью, так что разность между энергией в поле  $H_C$  и в нулевом поле

$$G_n(H_C) - G_n(0) = 0.$$

В поле  $H_C$  равновесный переход из сверхпроводящей фазы в нормальное состояние требует, чтобы

$$G_S(H_C) = G_n(H_C).$$

Отсюда можно получить разность свободных энергий Гиббса для сверхпроводящего и нормального состояний металла в нулевом поле:

$$G_n(0) - G_S(0) = \frac{H_C^2}{8\pi}.$$

Энтродпия системы может быть вычислена как  $-\partial G/\partial T$ , так что

$$S_S(0) - S_n(0) = \frac{H_C^2}{4\pi} \left( \frac{dH_C}{dT} \right).$$

А удельная теплоемкость системы может быть определена путем дифференцирования энтропии по температуре следующим образом:

$$C = T(\partial S/\partial T).$$

Тогда

$$C_S(0) - C_n(0) = \frac{T}{4\pi} \left[ H_C \frac{d^2 H_C}{dT^2} + \left( \frac{dH_C}{dT} \right)^2 \right].$$

При температуре  $T = T_C$  критическое поле равно нулю, так что

$$C_S - C_n = \frac{T}{4\pi} \left( \frac{dH_C}{dT} \right)^2.$$

Таким образом, удельная теплоемкость в сверхпроводящем состоянии всегда больше, чем в нормальном состоянии, т. е. при переходе из одного состояния в другое происходит скачок теплоемкости, указывающий на то, что такой переход можно рассматривать как фазовый переход. Однако скрытая теплота фазового перехода задается соотношением  $T(S_S - S_n)$  и при  $T = T_C$  равна нулю. Следовательно, рассматриваемый фазовый переход в сверхпроводящее состояние и обратно является фазовым переходом второго рода.

**Задача 5.4.** Известно, что молекула кислорода обладает магнитным моментом, равным  $2,8 \mu_B$ . Вычислите магнитную восприимчивость единицы объема кислорода при температуре 300 К при давлении 140 атм. Рассчитайте намагниченность единицы объема кислорода при этих условиях в магнитном поле Земли, напряженность которого равна 80 А/м.

**Решение.** Кислород относится к парамагнетикам, следовательно, используем выражение для магнитной восприимчивости в форме (5.13):

$$\chi = \frac{N\mu_0 p_m^2}{3kT}.$$

Для нахождения числа молекул в единице объема  $N$  воспользуемся уравнением из кинетической теории идеального газа:

$$P = nkT.$$

После этого легко получить выражение для парамагнитной восприимчивости кислорода:

$$\chi = \frac{P\mu_0 p_m^2}{3k^2 T^2},$$

$$\chi = \frac{140 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м} \cdot 2,8^2 \cdot 9,27^2 \cdot 10^{-48} \text{ А/м}^2}{3 \cdot 1,38^2 \cdot 10^{-46} \text{ Дж/К} \cdot 9 \cdot 10^4 \text{ К}} = 2,3 \cdot 10^{-4},$$

Вычислить намагниченность этого же объема кислорода можно по определению:

$$J = \chi H = 2,3 \cdot 10^{-4} \cdot 80 \text{ А/м} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ А/м}.$$

**Задача 5.5.** В системе имеется  $N$  частиц, магнитный момент которых равен магнетону Бора. Вычислите среднюю проекцию магнитного



момента на направление магнитного поля такой системы при комнатной температуре в магнитном поле с индукцией 1 Тл.

**Решение.** Каждая частица в магнитном поле будет обладать дополнительной энергией, которая определяется следующим образом:

$$E = -m_j^z B,$$

где  $m_j^z$  – проекция магнитного момента частицы на направление магнитного поля;  $j$  – квантовое число, определяемое орбитальными и спиновыми квантовыми числами;  $B$  – индукция магнитного поля. Проекция  $m_j^z$  может быть представлена как

$$m_j^z = -m_j g \mu_B,$$

$$m_j = -j, -(j-1), \dots, 0, 1, 2, \dots, j.$$

Вероятность того, что частица будет иметь ориентацию магнитного момента с проекцией  $m_j^z$ , задается распределением Больцмана:

$$w = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = A \exp\frac{m_j^z B}{kT},$$

где  $A$  – нормирующий множитель.

Тогда среднее значение проекции магнитного момента на направление внешнего магнитного поля

$$\langle m \rangle = \frac{\sum_{-j}^{+j} m_j^z \exp\frac{m_j^z B}{kT}}{\sum_{-j}^{+j} \exp\frac{m_j^z B}{kT}}.$$

Рассчитывая стоящие в полученном выражении суммы как суммы геометрических прогрессий, можно получить следующее соотношение:

$$\langle m \rangle = g \mu_B \left( \frac{2j+1}{2} \operatorname{cth}\left(\frac{2j+1}{2} \frac{g \mu_B B}{kT}\right) - \frac{1}{2} \operatorname{cth}\left(\frac{g \mu_B B}{2kT}\right) \right).$$

Оценим численно энергию магнитного взаимодействия и теплового движения:

$$\mu_B B \approx 10^{-23} \text{ Дж},$$

$$kT \approx 4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Следовательно, отношение этих энергий может рассматриваться как малый параметр:

$$\frac{g\mu_B B}{kT} \ll 1.$$

Разлагая выражение для средней проекции магнитного момента в ряд по данному малому параметру и ограничиваясь только первым слагаемым, получаем

$$\langle m \rangle = \frac{g^2 \mu_B^2 j(j+1)B}{3kT}.$$

### Задачи для самостоятельного решения

1. Принимая во внимание, что медь является диамагнетиком, определите магнитную восприимчивость 1 моля меди, считая, что средний радиус электронных оболочек равен  $10^{-10}$  м.

2. Определите намагниченность 1 моля кремния в магнитном поле с индукцией 1 Тл, считая, что кремний является диамагнетиком и средний радиус электронных оболочек равен  $10^{-10}$  м.

3. Рассчитайте магнитную восприимчивость 1 моля натрия при комнатной температуре.

4. При температуре  $T_1$  намагниченность некоторого парамагнетика равна  $J_1$ . Чему равна намагниченность  $J_2$  этого же парамагнетика в том же магнитном поле при температуре  $T_2$ ?

5. Концентрация свободных электронов в некотором объеме равна  $10^{22}$  см<sup>-3</sup>. Рассчитайте магнитную восприимчивость 1 см<sup>3</sup> такого электронного газа.

6. Рассчитайте магнитный момент одного атома, если 1 моль парамагнитного вещества обладает магнитной восприимчивостью  $\chi = 0,46 \cdot 10^{-9}$  м<sup>3</sup>/кг при температуре 300 К.

7. Критическая температура сверхпроводящего олова в нулевом магнитном поле составляет 3,7 К, а напряженность критического поля при абсолютном нуле температуры равна  $2,44 \cdot 10^4$  А/м. Найдите напряженность критического поля сверхпроводящего олова при температуре 2 К.

### Контрольные вопросы

1. Что называется намагниченностью твердого тела?
2. Как связаны между собой магнитные и механические моменты электрона?

3. Что такое магнетон Бора?
4. Поясните природу возникновения диамагнетизма в твердых телах.
5. Какие вещества способны проявлять диамагнетизм?
6. В каком направлении по отношению ко внешнему магнитному полю происходит намагниченность диамагнетика?
7. Как зависит магнитная восприимчивость диамагнетика от температуры?
8. Какова основная причина возникновения парамагнетизма?
9. Какие вещества обладают парамагнитными свойствами?
10. Как зависит магнитная восприимчивость парамагнетика от температуры?
11. Сформулируйте закон Кюри для парамагнетика.
12. Чем объясняется парамагнетизм газа свободных электронов?
13. Какие вещества называются ферромагнетиками?
14. Сформулируйте закон Кюри – Вейсса для ферромагнетиков.
15. Что такое температура Кюри для ферромагнетика?
16. Опишите процесс намагничивания и размагничивания ферромагнетика.
17. Что называется коэрцитивной силой ферромагнетика?
18. Что такое домены?
19. В чем состоит суть явления сверхпроводимости? При каких температурах оно наблюдается?
20. В чем заключается эффект Мейсснера?
21. Как можно перевести металл из сверхпроводящего состояния в нормальное?
22. Что понимается под лондоновской глубиной?
23. Что такое куперовские пары?

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Анималу, А.* Квантовая теория кристаллических твердых тел / А. Анималу. – М. : Мир, 1981. – 574 с.

*Ансельм, А. И.* Введение в теорию полупроводников / А. И. Ансельм. – М. : Наука, 1978. – 616 с.

*Ашкрофт, Н.* Физика твердого тела : в 2 т. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1979. – 2 т.

*Брандт, Н. Б.* Квазичастицы в физике конденсированного состояния / Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский. – М. : Физматлит, 2007. – 632 с.

*Вонсовский, С. В.* Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М. : Наука, 1984. – 208 с.

*Губанов, В. А.* Магнетизм и химическая связь в кристаллах / В. А. Губанов, А. И. Лихтенштейн, А. В. Постников. – М. : Наука, 1985. – 248 с.

*Жданов, Г. С.* Лекции по физике твердого тела: Принципы строения, реальная структура, фазовые превращения / Г. С. Жданов, А. Г. Хунджуа. – М. : Изд-во МГУ, 1988. – 231 с.

Задачи по физике твердого тела / под ред. Г. Дж. Голдсмида. – М. : Наука, 1976. – 432 с.

*Зиненко, В. И.* Основы физики твердого тела : учеб. пособие / В. И. Зиненко, Б. П. Сорокин, П. П. Турчин. – М. : Физматлит, 2001. – 336 с.

*Киттель, Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М. : Наука, 1978. – 791 с.

*Павлов, П. В.* Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – М. : Высш. шк., 2000. – 494 с.

*Прудников, В. В.* Квантово-статистическая теория твердых тел : учеб. пособие / В. В. Прудников, П. В. Прудников, М. В. Мамонова. – 2-е изд. – СПб. : Лань, 2016. – 448 с.

*Сирота, Д. И.* Физика твердого тела: Сборник задач с подробными решениями : учеб. пособие / Д. И. Сирота. – М. : Либроком, 2016. – 184 с.

Теория неоднородного электронного газа / под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. – М. : Мир, 1987. – 400 с.

*Шалимова, К. В.* Физика полупроводников / К. В. Шалимова. – М. : Энергия, 1985. – 392 с.

*Шаскольская, М. П.* Кристаллография / М. П. Шаскольская. – М. : Высш. шк., 1984. – 376 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ТЕЛ</b> .....	5
1.1. Кристаллическая решетка .....	5
1.2. Дефекты кристаллического строения твердых тел .....	12
1.3. Образование твердой фазы из расплава .....	18
1.4. Химическая связь в кристаллах .....	22
Примеры решения задач .....	34
Задачи для самостоятельного решения .....	37
Контрольные вопросы .....	38
<b>Глава 2. УПРУГИЕ, ДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ</b> .....	39
2.1. Упругие свойства кристаллов .....	39
2.2. Колебание атомов в кристаллах .....	47
2.3. Фононы.....	57
2.4. Теплоемкость твердых тел.....	61
2.5. Уравнение состояния твердого тела .....	73
2.6. Ангармонические эффекты в твердых телах .....	78
Примеры решения задач .....	87
Задачи для самостоятельного решения .....	91
Контрольные вопросы .....	93
<b>Глава 3. СВОБОДНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ</b> .....	95
3.1. Классическая электронная теория Друде .....	95
3.2. Квантово-механическое описание электронного газа .....	103
3.3. Статистика электронов в металлах .....	106
3.4. Теплоемкость свободного электронного газа .....	114
3.5. Электропроводность и теплопроводность свободного электронного газа .....	117
Примеры решения задач .....	122
Задачи для самостоятельного решения .....	124
Контрольные вопросы .....	125

<b>Глава 4. ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ</b> .....	126
4.1. Уравнение Шредингера для твердого тела .....	126
4.2. Функции Блоха.....	129
4.3. Волновой вектор электрона в кристалле. Зоны Бриллюэна .....	131
4.4. Модель Кронига – Пенни .....	141
4.5. Эффективная масса электрона .....	146
4.6. Зонная структура твердых тел.....	148
4.7. Энергетические уровни примесных атомов в кристалле.....	150
4.8. Собственная проводимость полупроводников.....	152
4.9. Проводимость примесных полупроводников.....	160
Примеры решения задач .....	162
Задачи для самостоятельного решения .....	165
Контрольные вопросы .....	165
<b>Глава 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ</b> .....	167
5.1. Природа магнетизма в твердых телах .....	167
5.2. Природа диамагнетизма.....	171
5.3. Природа парамагнетизма.....	175
5.4. Магнетизм электронного газа .....	178
5.5. Ферромагнетизм.....	181
5.6. Сверхпроводимость.....	188
Примеры решения задач .....	196
Задачи для самостоятельного решения .....	202
Контрольные вопросы .....	202
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	204

Учебное издание

**Шиманский** Виталий Игоревич  
**Туромша** Евгений Петрович  
**Кольчевский** Николай Николаевич

## **ОСНОВЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**Учебно-методическое пособие**

Ответственный за выпуск *Н. В. Яненко*  
Художник обложки *Т. Ю. Таран*  
Технический редактор *В. П. Явуз*  
Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*  
Корректор *А. И. Данилова*

Подписано в печать 29.11.2021. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 12,09.  
Уч.-изд. л. 11,79. Тираж 75 экз. Заказ 364.

Белорусский государственный университет.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 1/270 от 03.04.2014.  
Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское унитарное предприятие  
«Издательский центр Белорусского государственного университета».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.  
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.