



МИР Физики и техники

В.А. ГУРТОВ
Р.Н. ОСАУЛЕНКО

Физика твердого тела для инженеров

Учебное пособие

Издание 2-е, исправленное
и дополненное

Научный редактор
Л.А. Алешина

*Рекомендовано
Учебно-методическим объединением вузов
Российской Федерации
по образованию в области радиотехники,
электроники, биомедицинской техники и
автоматизации в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлениям 210100
«Электроника и наноэлектроника»,
223200 «Техническая физика»*

ТЕХНОСФЕРА

Москва

2012

УДК 538.9

ББК 22.37

Г95

Рецензенты:

Кафедра физики твердого тела Московского инженерно физического института (государственного университета);

Манькин Э.А., заведующий кафедрой физики твердого тела, доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ;

Гороховатский Ю.А., доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики Российского государственного педагогического университета;

Немов С.А., доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики и оптики твердого тела Санкт-Петербургского государственного политехнического университета

Научный редактор **Л.А. Алешина**, кандидат физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета

Г95 Гуртов В.А., Осауленко Р.Н.

Физика твердого тела для инженеров: учеб. пособие.

Издание 2-е, доп. – М.: Техносфера, 2012. – 560 с. ISBN 978-5-94836-327-1

Учебное пособие представляет собой систематизированное и доступное изложение курса физики твердого тела, содержащее основные элементы физики конденсированного состояния и ее приложения для описания физических свойств твердых тел и процессов, происходящих в них. В книге подробно затрагиваются вопросы строения кристаллов и аморфных твердых тел, рассматриваются типы межатомных связей и их влияние на структуру веществ. Приводятся основные положения теории колебаний атомов в кристаллической решетке, описаны тепловые, магнитные и диэлектрические свойства конденсированных сред. В учебном пособии отражены необходимые сведения из атомной физики и квантовой механики, и на этой основе — зонная теория твердых тел и электронные процессы в них. Рассматриваются основные положения теории сверхпроводимости и фазовых переходов. Книга написана доступным языком с привлечением математического аппарата в объеме вузовских курсов по математике.

Учебное пособие рассчитано на студентов инженерных факультетов, изучающих физику твердого тела или отдельные ее разделы, а также может быть полезно научным работникам смежных с физикой областей науки, желающим ознакомиться с основными положениями и методами физики твердого тела.

УДК 538.9

ББК 22.37

© Гуртов В.А., Осауленко Р.Н., 2012

© 2012, ЗАО «РИЦ «Техносфера», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-327-1

Содержание

Предисловие	10
Предисловие ко второму изданию	12
Глава 1	
Принципы строения твердых тел.	
Элементы кристаллографии	13
1.1. Классификация конденсированных сред	13
1.1.1. Кристаллическое состояние и его классификация	16
1.1.2. Аморфное состояние.....	17
1.1.3. Жидкое и газообразное состояния	18
1.2. Кристаллическая решетка	19
1.2.1. Элементарная ячейка. Базис решетки	20
1.2.2. Кристаллографические направления, плоскости и зоны	23
1.2.3. Сингонии кристаллов.....	25
1.2.4. Решетки Бравэ. Ячейка Вигнера–Зейтца.....	26
1.3. Симметрия кристаллов	27
1.3.1. Точечные операции симметрии	28
1.3.2. Пространственные группы симметрии	30
1.4. Обратная решетка.....	32
1.5. Принцип плотной упаковки атомов.....	34
1.6. Примеры простых кристаллических структур.....	37
1.7. Полиморфизм	40
1.8. Жидкие кристаллы	43
1.9. Методы определения структуры твердых тел	46
1.9.1. Дифракционные методы.....	46
1.9.2. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах.....	47
1.9.3. Экспериментальные методы определения структуры кристаллов....	51
1.10. Квазикристаллы	54
1.10.1. Структура квазикристаллов	55
1.10.2. Свойства квазикристаллов.....	59
Задачи	62
Глава 2	
Природа и типы межатомных связей	63
2.1. Химическая связь и валентность	63
2.2. Энергия связи.....	66
2.3. Типы межатомных связей в твердых телах.....	71
2.3.1. Ионная связь	71
2.3.2. Ковалентная связь.....	75
2.3.3. Металлическая связь	78
2.3.4. Ван-дер-ваальсова связь. Молекулярные кристаллы	79
2.3.5. Водородная связь	80

2.4.	Структура веществ с ненаправленным взаимодействием	81
2.5.	Представление об атомных орбиталях.....	87
2.6.	Случай направленного взаимодействия. Структура веществ с ковалентными связями	92
2.7.	Роль обменного взаимодействия в образовании кристаллов.....	94
	Задачи	96

Глава 3

Дефекты и диффузия в твердых телах..... 98

3.1.	Классификация дефектов	98
3.2.	Точечные дефекты	99
3.2.1.	Дефекты по Френкелю	100
3.2.2.	Дефекты по Шоттки	101
3.2.3.	Термодинамика точечных дефектов	102
3.2.4.	Радиационные дефекты	104
3.2.5.	Центры окраски.....	106
3.3.	Дислокации	107
3.3.1.	Образование дислокаций в кристалле.....	110
3.3.2.	Движение дислокаций.....	112
3.3.3.	Дефекты упаковки.....	116
3.3.4.	Границы зерен.....	118
3.3.5.	Влияние дислокаций на свойства твердых тел и методы наблюдения дислокаций	119
3.4.	Механизмы диффузии в твердых телах.....	123
3.4.1.	Диффузия в кристаллах	125
3.4.2.	Законы Фика.....	131
3.5.	Твердые электролиты	135
	Задачи	137

Глава 4

Механические свойства твердых тел..... 138

4.1.	Тензоры напряжений и деформаций	140
4.2.	Закон Гука для анизотропных твердых тел и энергия упруго деформированного тела	147
4.3.	Распространение акустических волн в кристаллах.....	152
4.3.1.	Поверхностные акустические волны.....	157
4.4.	Пластические свойства кристаллов	162
4.4.1.	Деформация скольжением и двойникованием	162
4.4.2.	Хрупкое разрушение.....	165
4.5.	Космический лифт	170
	Задачи	172

Глава 5

Динамика кристаллической решетки..... 175

5.1.	Одномерные колебания однородной струны	175
------	--	-----

5.2.	Гармоническое приближение.....	177
5.3.	Колебания одномерной монокристаллической цепочки атомов.....	178
5.3.1.	Зоны Бриллюэна.....	181
5.4.	Колебательный спектр двухатомной одномерной цепочки. Акустическая и оптическая ветви колебаний.....	185
5.4.1.	Дисперсионные кривые для двухатомной одномерной цепочки....	189
5.5.	Колебания атомов трехмерной решетки.....	191
5.6.	Упругие волны смещений атомов. Фононы.....	193
5.6.1.	Фононные спектры в кристаллах.....	195
5.7.	Локальные фононные моды.....	197
	Задачи.....	198

Глава 6

Тепловые свойства твердых тел..... 199

6.1.	Теплоемкость твердых тел.....	199
6.1.1.	Закон Дюлонга и Пти.....	200
6.2.	Энергия тепловых колебаний решетки.....	201
6.2.1.	Приближение Эйнштейна.....	205
6.2.2.	Приближение Дебая.....	208
6.3.	Электронная теплоемкость и ее зависимость от температуры.....	213
6.4.	Ангармонизм колебаний атомов и тепловое расширение.....	215
6.5.	Теплопроводность твердых тел.....	221
	Задачи.....	226

Глава 7

Магнитные свойства твердых тел..... 227

7.1.	Классификация магнетиков.....	227
7.2.	Влияние магнитного поля на орбитальное движение электрона. Диамагнетизм.....	230
7.2.1.	Диамагнетизм атомных остовов.....	231
7.3.	Природа парамагнетизма.....	233
7.3.1.	Парамагнетизм электронов проводимости.....	236
7.3.2.	Электронный парамагнитный резонанс.....	238
7.4.	Ферромагнетизм.....	240
7.4.1.	Молекулярное поле Вейсса.....	242
7.4.2.	Энергия обменного взаимодействия.....	245
7.4.3.	Доменная структура ферромагнетиков.....	246
7.4.4.	Антиферромагнетизм. Ферримагнетизм.....	252
7.4.5.	Постоянные магниты.....	255
	Задачи.....	258

Глава 8

Диэлектрические свойства твердых тел..... 260

8.1.	Основные характеристики диэлектриков.....	260
8.2.	Упругая поляризация.....	264

8.2.1.	Электронная упругая поляризация.....	264
8.2.2.	Ионная упругая поляризация	266
8.2.3.	Дипольная упругая поляризация.....	268
8.3.	Тепловая (релаксационная) поляризация	270
8.3.1.	Электронная тепловая поляризация.....	271
8.3.2.	Ионная тепловая поляризация	272
8.3.3.	Дипольная тепловая поляризация.....	275
8.4.	Связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью ..	277
8.5.	Электрострикция, пьезоэффект, пироэффект.....	279
8.6.	Сегнетоэлектрики	285
8.7.	Электреты	289
	Задачи	292

Глава 9

Основы зонной теории твердого тела

9.1.	Одноэлектронное приближение. Теорема Блоха	294
9.2.	Изменение состояния электронов при сближении атомов	298
9.2.1.	Энергетические зоны.....	299
9.3.	Приближение почти свободных электронов. Модель Кронига–Пенни..	302
9.4.	Структура энергетических зон	305
9.5.	Движение электрона в периодическом поле кристалла под действием внешнего поля. Эффективная масса электрона	310
9.6.	Примеси и примесные уровни	313
9.6.1.	Водородоподобная модель мелких уровней доноров и акцепторов	315
9.6.2.	Зонная структура неупорядоченных твердых тел	316
	Задачи	319

Глава 10

Электрические свойства твердых тел

10.1.	Плотность квантовых состояний в разрешенных зонах. Классический 3D-электронный газ	320
10.2.	Случай 2D-, 1D- и нульмерного электронного газа	322
10.2.1.	Плотность состояний в двумерной подзоне	323
10.2.2.	Плотность состояний в одномерном и нульмерном случаях	325
10.3.	Функции распределения электронов по энергиям	326
10.3.1.	Квантовая статистика Ферми–Дирака	326
10.3.2.	Классическая статистика Максвелла–Больцмана	327
10.4.	Концентрация носителей заряда для невырожденного и вырожденного электронного газа	327
10.4.1.	Концентрация электронов и дырок в собственном полупроводнике...	328
10.4.2.	Концентрация электронов и дырок в примесном полупроводнике.....	329
10.4.3.	Концентрация электронов и дырок в разрешенных зонах для случая вырождения	330
10.5.	Энергия Ферми. Критерий вырождения электронного газа.....	331
10.6.	Проводимость металлов	334

10.6.1. Типичные свойства металлов	335
10.6.2. Свободные электроны и положительные атомные остатки (ионы)	336
10.6.3. Хаотическое и упорядоченное движение электронов	336
10.7. Классическая теория свободных электронов Друде–Лоренца	337
10.8. Кинетическое уравнение Больцмана	340
10.9. Дифференциальный закон Ома для невырожденного электронного газа.....	342
10.10. Подвижность свободных носителей заряда при различных механиз- мах рассеяния.....	343
10.11. Проводимость в полупроводниках	346
Задачи	347

Глава 11

Оптические свойства твердых тел

11.1. Взаимодействие электромагнитного излучения с твердым телом	348
11.2. Оптические характеристики металлов, диэлектриков и полупровод- ников.....	349
11.3. Генерация и рекомбинация в полупроводниках и диэлектриках	352
11.3.1. Излучательная рекомбинация в прямозонных и непрямозонных полупроводниках.....	355
11.3.2. Безызлучательная рекомбинация с участием глубоких примесей	358
11.3.3. Экситоны Френкеля и Ванье–Мотта.....	359
11.4. Уравнение непрерывности	364
11.5. Электрон-фононные взаимодействия. Полярон Фрелиха	365
Задачи	366

Глава 12

Сверхпроводимость

12.1. Эффект Мейснера. Сверхпроводники первого и второго рода	368
12.2. Изотопический эффект	372
12.3. Элементы зонной теории сверхпроводимости Бардина–Купера– Шриффера. Куперовские пары.....	374
12.4. Эффекты Джозефсона	379
12.5. Высокотемпературная сверхпроводимость	381
12.6. Применение сверхпроводников	387
Задачи	389

Глава 13

Равновесие фаз и фазовые переходы

13.1. Термодинамические потенциалы	393
13.1.1. Условия фазового равновесия.....	395
13.2. Классификация фазовых переходов.....	400
13.3. Фазовые переходы в твердом состоянии.....	403
13.3.1. Кристаллизация. Теория образования зародышей	411
13.3.2. Роль межфазной границы при фазовых превращениях	415

13.4. Стабильность фаз	418
13.5. Фазовые переходы металл–диэлектрик.....	419

Глава 14

Поверхностные и контактные явления в твердых телах

14.1. Термоэлектронная эмиссия с поверхности твердых тел.....	424
14.1.1. Ток термоэлектронной эмиссии в равновесных условиях.....	424
14.1.2. Термодинамическая работа выхода в полупроводниках <i>p</i> - и <i>n</i> -типов.....	426
14.1.3. Твердотельные приборы с электронно-дырочными переходами....	427
14.1.4. Ток термоэлектронной эмиссии при наличии внешнего поля. Твердотельные катоды	436
14.2. Автоэлектронная эмиссия. Туннельные микроскопы	440
14.2.1. Туннельная инжекция через треугольный барьер.....	440
14.2.2. Коэффициент прозрачности для туннелирования через треугольный барьер	441
14.2.3. Учет закона дисперсии $E(k)$ при туннелировании через потенциальный барьер	443
14.2.4. Ток туннельной инжекции через треугольный барьер.....	444
14.2.5. Ток туннельной инжекции через трапецидальный барьер	445
14.2.6. Туннельный микроскоп	446
14.3. Область пространственного заряда на поверхности. Твердотельные полевые приборы.....	448
14.3.1. Эффект поля	448
14.3.2. Область пространственного заряда (ОПЗ) в равновесных условиях	450
14.3.3. Заряд в области пространственного заряда	453
14.3.4. Типы и устройство полевых транзисторов	456
14.3.5. Принцип работы МДП-транзистора.....	457
14.3.6. Дискретные МДП-фотоприемники	458
14.3.7. Матрицы фотоприемников с зарядовой связью (ФПЗС)	460
Задачи	463

Глава 15

Аморфные материалы: структура, дефекты, свойства.....

15.1. Характеристики структуры аморфных материалов	464
15.2. Дефекты в аморфных материалах	469
15.2.1. Собственные точечные дефекты в аморфных материалах.....	470
15.2.2. Собственные сеточные дефекты в аморфных материалах.....	472
15.2.3. Примесные точечные дефекты в аморфных материалах	475
15.2.4. Собственные объемные плоские и линейные дефекты в аморфных материалах	476
15.3. Свойства некоторых аморфных материалов.....	479

Приложение А

Работа выхода из металлов (ϕ).....	483
Свойства диэлектриков	483

Универсальные физические постоянные.....	483
Полезные соотношения.....	483
Физические параметры важнейших полупроводников	484
Приложение Б	485
Приложение В	487
Нобелевские премии за работы по физике и химии твердого тела	487
Приложение Г	502
Графен	502
Г.1. Атомная структура графена.....	503
Г.2. Электрические свойства графена	505
Г.3. Применение графена	511
Решение задач	513
Список рекомендованной литературы	545
Основные обозначения	552
Предметный указатель	555
Об авторах	559

Предисловие

Учебное пособие «Физика твердого тела для инженеров» базируется на лекционном курсе, который в течение длительного времени читается на кафедре физики твердого тела для студентов физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета.

Студенты, заканчивающие университеты по инженерным специальностям, таким как «физическая электроника», должны разбираться в вопросах, связанных с теорией твердого тела и ее приложениями на практике. К настоящему времени издано достаточно много учебных пособий по этой обширной тематике, ориентированных в основном на студентов-физиков. Среди них необходимо отметить такие книги, как «Физика твердого тела» Н. Ашкрофта и Н. Мермина, «Введение в физику твердого тела» Ч. Киттеля, «Теория твердого тела» О. Маделунга. В этих и других учебниках с различной степенью сложности изложения материала приведены теоретические основы, дающие понимание большинства вопросов, связанных со строением твердого тела и процессами, происходящими в нем. Однако математический аппарат, используемый авторами, рассчитан на студентов-физиков, достаточно ознакомленных с большинством разделов теоретической физики: квантовой механики, статистической физики, теории поля.

Среди учебных пособий, ориентированных на инженеров, необходимо отметить книгу Ч. Уэрта и Р. Томсона «Физика твердого тела», русскоязычная версия которой была опубликована издательством «Мир» в 1969 году. За это время появились многие инженерные приложения физики твердого тела, особенно в области электроники, которые необходимо знать современным инженерам. Кроме того (что касается переведенных англоязычных изданий), различие в учебных планах зарубежных и российских вузов не позволяет в полной мере воспользоваться переводными учебными пособиями. Не последней причиной, побудившей авторов к написанию книги, является недоступность и редкость прекрасных учебников по физике твердого тела таких авторов, как Ч. Киттель, О. Маделунг, G. Grosso, R. Van Overstaeten.

В вузовские образовательные стандарты по инженерным специальностям не включены в качестве обязательных курсы теоретической физики, курсы кристаллографии, физики полупроводников и физики диэлектриков, на которых базируются либо в которых далее развиваются основные положения физики твердого тела. По этой причине авторы структурировали изложение материала в книге таким образом, чтобы вычлнить по главам тепловые, магнитные, диэлектрические, электрические и оптические свойства твердых тел. В каждой главе приведены теоретическое описание процессов и примеры инженерной реализации эффекта либо явления в приборах и устройствах. Уровень математического аппарата, используемый при изложении материала, находится в рамках вузовского курса по высшей математике для инженерных специальностей.

Учебное пособие по структуре и содержанию соответствует государственному образовательному стандарту высшего профессионального образования для специальности 210101 «Физическая электроника» в разделе специальных дисциплин федерального компонента СД.Ф.1.1 «Физика твердого тела». Для специальности 010701 «Физика» этот курс находится также в разделе дисциплин федерального компонента СД.Ф.0.1 с наименованием «Физика конденсированного



состояния». По другим направлениям и специальностям подготовки, ведущимся в Петрозаводском государственном университете, данный курс находится в рамках естественнонаучного компонента государственного образовательного стандарта, устанавливаемого вузом.

В предлагаемом учебном пособии представлено систематизированное и доступное изложение основ физики твердого тела, содержащее как основные элементы теории, так и практические приложения физики твердого тела в приборах и устройствах.

В первой главе книги представлена классификация веществ в конденсированном состоянии, принципы строения кристаллов и аморфных твердых тел, кратко изложены основы структурной кристаллографии. Здесь же проведен обзор методов, существующих для определения структуры веществ, находящихся в конденсированном состоянии. Вторая глава посвящена рассмотрению вопроса о силах, удерживающих частицы вместе в твердых телах. Третья глава книги содержит данные о дефектах в кристаллах и рассматривает механизмы диффузии. Далее рассматриваются механические свойства твердых тел (гл. 4), теория колебаний атомов кристаллической решетки (гл. 5) и на ее основе тепловые свойства твердых тел (гл. 6). Главы 7 и 8 посвящены рассмотрению магнитных и диэлектрических свойств вещества в твердом состоянии. В главах 8–11 рассмотрены вопросы, связанные с электрическими и оптическими свойствами твердых тел: основы зонной теории, равновесные носители, кинетические явления и неравновесные носители. В отдельную главу (гл. 12) включены сведения о сверхпроводящем состоянии вещества, а в главах 13 и 14 рассматривается теория фаз и фазовых переходов и, соответственно, поверхностные контактные явления в твердых телах.

В рамках подготовки к изданию учебного пособия «Физика твердого тела для инженеров» Р. Н. Осауленко была разработана электронная версия указанного учебного пособия, которая представлена на сайте кафедры физики твердого тела.

В конце каждой главы приведены задачи, а в конце учебного пособия — решения этих задач. Сформирован и приведен предметный указатель.

В Приложении приведены таблицы с физическими параметрами твердых тел, периодическая таблица химических элементов и таблица, в которой кратко описаны 29 нобелевских премий по физике за открытия и исследования в области физики твердого тела. В периодической таблице элементов авторы использовали англоязычные наименования элементов как наиболее распространенные в научной среде.

Список литературы структурирован по четырем направлениям и включает 119 ссылок. В их числе монографии и научные издания — 44 наименования [1–44], учебники и учебные пособия — 59 наименований [45–103], сборники задач — 4 наименования [140–143], энциклопедии и справочники — 12 наименований [144–155].

В заключение авторы выражают благодарность преподавателям и сотрудникам кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета за полезные советы и замечания, а также Н. Б. Осауленко за помощь в подготовке иллюстраций для учебного пособия. Особая благодарность авторов научному редактору профессору кафедры физики твердого тела ПетрГУ Л. А. Алешиной за замечания и предложения по содержательной части книги, а также кропотливую корректировку текста.

Предисловие ко второму изданию

Со времени первого издания учебного пособия «Физика твердого тела для инженеров» прошло 5 лет. В значительной степени материал, изложенный в книге, базировался на курсе лекций «Физика твердого тела» и «Физика конденсированного состояния», читаемых на протяжении многих лет для студентов инженерных специальностей физико-технического факультета Петрозаводского государственного университета. Необходимость появления учебного пособия, рассчитанного на поддержку указанных лекционных курсов, была связана с тем, что в большинстве существующих учебников материал изложен с привлечением серьезного математического аппарата и рассчитан на хорошую подготовку студентов по теоретической физике. Вместе с тем в вузовские образовательные программы для инженерных специальностей не включены необходимые курсы. С другой стороны, те учебные пособия, где основные вопросы физики твердого тела рассматриваются в вариантах, в той или иной степени адаптированных для будущих инженеров, либо труднодоступны, либо не переведены на русский язык. Пятилетний опыт показал, что учебное пособие «Физика твердого тела для инженеров» востребовано и успело стать хорошей поддержкой для одноименного курса лекций. С другой стороны, возникла необходимость доработки и внесения изменений и исправлений в первый вариант книги. Авторами получены отзывы, включающие в себя как положительную оценку учебника со стороны преподавателей, аспирантов и студентов, так и некоторые замечания, связанные с допущенными неточностями и опечатками. Кроме того, за прошедшие с момента первого издания учебника годы физика твердого тела, как и любая фундаментальная наука, значительно шагнула вперед. В частности, это касается появления новых материалов с уникальными свойствами. По этой причине материал книги был несколько модифицирован и расширен.

Первая глава дополнена новым разделом «Квазикристаллы», посвященным структуре и свойствам этих интереснейших объектов, за открытие которых израильский ученый Даниэль Шехтман в 2011 году был удостоен Нобелевской премии. Из этой главы исключен параграф, в котором рассматривались методы определения структуры аморфных твердых тел. Вместо него в учебное пособие включена пятнадцатая глава, где приводятся сведения о структуре аморфных материалов и методах ее определения, а также рассмотрены вопросы, касающиеся природы дефектов и свойств этих объектов. Появилось приложение, в котором кратко представлены сведения о недавно открытом материале — графене. Здесь приведены данные, касающиеся атомной и зонной структуры графена. Библиография к тексту учебника пополнилась 27 литературными источниками [104–139], также дополнен перечень понятий в предметном указателе.

Авторы по-прежнему глубоко признательны сотрудникам и преподавателям кафедры физики твердого тела ПетрГУ за помощь в подготовке второго издания учебного пособия, а также тем, кто своими замечаниями и полезными советами помог улучшить качество представленного ниже материала.

ГЛАВА I

ПРИНЦИПЫ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. ЭЛЕМЕНТЫ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

I.1. Классификация конденсированных сред

Из агрегатных состояний вещества два — жидкое и твердое — называются конденсированными. В обоих состояниях тела представляют собой совокупности сильно взаимодействующих частиц (атомов, электронов, ядер и т. д.). Расстояния между частицами в этих телах устанавливаются так, чтобы силы притяжения и отталкивания были уравновешены. Поэтому конденсированные системы оказывают большое сопротивление изменению объема. Те из них, которые кроме этого оказывают сильное сопротивление изменению формы, называют твердыми системами, или твердыми телами. Жидкости легко меняют форму, но не объем. На границе между жидкими и твердыми телами находятся аморфные материалы, которые сохраняют форму длительное, но не бесконечно долгое время.

Более детальная классификация конденсированных сред может быть проведена на основе представлений о характере взаимного расположения составляющих их частиц. Для выяснения структурных закономерностей, возникающих при конденсации системы частиц, предложена модель, основывающаяся на представлении о системе, состоящей из абсолютно несжимаемых и не притягивающихся друг к другу шаров [55].

Пусть модельная система состоит из совокупности N несжимаемых шаров радиуса R . Потенциал взаимодействия таких шаров $U(r)$ (r — расстояние между центрами шаров) будет иметь вид бесконечно высокой ступени (рис. 1.1).

В области I ($0 \leq r \leq 2R$) величина потенциала взаимодействия стремится к бесконечности $U_I \rightarrow \infty$, в области II ($r > 2R$) $U_{II} = 0$. Это значит, что взаимодействие шаров сводится только к бесконечным силам отталкивания, возникающим при соприкосновении шаров. Разместим N несжимаемых шаров хаотически в объеме V и рассмотрим структуру системы в зависимости от некоторого параметра $p = V/v$, обратно пропорционального концентрации частиц. Здесь $v = Nv_0 = \frac{4}{3}\pi R^3 N$ — суммарный объем всех шаров, а v_0 — объем одного шара. Большим значениям параметра p ($p \rightarrow \infty$) формально отвечает разбавленный

раствор частиц в пустоте, среднее расстояние между частицами в этом случае больше их диаметра. Это состояние можно сравнить с моделью идеального газа.

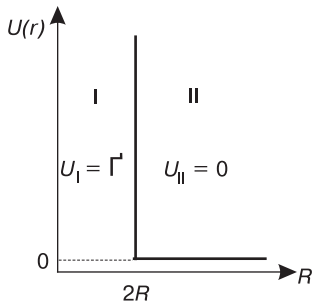


Рис. 1.1. Потенциальная энергия двух несжимаемых, непритягивающихся шаров радиуса R

Будем увеличивать число шаров либо уменьшать объем системы до тех пор, пока частицы не начнут соприкасаться друг с другом. В этом случае среднее расстояние между ними станет $r_{cp} = 2R$, и силы отталкивания остановят процесс сжатия. При малых значениях p получим разбавленный раствор пустоты в *конденсате* частиц. Следовательно, конденсированное состояние можно охарактеризовать непрерывной сеткой контактных или, иначе говоря, *координационных* связей, проходящих через весь объем системы. Этому состоянию соответствуют значения $p \sim 1 \div 3$ в зависимости от формы частиц и *координационного числа* n , равного числу ближайших соседей, окружающих данную частицу системы. В нашей модели такими частицами являются шары, соприкасающиеся с каким-либо данным шаром.

Представление о характере «структуры» газа и конденсированной системы можно получить на примере двумерных диаграмм (рис. 1.2), построенных для частиц круглой и квадратной формы. «Структура» газа (если в случае газа вообще можно говорить о какой-либо структуре) (рис. 1.2, а) неупорядоченная, в ней отсутствуют соприкасающиеся частицы. Значения параметра p здесь велики, а координационное число $n = 0$. Если в газе образуются молекулы или временные группы частиц, то можно говорить о внутримолекулярных координационных числах (например, в молекулах водяного пара они равны соответственно 1 и 2 для атомов водорода и кислорода). При этом межмолекулярное координационное число по-прежнему остается равным нулю.

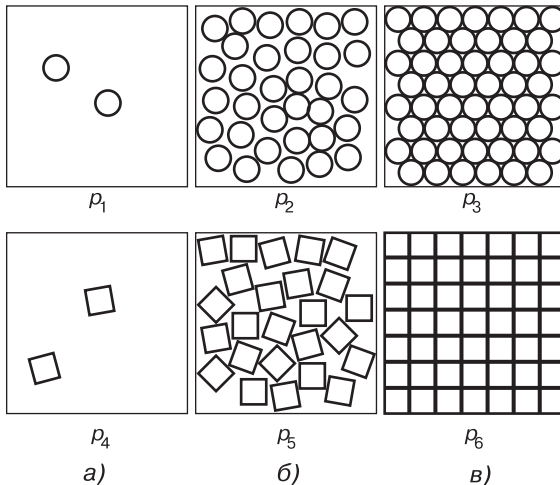


Рис. 1.2. Двумерные диаграммы систем круглых и квадратных частиц ($p_1 > p_2 > p_3$; $p_4 > p_5 > p_6$; p_6 имеет минимальное значение, равное 1)

Конденсированная система может находиться в двух принципиально разных структурных состояниях: неупорядоченном («жидкость» и «аморфное тело», рис. 1.2, б) и упорядоченном («кристалл», рис. 1.2, в). В неупорядоченной структуре координационное число от частицы к частице флуктуирует около среднего значения $n = n_{cp} \pm \Delta n$. Упорядоченная структура характеризуется *законом периодичности*. Его смысл в том, что одинаковые или структурно эквивалентные частицы имеют равные координационные числа $n_i = \text{const}$, где i — номер семейства структурно эквивалентных частиц. Этот закон нарушается только на границе системы.

Моделью трехмерной неупорядоченной системы может служить сыпучее тело (шарики, крупа, песок и т. д.), насыпанное в сосуд и уплотняемое силой тяжести. При легких встряхиваниях сосуда объем пустот уменьшается и плотность системы несколько возрастает. По аналогичной причине (т. е. уменьшение объема пустот) уменьшается объем большинства жидкостей при кристаллизации и возрастает координационное число. Увеличение объема, наблюдаемое при кристаллизации некоторых жидкостей (например воды), связано с уменьшением координационного числа при переходе жидкость—кристалл. Оно объясняется образованием в кристалле направленных связей.

Структурный переход от газа к жидкости можно осуществить непрерывно, путем одновременного сжатия по всему объему газа. При достаточно большом уплотнении любой системы несжимаемых частиц в ней возникает особенность, обусловленная закономерностью в расположении ближайших соседей. Центры таких частиц будут отстоять друг от друга на расстояниях, приблизительно равных диаметру частиц. Эта структурная закономерность, или *корреляция*, носит название *ближнего порядка*. Корреляция в расположении первых соседей вызовет корреляцию в расположении вторых и ряда следующих соседей. Однако некоторый разброс в относительном расположении частиц $\Delta r/r$ с увеличением расстояния между ними уменьшает степень корреляции при удалении от какой-либо частицы системы, принятой в качестве исходной. Радиус области ближнего порядка, или *радиус корреляции*, определяет степень неупорядоченности структуры. В жидкостях и аморфных телах этот радиус обычно составляет несколько межатомных расстояний.

Ближний порядок является отличительным признаком конденсированной системы и отсутствует в разреженном газе. В газе, сжатом до плотности жидкости или стекла, даже при температурах выше критической возникает ближний порядок. Ближний порядок есть следствие несжимаемости частиц, т. е. геометрии, обусловленной силами отталкивания. Характеристикой неупорядоченной структуры является *функция распределения частиц*, которую мы рассмотрим ниже в применении к аморфным телам.

Упорядоченная система, соответствующая некоторому закону периодичности, обладает строгой корреляцией в расположении как близких, так и сколь угодно удаленных друг от друга частиц. Это свойство системы частиц называется *дальним порядком*. Конденсированная система с дальним порядком представляет собой идеальный кристалл. В системе координат, связанной с кристаллической структурой, можно точно указать координаты всех ее узловых точек, положение которых определяет положение элементов структуры (атомов, молекул, групп атомов).

Вероятность распределения узлов периодической структуры описывается δ -функцией, которая равна нулю во всем объеме ($\delta = 0$), кроме узловых точек, в которых $\delta = 1$. Если провести через какой-либо элемент структуры радиус-вектор, блуждающий, как луч прожектора, и зафиксировать его положение в тот момент, когда он встретит другой узел, то, продолжив его в пространстве, получим прямую с периодически расположенными узлами. Плотность вероятности вдоль узловой прямой можно изобразить периодической «гребенкой» из бесконечно тонких зубцов с высотой $\delta = 1$. Длина периода будет зависеть от направления узловой прямой в структуре [55].

1.1.1. Кристаллическое состояние и его классификация

В окружающем нас мире имеется огромное число веществ в кристаллическом состоянии, которым присущи многие весьма разнообразные свойства, определяемые как различным внутренним строением, так и природой атомов, входящих в их состав. Вообще кристаллическое состояние можно определить как такое состояние вещества, в котором составляющие его атомы, молекулы либо группы атомов (в дальнейшем будем называть их частицами) расположены строго периодически, образуя геометрически закономерную кристаллическую структуру. Однако, несмотря на общность такого представления, кристаллические тела в реальности могут иметь различные виды [59].

а) Идеальные монокристаллы

Как и любая идеализация, идеальные монокристаллы представляют собой некую модель, с помощью которой легко представить атомное строение кристаллического твердого тела. В рамках этой модели имеет место *трансляционная симметрия* в расположении частиц. Определим кристалл как тело, состоящее из частиц, расположенных в пространственной решетке так, что можно ввести три некопланарных вектора элементарных трансляций (перемещений) \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} . Перемещающая кристалл как целое параллельно самому себе на вектор $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, где m , n и p — произвольные целые числа, мы можем тем самым построить всю кристаллическую решетку. Таким образом, идеальный монокристалл обладает свойством инвариантности относительно смещения: $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$, где \vec{r} — вектор, связывающий начало координат (принятое в произвольной частице) с любой другой частицей. Трансляционная симметрия в идеальном монокристалле эквивалентна существованию дальнего порядка в расположении частиц.

б) Монокристаллы с дефектами

Дефекты — это нарушения идеального дальнего порядка. По своему характеру они подразделяются на точечные, линейные, плоские и объемные.

Число дефектов в кристалле может быть как очень мало, так и сравнимо с числом атомов в нем. Например, в сплавах металлов такие дефекты вызваны введением в расплав основного металла различных компонентов. В зависимости от концентрации дефектов в кристаллическом материале свойства его могут кардинально меняться. В этом случае можно говорить о сохранении дальнего порядка лишь в среднем.

в) Поликристаллы

Это наиболее распространенное в природе состояние вещества. Поликристаллы состоят из большого числа различным образом ориентированных малых кристаллов (*кристаллитов*), представляющих собой идеальные монокристаллы или монокристаллы с дефектами. В них дальний порядок сохраняется только в пределах одного кристаллита.

г) Двумерные квазиплоские системы

К таким телам относятся пленки или поверхностные слои, возникающие по тем или иным причинам на поверхности твердых тел. Трансляционная симметрия в них имеет место лишь параллельно поверхности слоя. Особые свойства пленок обусловлены различием сил, действующих на их внешнюю и внутреннюю поверхности.

д) Квазикристаллы

Их существование обнаружено в 1984 году в сплаве алюминия (Al) и марганца (Mn), полученном быстрым (1000 К в 1 мс) охлаждением расплава. Структурные единицы в них представляют собой *кластеры*, существующие в виде икосаэдров из атомов Al, «вставленных» во вдвое большие икосаэдры из атомов Mn. Кластеры располагаются в пространстве квазипериодически.

е) Фуллерены

Впервые фуллерен был смоделирован группой ученых из США в 1985 году, а затем получен теми же учеными экспериментально испарением графита при высоких (~ 1000 °C) температурах. Фуллерен представляет собой семейство шарообразных замкнутых полых молекул углерода разных размеров. Разные фуллерены отличаются числом атомов углерода в молекуле. Их общая химическая формула C_n , где n — количество атомов углерода, образующих данную молекулу фуллерена. На сегодня известны фуллерены C_{32} , C_{44} , ..., C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{92} , ..., C_{240} , C_{550} , ...

ж) Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы представляют собой промежуточные фазы, находящиеся в жидком состоянии, которые характеризуются только ближним порядком в расположении частиц и одновременно обладают анизотропией (зависимостью свойств от направления), характерной для кристаллов. Жидкие кристаллы существуют в определенном температурном интервале, ниже которого кристаллизуются во вполне упорядоченный кристалл, а выше — «плавятся» в изотропную жидкость. Они являются молекулярными веществами и обладают структурной упорядоченностью, промежуточной между кристаллической и жидкостной.

1.1.2. Аморфное состояние

В аморфных твердых телах отсутствует трансляционный дальний порядок. Расстояния между соседними атомами близки к средним значениям, поэтому считается, что в аморфных телах реализуется ближний порядок в расположении атомов. Конфигурация ближайшего окружения, как правило, соответствует таковой в одной из кристаллических фаз данного соединения. С ростом расстояния

от атома, выбранного за начальный, взаимная корреляция в их расположении все больше нарушается. Относительный порядок в аморфном твердом теле обычно сохраняется только в пределах $3 \div 5$ межатомных расстояний. Поэтому аморфные тела в основном *изотропны*, т. е. их свойства одинаковы по всем направлениям внутри тела, в отличие от кристаллов, проявляющих свойство *анизотропии* [11, 37, 68].

Одна из форм существования некристаллических аморфных твердых тел — стеклообразное состояние. Среди всех других видов некристаллических твердых тел стеклообразные вещества отличаются тем, что они получают при переохлаждении жидкости (оксидного расплава, водного раствора солей, полимера в текучем состоянии, жидкого металлического расплава и т. д.). Процессы охлаждения осуществляются с такой скоростью, что кристаллизация не успевает произойти до перехода вещества в твердое состояние. В этом случае подвижность составляющих жидкость частиц становится столь малой, что скорость процесса кристаллизации стремится к нулю и вещество может сохраняться в твердом аморфном состоянии сколь угодно длительное время.

1.1.3. Жидкое и газообразное состояния

Жидкое состояние вещества является промежуточным между твердым и газообразным состояниями. Отличаясь от твердого тела и газа, жидкость имеет черты сходства с каждым из этих состояний [98, 99].

Жидкость, как и газ, принимает форму сосуда, в котором она находится. Молекулы жидкости и газа совершают хаотические перемещения, сталкиваясь друг с другом. Однако, наряду с этим, имеются существенные качественные различия этих двух состояний.

Расстояние между молекулами газа при невысоких давлениях много больше радиусов самих молекул, т. е. практически весь объем, занятый газом, остается свободным. В жидкости же большая часть объема занята молекулами, так что свободный объем много меньше объема, занятого молекулами.

Средняя кинетическая энергия частиц газа определяется абсолютной температурой T и равна $\frac{3}{2}k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана. Эта энергия больше потенциальной энергии их взаимодействия U . Напротив, в жидкости потенциальная энергия взаимодействия молекул больше средней кинетической энергии их движения.

В газе частицы сталкиваются при их поступательном движении, причем частота столкновений зависит от массы частиц, их размеров и температуры. В жидкости каждая частица совершает колебательное движение в ограниченной области пространства, которую создают окружающие ее молекулы, амплитуда этих колебаний зависит от свободного объема.

Диффузия частиц в газе происходит в результате их поступательного движения, а в жидкости она совершается в результате перескока частицы из одной свободной области в другую, поэтому коэффициенты диффузии газов во много раз превосходят коэффициенты диффузии жидкостей.

Кроме того, жидкое состояние по ряду важных показателей близко к твердому. Это проявляется, в частности, в том, что межмолекулярные расстояния

в жидкости близки к таковым в твердом теле, т. к. при плавлении последнего объем вещества изменяется незначительно (обычно он увеличивается не более чем на 10 %). Различие в энергиях межмолекулярного взаимодействия в жидкости и в твердом теле также невелико. Это следует из того факта, что теплота плавления $\Delta Q_{пл}$ много меньше теплоты испарения $\Delta Q_{исп}$. Например, для воды $\Delta Q_{пл} = 6$ кДж/моль, а $\Delta Q_{исп} = 45$ кДж/моль; для бензола $\Delta Q_{пл} = 11$ кДж/моль, а $\Delta Q_{исп} = 48$ кДж/моль [144, 148].

Теплоемкость вещества при плавлении меняется очень слабо, т. е. ее показатели близки для обоих состояний. Отсюда следует, что характер теплового движения частиц в жидкости в некоторой степени схож с таковым в твердом теле. Жидкость, как и твердое тело, выдерживает без разрыва большие растягивающие усилия.

Различие между жидкостью и твердым телом заключается в текучести: твердое тело сохраняет свою форму, жидкость даже под влиянием небольшого усилия легко ее меняет. Эти свойства вытекают из таких особенностей строения жидкости, как сильное межмолекулярное взаимодействие, ближний порядок в расположении молекул и способность молекул сравнительно легко менять свое положение.

При нагревании жидкости от температуры замерзания до температуры кипения ее свойства плавно меняются, с нагреванием постепенно усиливаются черты сходства жидкости с газом.

1.2. Кристаллическая решетка

Особенность строения кристаллических веществ состоит в наличии периодичности в расположении образующих их частиц. Она обусловлена действием многих сил или процессов, возникающих при взаимодействии частиц. Абстрактным геометрическим построением, позволяющим выяснить законы симметрии структуры кристалла, является *пространственная решетка*. Она строится как трехмерная периодическая сетка, соединяющая идентичные точки кристалла, называемые *узлами решетки* [83]. Следует отметить, что в узлах пространственной решетки может и не быть никаких частиц.

Следует разграничивать понятия кристаллической структуры и пространственной решетки. Кристалл — это совокупность атомов или молекул, определенным образом расположенных в пространстве. Кристаллические структуры изображаются моделями, в которых показано расположение каждого атома относительно его соседей. В кристалле имеется эталон или мотив, путем повторения которого создается целый кристалл. Пространственная решетка же показывает, как распределяются мотивы в пространстве и в общем случае, когда мотив составляет группа атомов или молекул, пространственная решетка отлична от реальной структуры кристалла. Поэтому узел решетки может отличаться от места, занимаемого атомом в кристалле.

Если выбрать произвольный узел 0 и связать его с ближайшими идентичными соседними узлами некомпланарными векторами \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} (рис. 1.3), то на их основе можно заполнить все пространство кристалла узлами, а связывающие их линии образуют периодическую сетку.

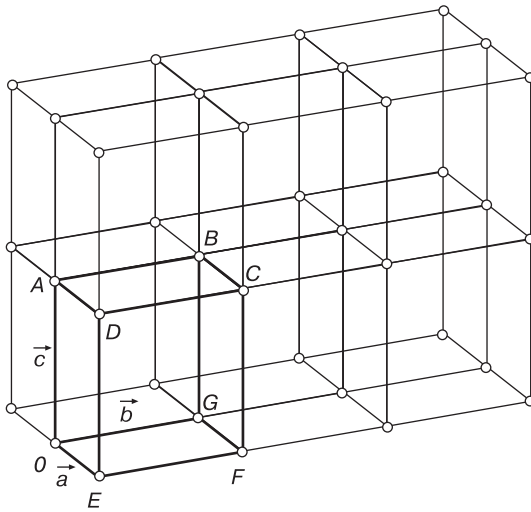


Рис. 1.3. Пространственная решетка. Кругами обозначены узлы — идентичные точки

Векторы \vec{R} , соединяющие начало координат, выбранное в произвольном узле решетки, с любым ее узлом, называются *векторами трансляций*. Как уже было сказано выше, любой такой вектор можно записать в виде $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$, где m, n, p — целые числа, которые называют *индексами узлов пространственной решетки*. Обозначение узлов решетки — $[[mnp]]$. Если трансляция по какой-либо оси для данного узла совершается против направления этой оси, то соответствующий индекс отрицателен и записывается с чертой над ним. На рис. 1.4 показаны индексы нескольких узлов в косоугольной плоской сетке (индекс по третьей оси равен нулю) [75].

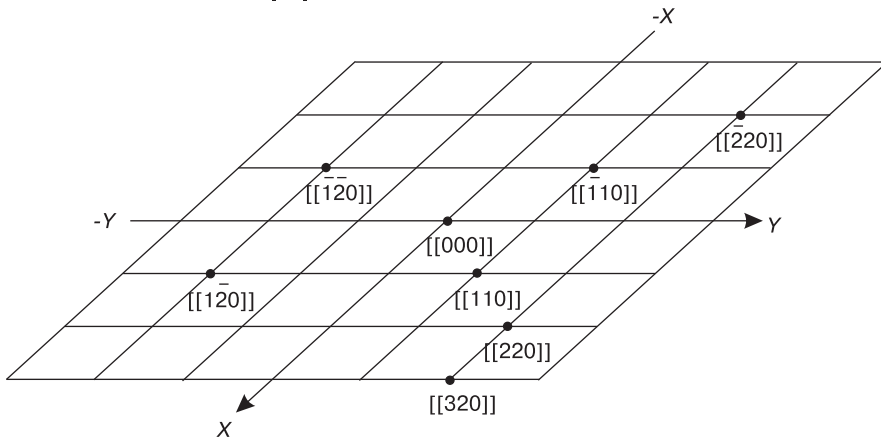


Рис. 1.4. Символы некоторых узлов в косоугольной плоской сетке

1.2.1. Элементарная ячейка. Базис решетки

Одним из основных представлений, связанных со структурой кристаллов, является понятие об *элементарной ячейке*. В общем случае элементарную ячейку

можно представить как минимальный объем кристалла, параллельные переносы (трансляции) которого в трех измерениях позволяют построить всю кристаллическую решетку. В качестве элементарной ячейки можно, например, рассмотреть параллелепипед $OABCDEF$, показанный на рис. 1.3.

Закономерности строения элементарных ячеек, в частности степень их симметричности, определяют многие свойства кристалла, в первую очередь электрические, магнитные и механические. Элементарная ячейка может содержать как один, так и несколько сортов атомов. Так, у многих металлов, например железа, хрома, меди, серебра, она состоит из одного сорта атома. В тех случаях, когда кристалл состоит из нескольких химических элементов, например натрия и хлора, элементарная ячейка будет содержать два сорта атома: натрий и хлор. Широко распространены кристаллы с элементарной ячейкой, состоящей из нескольких сцепленных друг с другом молекулярных групп, например кристаллы льда или же многих магнитных материалов. Существуют кристаллы, например белковые, элементарная ячейка которых состоит из молекул, содержащих несколько тысяч атомов.

Один из способов построения пространственной решетки состоит в трансляции (размножении) элементарной ячейки, имеющей вид элементарного параллелепипеда, построенного на трех некопланарных векторах \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , называемых *векторами основных трансляций* (рис. 1.5). За начало этих векторов можно принять любой узел пространственной решетки. Модули векторов $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$, $|\vec{c}|$ называются *периодами элементарной ячейки*, а углы между ними α , β , γ — *углами элементарной ячейки*. Если весь параллелепипед построен на основных трансляциях \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , то элементарная ячейка называется *примитивной* (обозначается буквой P). Примитивная элементарная ячейка не имеет дополнительных узлов ни внутри себя, ни на поверхности.

Каждый узел, находящийся в вершине элементарной ячейки, принадлежит еще восьми соседним элементарным ячейкам. Поскольку всего узлов (или вершин параллелепипеда) восемь, то $(8 \cdot \frac{1}{8} = 1)$ и на примитивную элементарную ячейку приходится всего один узел.

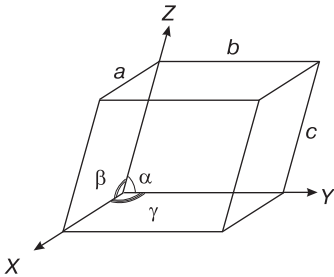


Рис. 1.5. Элементарная ячейка

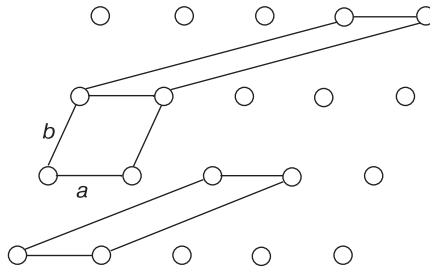


Рис. 1.6. Различные способы выбора элементарных ячеек

Казалось бы, что выбор элементарной ячейки произволен. На рис. 1.6 все три плоские ячейки примитивны. Хотя трансляции в двух из них и не являются кратчайшими, но любая из них воспроизводит при переносе параллельно самой себе

в двух направлениях всю «структуру кристалла». Однако Бравэ были сформулированы 3 правила выбора элементарных ячеек, выполняемые в указанной ниже последовательности.

1. Симметрия элементарной ячейки должна соответствовать симметрии кристалла.
2. Элементарная ячейка должна иметь максимальное число равных ребер и равных углов.
3. При условии выполнения двух первых правил элементарная ячейка должна иметь минимальный объем.

При выполнении этих правил элементарная ячейка, в отличие от примитивной, кроме узлов в вершинах, может иметь дополнительные узлы.

Совокупность координат всех узлов, приходящихся на элементарную ячейку, называют ее *базисом*. В отличие от индексов узлов кристаллической решетки, индексы базиса могут быть дробными. Они показывают доли векторов элементарных трансляций по соответствующей оси для данного узла базиса элементарной ячейки. Сложную ячейку обычно выбирают так, чтобы узлы находились либо в центрах граней, либо в центре объема. Поэтому принята система наиболее распространенных видов сложных ячеек.

Приведем примеры сложных элементарных ячеек, в узлах которых находятся атомы одного сорта.

Объемноцентрированная ячейка (обозначается буквой I) (рис. 1.7, а). Кроме узла, находящегося в начале координат, она имеет дополнительный узел, расположенный на пересечении телесных диагоналей. Таким образом, на данную элементарную ячейку приходится всего два узла и ее базис $[[000], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$.

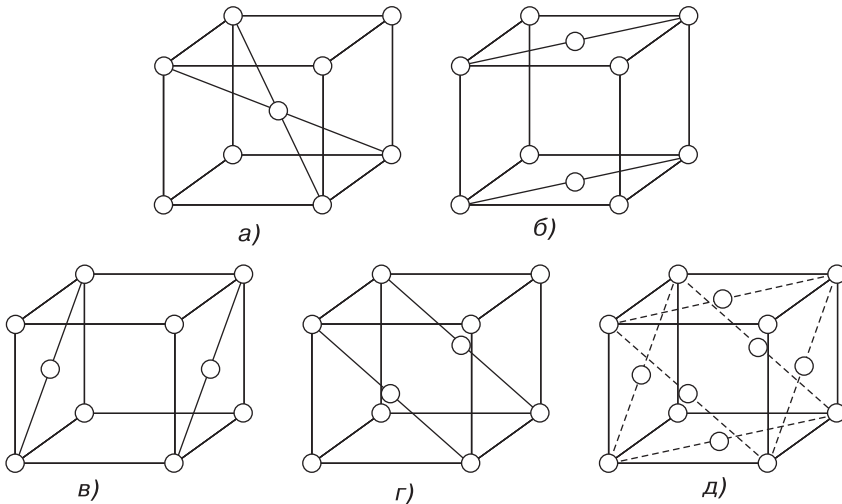


Рис. 1.7. Примеры элементарных ячеек

Базоцентрированная ячейка (обозначается буквой С) (рис. 1.7, б), так же, как и объемноцентрированная, характеризуется базисом из двух узлов, индексы

которых $[[000]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$. На рисунке видно, что в этой ячейке дополнительные узлы находятся в центрах граней, перпендикулярных оси c . Ясно, что данные узлы принадлежат этой ячейке только наполовину, но т. к. таких граней в ячейке две, то ей принадлежит один узел, находящийся на грани.

Бокоцентрированная ячейка. Возможны два варианта: А-ячейка, в которой центрирована грань, перпендикулярная оси a , и В-ячейка, где дополнительные узлы находятся в центре граней, перпендикулярных оси b , базисы которых соответственно: А — $[[000]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$ (рис. 1.7, *г*), В — $[[000]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$ (рис. 1.7, *в*).

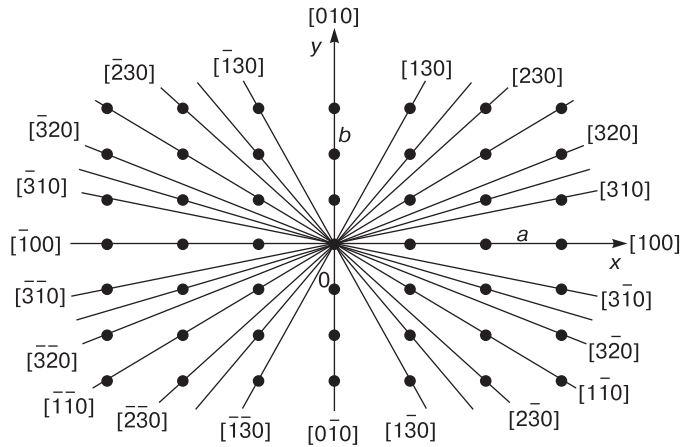
Гранецентрированная ячейка (рис. 1.7, *д*) (обозначается буквой F). Дополнительные узлы находятся в центрах граней. Общее число узлов, приходящихся на гранецентрированную ячейку, — четыре. Ее базис $[[000]]$, $[[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]]$, $[[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]]$.

1.2.2. Кристаллографические направления, плоскости и зоны

Кристаллографическим направлением называют направление прямой, проходящей как минимум через два узла решетки. *Индексы направлений* рассчитываются как разность индексов узлов, через которые проходит прямая.

Приведем пример: пусть прямая проходит через узлы решетки с индексами $[[111]]$ и $[[422]]$, следовательно, индексы направлений можно рассчитать как $4 - 1 = 3$; $2 - 1 = 1$; $2 - 1 = 1$. В этом случае индекс направления $[311]$ (обозначение $[mnp]$). На рис. 1.8 линиями показаны кристаллографические направления в плоской (плоскость xy) сетке узлов и соответствующие им символы.

Рис. 1.8. Символы некоторых направлений в плоской сетке



Кристаллографические плоскости

Введем понятие кристаллографической плоскости. Кристалл можно представить в виде совокупности плоскостей, на которых расположены центры частиц.

Пусть плоскость проходит через координатные оси в узлах, которые находятся от начала координат на расстоянии ma , nb , pc . Индексы этих узлов соответственно $[[m00]]$, $[[0n0]]$, $[[00p]]$. Обратные числа $1/m$, $1/n$, $1/p$. Приведем эти числа

к общему знаменателю: $\frac{np}{mnp}, \frac{mp}{mnp}, \frac{nm}{mnp}$. Произведения $np = H, mp = K, mn = L$ представляют собой индексы данной кристаллографической плоскости, которые в кристаллографии носят название *индексов Миллера*. Обозначают индексы Миллера записью в круглых скобках без запятых (HKL) . Правильно произносить такую запись для конкретной плоскости, например (110) , следует как «один-один-ноль». Например, плоскость проходит через узлы $[[003]]$; $[[020]]$; $[[001]]$. Обратные числа — $1/3, 1/2, 1$, следовательно, данная плоскость имеет индексы Миллера (236) . Если плоскость пересекает ось координат в области отрицательных значений, то ее индекс Миллера будет отрицательным и записывается с чертой над ним, например $(0\bar{1}0)$.

Вследствие периодичности кристаллической решетки каждая плоскость имеет очень много параллельных ей плоскостей — *семейство плоскостей*. Индексы ближайшей к началу координат плоскости семейства (HKL) характеризуют все данное семейство плоскостей (рис. 1.9). Ближайшая к началу координат плоскость семейства отсекает на осях элементарных трансляций x, y, z отрезки $a/H, b/K, c/L$.

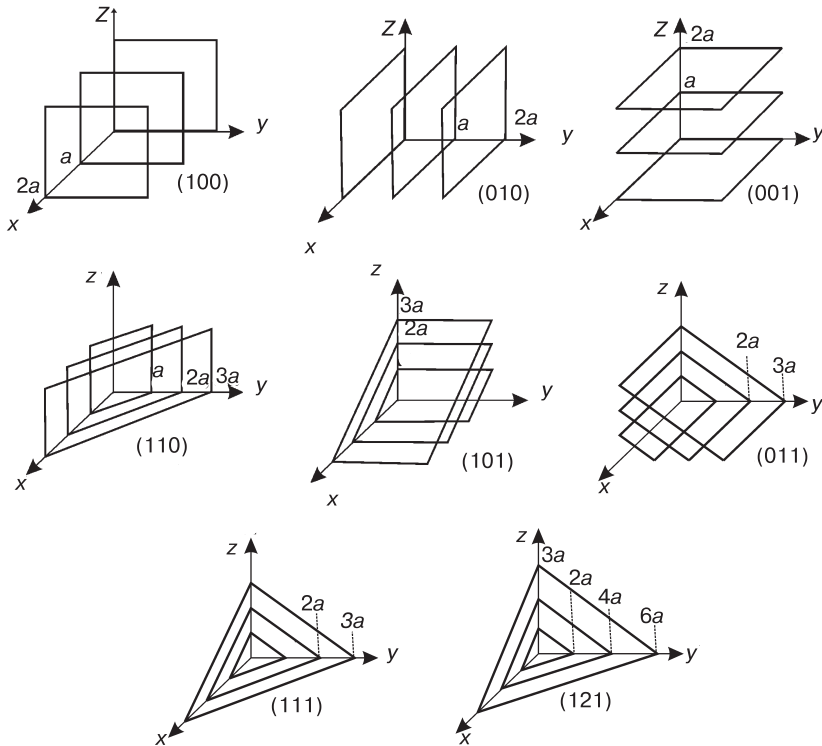


Рис. 1.9. Символы основных плоскостей в кубической решетке

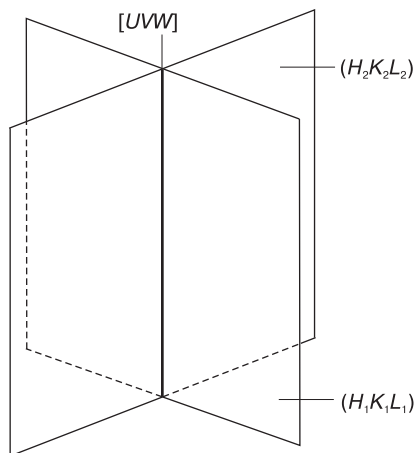
Кристаллографические плоскости одного семейства находятся на равных расстояниях друг от друга. Кратчайшее расстояние между этими плоскостями,

измеренное по нормали к ним, называется *межплоскостным расстоянием* и обозначается d_{HKL} .

Кристаллографическая зона

Семейство плоскостей, имеющих общую прямую, называют кристаллографической зоной, а общую прямую — осью зоны (рис. 1.10).

Рис. 1.10. Две плоскости с индексами $(H_1K_1L_1)$ и $(H_2K_2L_2)$ принадлежат зоне с индексами $[UVW]$



Если две плоскости с индексами Миллера $(H_1K_1L_1)$ и $(H_2K_2L_2)$ принадлежат одной зоне, то *индексы оси зоны* U, V, W можно найти так:

$$U/V/W = (K_1L_2 - K_2L_1)/(L_1H_2 - L_2H_1)/(H_1K_2 - H_2K_1).$$

Символы оси зоны, как и символы направлений, записываются тремя цифрами в квадратных скобках $[UVW]$.

1.2.3. Сингонии кристаллов

На основе перечисленных в подпараграфе 1.2.1 принципов выбора элементарной ячейки Бравэ всю совокупность кристаллов можно отнести к семи различным группам, названным *сингониями*. К одной сингонии относятся кристаллы, имеющие одинаковую кристаллографическую систему координат и одинаковую симметрию элементарной ячейки (табл. 1.1) [75].

Таблица 1.1. Кристаллографические сингонии и их характеристики

Кристаллографические сингонии	Соотношение между периодами элементарной ячейки	Углы между осями
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная (ромбоэдрическая)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Ромбическая	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Моноклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

В зависимости от числа равных длин трансляций и углов сингонии принято разделять на 3 категории: высшую, среднюю и низшую. К высшей категории относится кубическая сингония, к средней — гексагональная, тетрагональная и тригональная, и к низшей категории причисляют ромбическую, моноклинную и триклинную сингонии.

В литературе часто можно встретить описание только шести сингоний. Дело в том, что тригональная (или иначе ромбоэдрическая) и гексагональная сингонии имеют одинаковые по форме элементарные ячейки. Поэтому тригональную сингонию принимают за частный случай гексагональной.

1.2.4. Решетки Бравэ. Ячейка Вигнера–Зейтца

Решетки Бравэ















Каждую кристаллическую структуру можно охарактеризовать определенным набором элементарных трансляций. В зависимости от соотношения значений и взаимной ориентации основных трансляций a , b , c получаются решетки, отличающиеся друг от друга своей симметрией. Бравэ доказал, что существует всего 14 типов решеток, отличающихся своей симметрией. Они названы *решетками Бравэ*. Среди этих 14 решеток 7 являются примитивными и 7 — базисными. Распределение 14 решеток Бравэ по 7 сингониям показано в табл. 1.2.

Ячейка Вигнера–Зейтца

Вигнером и Зейтцем был предложен способ построения таких примитивных ячеек, которые обладали бы полной симметрией решетки Бравэ. Этот способ состоит в том, что произвольно выбранный узел решетки Бравэ соединяют прямыми линиями с ближайшими эквивалентными узлами; затем проводят плоскости, перпендикулярные этим прямым и проходящие через их середину (рис. 1.11, *a*). В результате получают замкнутую область пространства с центром в выбранном узле, все точки которой лежат ближе к этому узлу, чем к любому другому узлу решетки. Эта область носит название *ячейки Вигнера–Зейтца*. Она примитивна, поскольку только атом в центре принадлежит ей. Объем ее равен объему элементарной ячейки, построенной на кратчайших трансляциях решетки.

Ячейка Вигнера–Зейтца для примитивной кубической решетки имеет форму куба. Для объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетки выберем в качестве исходного узла центральный узел куба. Восемь перпендикулярных плоскостей, проведенных через середины отрезков, соединяющих исходный узел с узлами, находящимися в вершинах куба, образуют правильный восьмигранник (октаэдр). Шесть перпендикулярных плоскостей, проведенных через середины отрезков, соединяющих исходный узел с узлами, находящимися в центре соседних кубов, отсекут шесть вершин октаэдра, образуя четырнадцатигранник. Восемь его граней — правильные шестиугольники, а шесть граней — квадраты (рис. 1.11, *б*). Аналогично можно построить ячейку Вигнера–Зейтца для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки (рис. 1.11, *в*). Ячейки Вигнера–Зейтца будут в дальнейшем необходимы при рассмотрении тепловых и электрических свойств кристаллических твердых тел.

Таблица 1.2. Решетки Бравэ [83]

Сингония	Тип решетки			
	Примитивная	Базоцентри- рованная	Объемноцентри- рованная	Гранецентри- рованная
Триклинная				
Моноклинная				
Ромбическая				
Тригональная (ромбоэдрическая)				
Тетрагональная				
Гексагональная				
Кубическая				

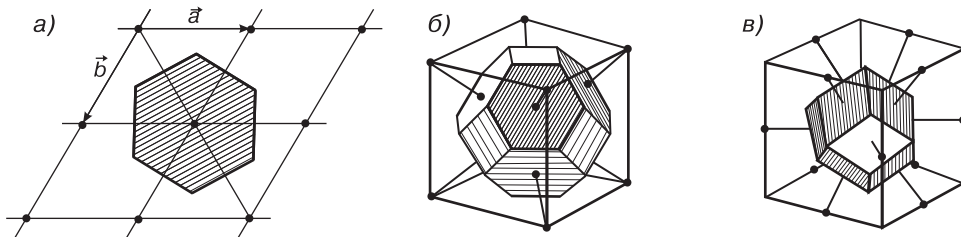


Рис. 1.11. Ячейка Вигнера-Зейтца: *a)* — двумерный случай (заштрихованная область); *б)* — для объемноцентрированной кубической ячейки; *в)* — для гранецентрированной кубической ячейки [74]

1.3. Симметрия кристаллов

При описании структуры кристалла необходимо определить сингонию кристалла, т. е. выбрать кристаллографическую систему координат и элементарную ячейку.

ку, определить базис элементарной ячейки и набор операций симметрии, при помощи которых будет осуществляться перенос кристаллической структуры параллельно самой себе.

К операциям (или преобразованиям) симметрии относятся:

1. *Трансляционные преобразования*, определяемые вектором $\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$.
2. *Операции вращения и отражения*, приводящие к совмещению решетки с самой собой. Их называют *точечными операциями или группами симметрии*.
3. Сложные симметрические преобразования, состоящие из комбинации первых двух операций, образуют пространственные группы симметрии.

1.3.1. Точечные операции симметрии

Воображаемые точки, линии и плоскости, с помощью которых осуществляются упомянутые операции вращения и отражения, называются *элементами симметрии*. В кристаллографии для обозначения операций симметрии и соответствующих им элементов симметрии служат специальные символы. Наиболее распространенными из них являются международные символы, принятые Интернациональным союзом кристаллографов, и символика, основанная на формулах симметрии [27]. Перечислим элементы и связанные с ними операции симметрии.

Центр симметрии (центр инверсии) — это некая воображаемая точка внутри кристаллической решетки, характеризующаяся тем, что любая прямая, проведенная через нее, встречает идентичные друг другу узлы решетки на равных расстояниях от центра. Симметричное преобразование в центре симметрии — это зеркальное отражение кристаллической решетки в точке. Обозначается центр симметрии буквой *C*.

Поворотные оси симметрии представляют собой прямые линии, при повороте вокруг которых на некоторый определенный угол кристаллическая решетка совмещается сама с собой. По формуле симметрии поворотные оси обозначают буквами L_n , где n — порядок оси, который может принимать значения только 1; 2; 3; 4; 6. Порядок оси симметрии n показывает, сколько раз решетка совместится сама с собой при полном повороте вокруг этой оси. Таким образом, поворотные оси определяют вращение вокруг них на углы 2π (первый порядок), $2\pi/2$ (второй порядок), $2\pi/3$ (третий порядок), $2\pi/4$ (четвертый порядок), $2\pi/6$ (шестой порядок), которое приводит к совмещению решетки с самой собой. Геометрические обозначения поворотных осей различных порядков приведены в табл. 1.3. Следует особо отметить, что в кристаллах невозможны оси симметрии 5-го порядка и порядка, большего чем 6. Это ограничение связано с тем, что в кристаллическом состоянии вещество представляет собой систему материальных частиц, симметрично повторяющихся в пространстве. Такие симметричные ряды, непрерывно заполняющие пространство, несовместимы с осями 5-го, 7-го и других порядков. Доказательство этого утверждения можно обнаружить в любом учебнике по кристаллографии.

Плоскости зеркального отражения делят фигуру на две части, расположенные друг относительно друга как предмет и его зеркальное отражение.

В интернациональной системе плоскость зеркального отражения принято обозначать символом m или P по формуле симметрии.

Совокупностью P, C, L_2, L_3, L_4, L_6 (табл. 1.3) исчерпываются все возможные *точечные операции симметрии первого рода*.

Таблица 1.3. Элементы симметрии и их обозначения

Название	Обозначение		Изображение по отношению к плоскости чертежа	
	международн. символ	по формуле симметрии	перпендикулярное	параллельное
Плоскость симметрии	m	P	$\parallel // =$	
Центр симметрии	T	C	$C \cdot \bigcirc$	
Поворотные оси симметрии	n	L_n		
двойная	2	L_2		
тройная	3	L_3		
четверная	4	L_4		
шестерная	6	L_6		
Инверсионная ось симметрии	\bar{n}	$L_{\bar{n}} = L_{ni}$		
тройная	$\bar{3}$	$L_{\bar{3}} = L_{3i}$		
четверная	$\bar{4}$	$L_{\bar{4}} = L_{4i}$		
шестерная	$\bar{6}$	$L_{\bar{6}} = L_{6i}$		

Точечные операции симметрии второго рода представляют собой совместное действие двух операций симметрии: вращение и инверсия в центре симметрии или вращение и отражение в плоскости симметрии.

Инверсионная ось симметрии представляет собой сочетание поворота вокруг оси вращения на угол $2\pi/n$ с одновременным отражением в центре симметрии.

Имеются инверсионные оси первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядка (обозначения в международной символике — $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$). Инверсионная ось первого порядка $\bar{1}$ эквивалентна центру симметрии C , а второго $\bar{2}$ —

плоскости симметрии P . Инверсионная ось $\bar{4}$ всегда одновременно является поворотной осью L_2 (но не наоборот). Инверсионная ось $\bar{3}$ может рассматриваться как совокупность отдельно действующих оси L_3 и центра инверсии C .

Кроме инверсионных осей, в точечных операциях симметрии второго рода иногда пользуются так называемыми *зеркально-поворотными осями симметрии*, которые представляют собой сочетание оси симметрии и отражения в плоскости симметрии, перпендикулярной этой оси. Однако в международной символике эти операции симметрии не указываются, поскольку все зеркально-поворотные оси, возможные в кристаллах, можно заменить инверсионными осями симметрии.

Полный список точечных операций симметрии и их обозначений приведен в табл. 1.3 [83].

Совокупность операций симметрии, осуществленных относительно какой-либо точки решетки, в результате чего решетка совмещается сама с собой, называется *точечной группой* или *классом симметрии* кристаллической решетки.

В качестве примера рассмотрим оси симметрии кубической решетки (рис. 1.12). У куба имеется:

- три оси четвертого порядка (L_4), проходящие через центры противоположных граней (рис. 1.12, а);
- четыре оси третьего порядка (L_3), которые являются пространственными диагоналями куба (рис. 1.12, б);
- шесть осей второго порядка (L_2), проходящих через середины пар противоположных ребер (рис. 1.12, в).

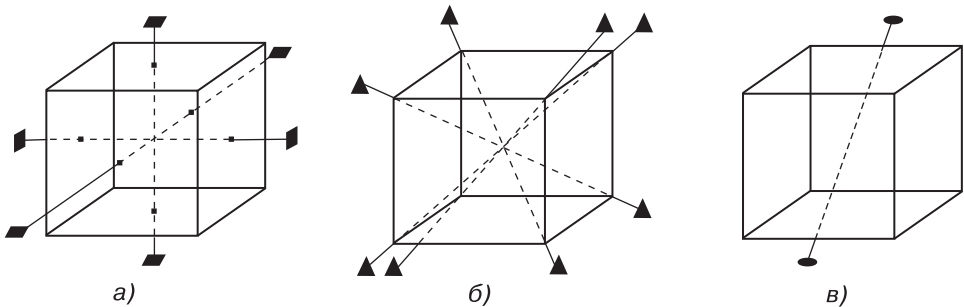


Рис. 1.12. Оси симметрии кубической решетки: а) — оси четвертого порядка, б) — третьего, в) — второго (показана одна из шести)

Все оси симметрии куба пересекаются в одной точке — в центре куба.

1.3.2. Пространственные группы симметрии

Построение решетки кристалла путем трансляции элементарной ячейки — это наиболее простой подход к решению данной задачи. Оказалось, что весь кристалл, в узлах кристаллической решетки которого находятся центры атомов одного и того же сорта, можно построить, исходя не из всей ячейки, а из единствен-

ного атома, повторяя его при помощи операций симметрии *пространственной группы*.

В пространственной группе к элементам симметрии точечной группы добавляются операции трансляций. Всего пространственных групп 230. Если система точек представляет собой решетку Бравэ, то каждую поворотную ось симметрии можно заменить винтовой, а каждую плоскость симметрии — плоскостью скользящего отражения.

К пространственным элементам симметрии относятся *винтовые оси симметрии*. Винтовые оси симметрии характеризуют, например, расположение чешуек еловой шишки. У шпильки бесконечной длины с резьбой имеется винтовая ось симметрии бесконечного порядка, а у винта с шестигранной головкой — винтовая ось шестого порядка. По аналогии с простыми инверсионными и зеркально-поворотными осями оси симметрии кристаллической структуры могут быть только двойными, тройными, четверными и шестерными. Различают *правые и левые винтовые оси*. Для правой оси перемещение вдоль нее сопряжено с поворотом по часовой стрелке, а для левой — против часовой стрелки.

Винтовые оси обозначают цифрой, равной порядку оси с добавлением индекса внизу (табл. 1.4) [83]. Частное от деления цифры, стоящей в индексе, на порядок оси дает величину переноса вдоль оси, выраженную через элементарную трансляцию вдоль этой оси. Дробь в табл. 1.4 показывает, на какую долю трансляционного вектора \vec{T} , совпадающего по направлению с винтовой осью, смещается точка после поворота на соответствующий угол вокруг оси.

Таблица 1.4

Символ	Порядок оси	Трансляция	Характеристика
2_1	2	$1/2$	
3_1 3_2	3	$1/3$ $1/3$	Правая Левая
4_1 4_2 4_3	4	$1/4$ $1/2$ $1/4$	Правая Включает ось симметрии 2-го порядка Левая
6_1 6_2 6_3 6_4 6_6	6	$1/6$ $1/3$ $1/2$ $1/3$ $1/3$	Правая Правая, включающая ось симметрии 3-го порядка Включает ось симметрии 2-го порядка Левая, включающая ось симметрии 3-го порядка Левая

Операция трансляции четверной винтовой осью 4_1 показана на рис. 1.13. Видно, что для нее возможны трансляции $T/4$, $T/2$, $3T/4$, результаты которых показаны на правом рисунке точками. При этом поворот вокруг оси трансляции совершается по часовой стрелке. В первом случае осуществляется поворот вокруг оси на 90° и смещение на $1/4$ трансляционного вектора, во втором — поворот на 180° со смещением, составляющим половину трансляции, и в третьем — поворот на 270° с трансляцией на $3/4$ длины вектора \vec{T} .

Вторая операция симметрии — *плоскость скользящего отражения*. Она комбинирует операцию отражения в совокупности с трансляцией вдоль соответствующего направления или, иначе, со скольжением. При этом перенос производится

на величину, равную половине периода трансляции $a/2$, $b/2$, $c/2$ либо $(a+b)/2$, $(a+b)/4$.

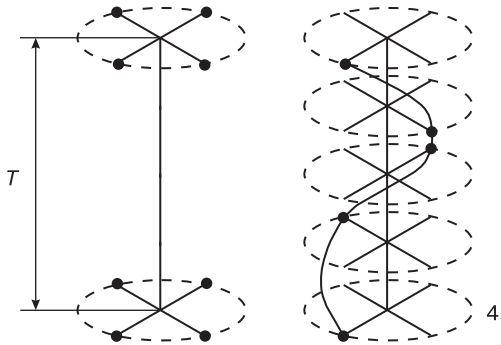


Рис. 1.13. Операции трансляции винтовой осью 4_1

Плоскости скользящего отражения с трансляцией $\frac{a+b}{2}$ называют *клино-плоскостями*, а с трансляцией $\frac{a+b}{4}$ — *плоскостями алмазного скольжения*.

Таким образом, пространственные группы определяют природу элементов симметрии, создающих калейдоскоп, размножающий характерный для структуры мотив. Это позволяет построить не только элементарную ячейку, но и весь периодический кристалл. Система точек, получающаяся из одной точки путем повторения ее всеми элементами симметрии пространственной группы, называется *правильной системой точек*.

Если размножаемая пространственной группой точка не лежит на элементе симметрии, то говорят, что она находится в *общем положении*, если лежит, то в *частном положении*.

1.4. Обратная решетка

В физике твердого тела при анализе многих явлений (дифракция, движение электронов в потенциальном поле, рассеяние фотонов), связанных с периодическим расположением частиц, важную и полезную роль играет *обратная решетка*.

Обратная решетка представляет собой удобную абстракцию, позволяющую математически просто описать условия протекания того или иного явления в твердом кристаллическом теле.

Между векторами элементарных трансляций и периодами обратной решетки существует вполне определенная связь.

Пусть в кристаллической решетке элементарная ячейка определяется тремя элементарными трансляциями \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} (рис. 1.14) [75]. Простейшими плоскими сетками являются сами координатные плоскости. Семейство плоскостей, параллельных векторам \vec{b} и \vec{c} (или, другими словами, плоскости семейства (100)), можно изобразить точкой на конце некоторого вектора \vec{a}^* , перпендикулярного к этим плоскостям. За длину этого вектора примем величину, обратную соответствующему межплоскостному расстоянию $d_{100} = |Oa_1|$. Здесь $|Oa_1|$ — проекция

вектора \vec{a} на нормаль к плоскости (100). Длину вектора \vec{a}^* можно определить из условия

$$a^* \cdot |Oa_1| = 1. \quad (1.1)$$

Кроме того, вектор \vec{a}^* откладывается вдоль нормали к плоскости так, чтобы для наблюдателя, смотрящего вдоль направления \vec{a}^* , вращение от \vec{b} к \vec{c} совершалось по часовой стрелке. В векторном виде эти условия записываются тремя скалярными произведениями:

$$(\vec{a}^* \vec{a}) = 1; \quad (\vec{a}^* \vec{b}) = 0; \quad (\vec{a}^* \vec{c}) = 0. \quad (1.2)$$

Два других вектора \vec{b}^* и \vec{c}^* определяют, исходя из сеток на других координатных плоскостях:

$$\begin{aligned} (\vec{b}^* \vec{a}) &= 0; & (\vec{b}^* \vec{b}) &= 1; & (\vec{b}^* \vec{c}) &= 0; \\ (\vec{c}^* \vec{a}) &= 0; & (\vec{c}^* \vec{b}) &= 0; & (\vec{c}^* \vec{c}) &= 1. \end{aligned} \quad (1.3)$$

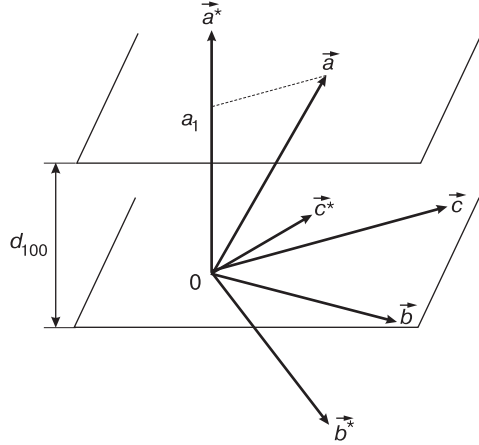


Рис. 1.14. К выводу связи между параметрами прямой и обратной решеток

Проведем три вектора \vec{a}^* , \vec{b}^* и \vec{c}^* из какой-либо произвольной точки, которую назовем началом координат обратного пространства. Точечная решетка, построенная на этих векторах, является обратной решеткой для исходной (прямой) решетки кристалла.

Пусть объем элементарной ячейки прямой решетки $V_{яч}$, тогда

$$|Oa_1| = \frac{V_{яч}}{\text{Площадь параллелограмма } (\vec{b} \vec{c})} = \frac{V_{яч}}{[\vec{b} \vec{c}]}, \quad (1.4)$$

откуда в соответствии с соотношениями (1.1)–(1.3)

$$a^* = \frac{[\vec{b} \vec{c}]}{V_{яч}}. \quad (1.5)$$

Углы между каждой парой векторов \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* обозначим α^* , β^* , γ^* . Они равны по величине двугранным углам триэдра, построенного на векторах \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , и могут быть вычислены из углов α , β , γ между векторами прямой решетки по формулам:

$$\begin{aligned} \cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}, \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}, \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Если в кристаллической решетке все углы прямые, то векторы элементарных трансляций \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* обратной решетки параллельны векторам \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} прямой решетки и обратны им по величине. К этому результату можно прийти из формулы (1.5). Действительно, в этом случае объем элементарной ячейки $V_{яч} = abc$, а векторное произведение $[\vec{b} \vec{c}] = bc$. Поэтому $a^* = 1/a$.

Объем элементарной ячейки обратной решетки равен:

$$V^* = a^*b^*c^* = \frac{1}{abc} = \frac{1}{V_{яч}}, \quad (1.7)$$

откуда

$$V_{яч}V^* = 1. \quad (1.8)$$

Таким образом, объем элементарной ячейки обратной решетки V^* есть величина, обратная объему элементарной ячейки кристалла. Это соотношение является общим и применимо ко всем кристаллическим решеткам, в том числе и к непрямоугольным.

Любой вектор обратной решетки $\vec{r}_{HKL}^* = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*$ перпендикулярен плоскости (HKL) прямой кристаллической решетки, а длина его является величиной, обратной межплоскостному расстоянию:

$$r_{HKL}^* = \frac{1}{d_{HKL}}. \quad (1.9)$$

Итак, прямая и обратная ячейки взаимно сопряжены. Если для описания кристаллической решетки вместо принятой вначале выбрать другую элементарную ячейку, то для элементарной ячейки обратной решетки получится также другая группа из трех векторов, но в целом решетка, построенная таким образом, будет идентична первой. Это следует из прямой связи между любым вектором одной решетки с одним только семейством плоскостей другой вне зависимости от координатных осей. Соответствие между двумя решетками, их взаимосвязь не зависят от выбора элементарной ячейки.

Решетка, обратная обратной решетке, является исходной (прямой) решеткой.

Каждый узел $[[HKL]]^*$ обратной решетки соответствует семейству параллельных плоскостей (HKL) прямой решетки.

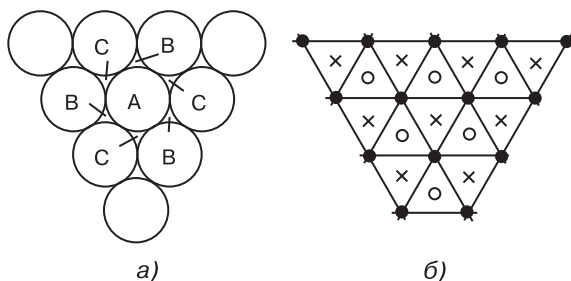
Обратная решетка сама является (по отношению к конкретной решетке Бравэ) решеткой Бравэ. Так, для примитивной кубической ячейки Бравэ со стороной a обратной является примитивная кубическая ячейка Бравэ со стороной $1/a$. Обратная к гранецентрированной есть объемноцентрированная решетка, а прямой объемноцентрированной соответствует обратная гранецентрированная. Это утверждение будет доказано в одной из задач, приведенных в конце этой главы.

1.5. Принцип плотной упаковки атомов

Для устойчивости кристаллической структуры необходимо условие минимума ее потенциальной энергии. Реализацию этого условия обеспечивает плотнейшая упаковка структурных единиц при их максимальном сближении. Плотнупакованными называются решетки, в которых при заданном минимальном расстоянии между узлами достигается максимальная концентрация узлов в единице объема.

Атомы и ионы большинства химических элементов обладают сферической симметрией. Если атомы представить в виде малых твердых несжимаемых шаров, между которыми действуют силы взаимного притяжения и отталкивания, то особенности строения большинства кристаллов можно условно рассматривать как пространственную упаковку таких шаров. Шары укладываются так, чтобы упаковка обладала наибольшей симметрией и компактностью. Это условие выполняется, если каждый шар соприкасается с шестью шарами. При этом в плоском слое каждый шар окружен шестью треугольными лунками (пустотами), а каждая из лунок — тремя шарами (рис. 1.15) [54, 74]. Обозначим шары буквами А, а пустоты — буквами В и С.

Рис. 1.15. Плотная упаковка шаров: *а)* — плоский слой шаров одинакового радиуса; *б)* — тот же слой, представленный в виде сетки, узлами которой являются центры треугольных пустот, образуемых шарами А



Каждая из пустот типа В и С окружена тремя шарами, следовательно, каждому из этих трех шаров она принадлежит на одну треть. Значит, на каждый шар приходится $\frac{1}{3} \cdot 6 = 2$ пустоты. Если укладывать следующий слой шаров, то их можно располагать так, чтобы каждый шар следующего слоя лег бы в лунку, образованную тремя соседними шарами. Поскольку треугольных пустот в два раза больше, чем шаров, то следующий слой можно расположить двумя способами: либо в углублениях В, либо С. Такая ситуация возникает при укладке каждого следующего слоя, следовательно, существует бесконечное число возможностей упаковывать шары, причем каждой из них должна соответствовать одна и та же плотность заполнения пространства шарами, равная 74,05 %.

Однако среди большого числа реальных кристаллических структур число таких упаковок ограничено. Чаще всего встречаются *плотнейшая гексагональная* (рис. 1.16) и *плотнейшая кубическая* (рис. 1.17) упаковки. В гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре слой В повернут на 60° относительно слоя А. Последовательность укладки в этой структуре $ABABAB\dots$ или $ACACAC\dots$. В кубической упаковке слой располагают перпендикулярно направлению [111] в гранцентрированной кубической (ГЦК) решетке и чередование слоев имеет вид $ABCABCABC\dots$.

Для использования принципа плотной упаковки в качестве модели структуры кристаллов необходимо учитывать число и вид пустот, окружающих каждый атом. В плоском слое на шар приходится две треугольные пустоты, в простран-

⁰Для описания гексагональных кристаллов принято пользоваться четырехосной системой координат, вводя дополнительную ось u , которая составляет равные углы (120°) с осями x и y и параллельна оси z . Символы направлений в этом случае задаются четырьмя индексами $[mnop]$.

стве каждый шар окружают пустоты двух сортов: тетраэдрические и октаэдрические.

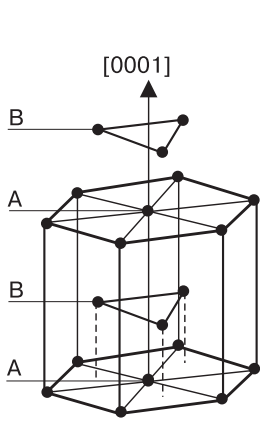


Рис. 1.16. Гексагональная плотнейшая упаковка¹

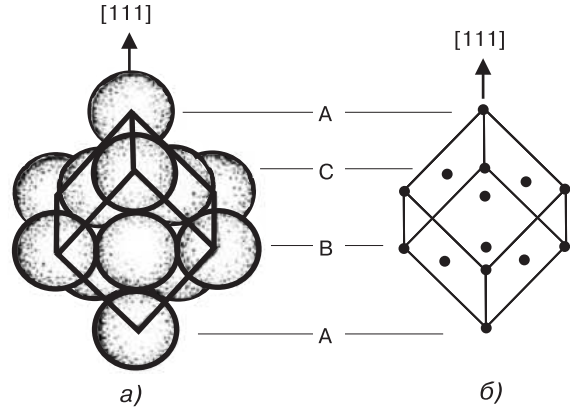


Рис. 1.17. Кубическая плотная упаковка: а) — упаковка шаров в ГЦК-структуре; б) — кубическая гранецентрированная элементарная ячейка

Если треугольную пустоту плоского слоя прикрыть сверху третьим шаром, то пустота в обоих слоях оказывается окружена четырьмя шарами, центры которых образуют правильный тетраэдр. Такая пустота называется *тетраэдрической* (рис. 1.18, а). Если же треугольная пустота второго слоя шаров находится над пустотой первого слоя, тогда возникающая при этом пустота окружена шестью шарами, располагающимися по вершинам октаэдра. Соответственно пустоту называют *октаэдрической* (рис. 1.18, б). (На рис. 1.18 в виде шаровых сегментов показаны части шаров, непосредственно образующие данные виды пустот.)

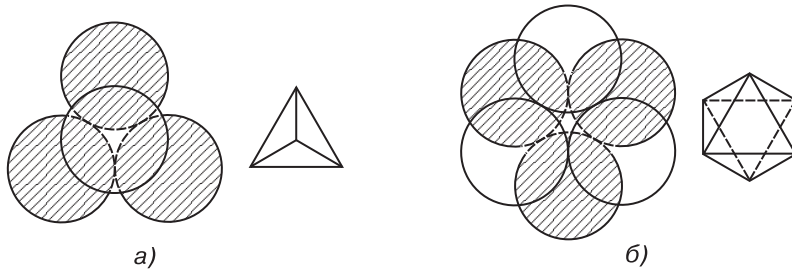


Рис. 1.18. Пустоты в плотной упаковке шаров: а) — тетраэдрическая; б) — октаэдрическая пустоты (шары нижнего слоя заштрихованы) [74]

Число тетраэдрических пустот в плотнейшей упаковке в два раза больше числа октаэдрических. Докажем это утверждение. Каждая октаэдрическая пустота окружена в пространстве шестью атомами, а каждый атом окружен шестью октаэдрическими пустотами. Таким образом, каждая такая пустота принадлежит данному атому на $\frac{1}{6}$ и, следовательно, на каждый атом приходится $6 \cdot \frac{1}{6} = 1$

октаэдрическая пустота. С другой стороны, каждый атом одновременно окружен восемью тетраэдрическими пустотами, а каждая из них окружена четырьмя атомами. Следовательно, на каждый атом приходится $8 \cdot \frac{1}{4} = 2$ тетраэдрические пустоты.

Доля пространства, занимаемого атомами элементарной ячейки от объема ячейки, называется *коэффициентом упаковки* $\eta = \frac{V_{ат} \cdot n_{ат}}{V_{яч}}$ [%], где $V_{ат}$ — объем, занимаемый атомом, $n_{ат}$ — количество атомов, приходящихся на элементарную ячейку, $V_{яч}$ — объем элементарной ячейки.

Важной характеристикой кристаллической структуры является *координационное число* n , которое равно числу ближайших соседей, окружающих данный атом. Например, в кубической и гексагональной плотных упаковках $n = 12$, а коэффициент упаковки $\eta = 74,05$ %. В кубической объемноцентрированной структуре $n = 8$, $\eta = 68,1$ %.

В модели плотноупакованной структуры существует возможность размещения между основными атомами атомов меньшего размера так, чтобы они касались окружающих атомов. Если принять радиус основного шара за единицу, то радиусы шаров, которые можно разместить в тетраэдрических и октаэдрических пустотах, составляют соответственно 0,22 и 0,41.

Принцип плотной упаковки атомов играет важную роль в определении типа кристаллических структур различных классов веществ. Этот принцип определяет конфигурацию частиц в тех случаях, когда между ними действуют *ненасыщенные* и *ненаправленные* связи. В этих случаях энергетически более выгодны структуры с возможно большими координационными числами. С точки зрения плотнейшей упаковки, например, особенно просто описываются структуры окислов сульфидов и галогенидов, основу плотнейшей упаковки в которых составляют крупные анионы кислорода, серы и галогенов. Катионы, входящие в кристалл, распределяются в пустотах плотнейшей упаковки по определенному симметричному узору.

1.6. Примеры простых кристаллических структур

Структура кристалла — это конкретное расположение частиц в пространстве. Описывая структуру, необходимо указать вид и размер частиц, а также расстояния между ними. Если вещества кристаллизуются в сходных друг с другом решетках, то говорят, что они относятся к одному *структурному типу*. У кристаллов, принадлежащих к одному структурному типу, элементарные ячейки одинаковы с точностью до подобия. Опишем некоторые наиболее часто встречающиеся структурные типы [27, 83].

Опытные данные показывают, что почти 80 % металлов кристаллизуются в объемно- и гранецентрированных кубических, а также в гексагональных плотноупакованных решетках.

Металлы с ГЦК-решеткой относятся к *структурному типу меди*. К ним относятся, например, золото, серебро, никель, алюминий, кальций, свинец, α -кобальт и др. Все эти металлы сравнительно мягкие, пластичные, легко обрабатываются. Структурой типа меди обладают некоторые твердые растворы, например твердый раствор меди в золоте (Cu-Au), а также многие так называе-

мые интерметаллические соединения AuSb, ZrH, TiH и т. д. Атомы в веществах со структурным типом меди располагаются в вершинах и центрах граней куба с ребрами, равными по длине периоду элементарной ячейки. На элементарную ячейку приходится 4 атома. Каждый атом окружен 12 ближайшими атомами, т. е. координационное число $n = 12$. Структура характеризуется плотнейшей кубической трехслойной упаковкой *ABCABC...*

ОЦК-структура характерна для *структурного типа вольфрама*. К этому типу кроме самого вольфрама относятся тугоплавкие металлы: хром, ванадий, молибден, ниобий, тантал, β -кобальт, α -железо и другие. Атомы располагаются по вершинам и в центре ячейки, т. е. на ячейку приходится 2 атома. Эта структура не относится к плотноупакованным. Координационное число для структурного типа вольфрама составляет 8. Расстояния между атомами равны $a\sqrt{3}/2$, где a — период элементарной ячейки.

Другой структурный тип, характерный для некоторых металлических кристаллов, — *тип магния*, обладающий гексагональной элементарной ячейкой. К этому структурному типу относятся, например, кадмий, бериллий, таллий, титан, никель и др., интерметаллические соединения, AgCd, AuCd, CuCd₃ и т. д. Элементарная ячейка построена на трех трансляциях, две из которых лежат в плотноупакованном слое атомов и составляют между собой угол $\gamma = 120^\circ$, а третья перпендикулярна этому слою. В кристаллах, имеющих структурный тип магния, на элементарную ячейку приходится 2 атома. Каждый атом окружен 12 ближайшими атомами: 6 в том же слое и 3 в соседних слоях сверху и снизу. Следовательно, координационное число, характерное для данного структурного типа, $n = 12$. В идеальных плотноупакованных гексагональных металлах отношение высоты элементарной ячейки c к расстоянию a между соседними атомами равно 1,633, хотя сами периоды c и a для разных веществ различны.

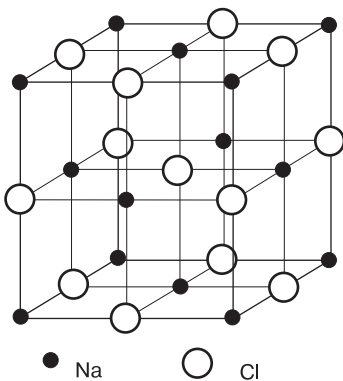


Рис. 1.19. Структура NaCl (каменной соли)

Многие щелочно-галогидные кристаллы относятся к *структурному типу каменной соли NaCl* (рис. 1.19). Крупные ионы Cl (анионы) образуют кубическую плотнейшую упаковку, в которой все октаэдрические пустоты заселены катионами Na. Тетраэдрические пустоты не заполнены. Для структуры NaCl координационное число $n = 6$ для обоих сортов атомов, т. е. каждый атом Na окружен 6 атомами Cl и наоборот.

Коэффициент упаковки в структуре NaCl — $\eta = 52,3\%$, т. е. около половины объема ячейки приходится на пустоты между атомами. Период ячейки NaCl — $a = 5,64 \text{ \AA}$. Решетку такого типа можно рассматривать как совокупность двух гранецентрированных решеток, смещенных друг относительно друга на $1/2$ пространственной диагонали куба, каждая из которых содержит ионы лишь одного знака.

Структурным типом NaCl характеризуются, например, окислы переходных элементов: титана (TiO), железа (FeO), никеля (NiO).

На рис. 1.20 и 1.21 изображена структура сульфида цинка ZnS . Этим структурным типом характеризуются многие бинарные соединения (например арсенид галлия $GaAs$, окись цинка ZnO). В природе ZnS встречается в двух модификациях:

1. Обычная цинковая обманка, или *сфалерит* (рис. 1.20), имеет в основе кубическую упаковку анионов цинка Zn , одна половина тетраэдрических пустот которой занята катионами серы S . Структуру сфалерита можно описать как две ГЦК-решетки — серы и цинка, смещенные друг относительно друга на четверть пространственной диагонали куба.

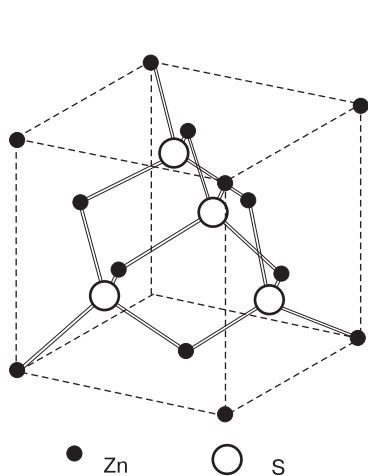


Рис. 1.20. Структура сфалерита

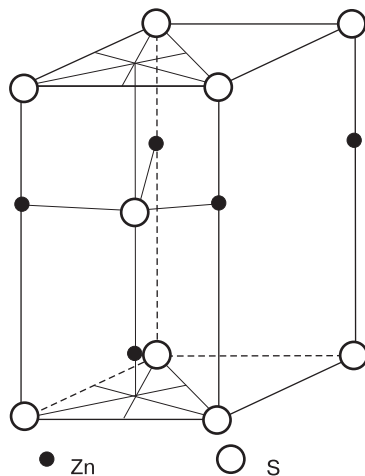
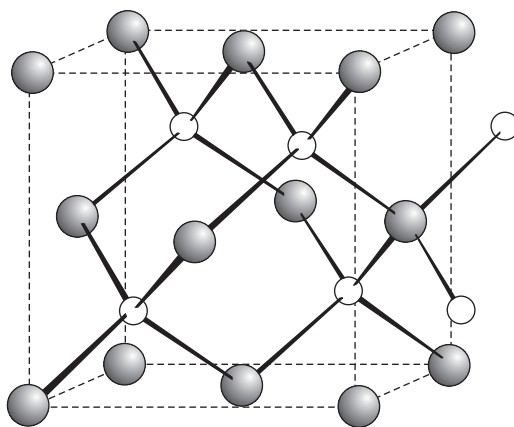


Рис. 1.21. Структура вюрцита

2. Гексагональная модификация — *вюрцит* (рис. 1.21) — имеет в основе плотнейшую гексагональную упаковку анионов серы, а катионы цинка занимают половину тетраэдрических пустот.

Структура цинковой обманки идентична структуре алмаза, если в ней атомы цинка и серы заменить атомами углерода. К структурному типу алмаза относятся, например, арсенид галлия ($GaAs$) (рис. 1.22), кремний (Si), германий (Ge).

Перечисленными структурными типами, конечно, не исчерпывается все их многообразие. Более полно с этим вопросом читатель может ознакомиться в учебниках по кристаллографии.

Рис. 1.22. Структура арсенида галлия $GaAs$ [2]

1.7. Полиморфизм

Способность некоторых веществ существовать в нескольких кристаллических фазах, отличающихся друг от друга по симметрии структуры и по свойствам, называется *полиморфизмом*. Каждая из таких фаз — *полиморфная модификация* — стабильна в определенной области температур и давлений, за пределами которых наблюдается фазовый переход — процесс превращения одной модификации в другую. Скорость протекания фазового перехода определяется целым рядом факторов: температурой, давлением и т. д.

Наибольшее число полиморфных модификаций образуют углерод (из простых веществ) и оксид кремния (из сложных).

Некоторые полиморфные модификации углерода [83]

Алмаз (рис. 1.23) имеет плотноупакованную структуру, где каждый атом углерода окружен четырьмя такими же атомами, располагающимися по вершинам тетраэдра, поэтому координационное число $n = 4$. Атомы углерода занимают все узлы ГЦК-ячейки, а также центры половины октантов, на которые можно разбить куб, причем заполненные и незаполненные октанты чередуются в шахматном порядке: рядом с заполненным октантом — незаполненный, под незаполненным — заполненный. В структурном типе алмаза тенденция атомов углерода образовывать направленные связи столь высока, что алмазная структура оказывается более энергетически выгодной, нежели плотноупакованная.

Графит (рис. 1.24) существует в двух модификациях — гексагональной и ромбоэдрической. Гексагональная модификация термодинамически устойчива

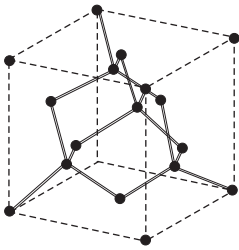


Рис. 1.23. Структура алмаза (кружками обозначены атомы углерода)

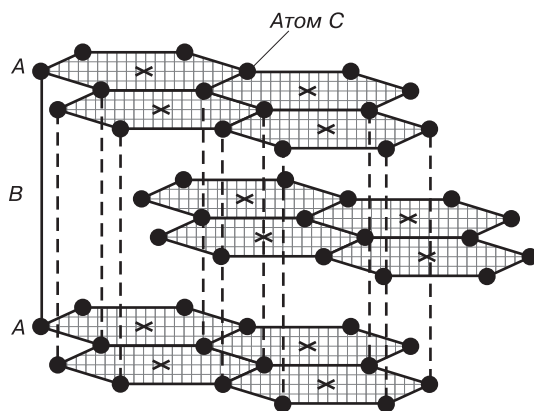
при температурах ниже $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Структура графита слоистая, причем каждый из чередующихся слоев построен по одному и тому же закону из гексагональных ячеек. Каждый слой смещен по отношению к двум другим соседним слоям на половину большей диагонали гексагона. Поэтому структура двухслойная с чередованием слоев $ABABAB\dots$. В элементарной ячейке содержится 4 атома. Кратчайшее межатомное расстояние в слое $1,41\text{ \AA}$, и на этом расстоянии каждый атом углерода соседствует с тремя другими. Кратчайшее расстояние между слоями $3,347\text{ \AA}$, и у некоторых атомов на этом расстоянии находится 2 соседа, а у других имеется 12 соседей на расстоянии $4,151\text{ \AA}$. Структура графита является примером слоистой структуры: периоды решетки по оси c и по осям, лежащим в плоскости слоев, различаются очень

сильно. Внутри слоя действуют прочные ковалентные связи, между слоями — слабые ван-дер-ваальсовы связи. В кристаллах со слоистой структурой очень сильно различие физических свойств вдоль и поперек плоскостей слоев. Так, в графите электропроводность вдоль слоев в 10^5 раз больше, чем в поперечном направлении. Вследствие слоистости структуры кристаллы графита легко деформируются смещением одного слоя относительно другого, что позволяет применять графит в качестве смазки, грифелей карандашей и др.

Способность атомов углерода образовывать структуры в виде сеток ярко проявляется в таких интересных объектах, как *фуллерены*. Как уже было ска-

зано выше, фуллерены представляют собой семейство шарообразных молекул, содержащих различное число атомов углерода. Их поверхность состоит из соприкасающихся шестиугольников (гексаэдров) и пятиугольников (пентагонов), в вершинах которых располагаются атомы углерода (рис. 1.25, а).

Рис. 1.24. Кристаллическая решетка графита [52]



Наиболее изучены структура, свойства и технология получения фуллерена C_{60} , который состоит из 20 гексаэдров и 12 пентагонов [28, 98]. Атомы углерода в вершинах многоугольников соединены ковалентными связями, причем каждый атом в молекуле связан с тремя соседними атомами одной короткой ($1,39 \text{ \AA}$) и двумя длинными ($1,493 \text{ \AA}$) связями.

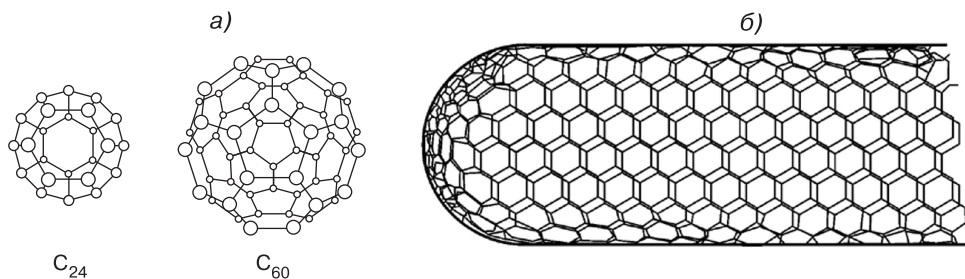


Рис. 1.25. Кристаллические модификации углерода: а) — молекулы фуллерена C_{24} и C_{60} ; б) — однослойная нанотрубка [52]

Центр молекулы фуллерена представляет собой свободную сферу (пору), в которой могут размещаться атомы других элементов. Они играют роль легирующих примесей. В фуллеренах больших размеров могут размещаться, в частности, даже молекулы других фуллеренов меньших размеров. Кроме того, атомы примесей могут замещать атомы углерода на поверхности молекул.

Практический интерес представляют фуллерены в кристаллическом состоянии, которые представляют собой еще одну полиморфную модификацию углерода. В этом случае они носят название *фуллериты*. Например, фуллерит C_{60} при температуре 300 К обладает гранцентрированной кубической решеткой, в

узлах которой размещены молекулы фуллерена. Между этими молекулами в решетке действуют слабые ван-дер-ваальсовы связи. С понижением температуры до 255 К происходит превращение ГЦК-решетки в простую кубическую. Фуллерит C_{60} проявляет полупроводниковые свойства, причем атомы примеси могут играть в нем роль доноров или акцепторов.

Важнейшее значение в настоящее время приобретают *наноразмерные углеродные трубки* (сокращенно — *нанотрубки*). По механизму своего образования они близки к фуллеренам. В простейшем случае нанотрубку можно представить как свернутый в цилиндр лист графита толщиной в один атомный слой (рис. 1.25, б). В отличие от фуллерена, атомы углерода в нанотрубке расположены только в виде соприкасающихся шестиугольников. На концах нанотрубок образуются «шапочки» конической или сферической формы. Нанотрубки могут быть как однослойными, так и многослойными, иметь различный диаметр и отличаться размещением шестиугольников по длине трубки. Многослойные трубки обычно имеют внешний диаметр 40–50 Å и состоят из вставленных одна в другую трубок меньшего диаметра.

Области эффективного применения фуллеритов и нанотрубок находятся сейчас в стадии активного изучения. Имеются прогнозы, по которым эти материалы будут иметь большое значение в области электроники, машино- и приборостроения, медицины и в других областях. Особое значение здесь может иметь использование фуллеренов для повышения быстродействия электронных приборов, предназначенных для работы в условиях высоких температур, а также для существенного повышения теплопроводности, которое необходимо для дальнейшей миниатюризации элементов интегральных схем. Широкое использование в медицине связано с хорошей совместимостью фуллеренов с тканями человеческого организма. Нанотрубки обладают хорошими механическими свойствами и перспективны для создания материалов, обладающих высокой прочностью.

Полиморфные модификации диоксида кремния (SiO_2) [75, 24]

Низкотемпературная модификация окисла кремния α -кварц при температуре 575 °С переходит в β -кварц. В обеих модификациях координационный многогранник — тетраэдр, в углах которого находятся атомы кислорода, а в центре — атом кремния. Соседние тетраэдры связаны между собой вершинами. На рис. 1.26 показаны элементарная ячейка α -кварца и цепочка координационных многогранников в ней.

При переходе от α - к β -кварцу атомы кремния сохраняют свои положения в слоях по оси Z , а по направлению осей X и Y испытывают небольшие смещения к центрам элементарных трансляций. Эти фазы имеют родственные пространственные группы, но симметрия в β -кварце выше. В процессе этого полиморфного превращения происходит только снятие искажений и поворот тетраэдров (рис. 1.27), а связи Si-O не разрушаются.

При температуре 890 °С β -кварц переходит в следующую полиморфную модификацию SiO_2 — β -тридимит (рис. 1.28). Координационный многогранник и характер структуры сохраняются. Как и в первых двух модификациях, тетраэдры здесь образуют шестичленные кольца, но период ячейки возрастает примерно в полтора раза. Угол связи между тетраэдрами увеличивается до 180°, причем связь является зеркально симметричной.

Если в α - и β -кварце атомы кислорода в тетраэдрах, образующих при взгляде на структуру сверху шестичленные кольца, не лежат в одной плоскости, то в β -тридимите одна из граней каждого из этих тетраэдров находится в плоскости, перпендикулярной оси Z .

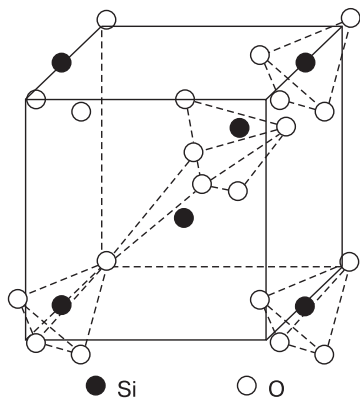


Рис. 1.26. Элементарная ячейка α -кварца и координационные многогранники SiO_4

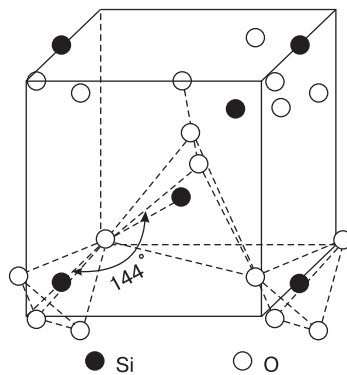


Рис. 1.27. Элементарная ячейка β -кварца и цепь координационных многогранников в ней

При температуре 1470°C происходит полиморфное превращение β -тридимита в β -кристобалит. В этой высокосимметричной модификации двуокиси кремния атомы кремния образуют решетку типа алмаза (рис. 1.29).

Так же, как в кварце и тридимите, первый координационный многогранник β -кристобалита представляет собой тетраэдр из атомов кислорода, в центре которого находится атом кремния, а всю структуру можно представить в виде связанных углами тетраэдров. Угол связи между тетраэдрами составляет 180° , и атом кислорода находится в центре инверсии.

Кроме перечисленных существуют и другие кристаллические модификации диоксида кремния. Например: тетрагональная модификация SiO_2 — стишовит, полученный в лабораторных условиях при $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ и давлении порядка $1,6 \cdot 10^8$ Па, моноклинная модификация SiO_2 — коэсит, также получаемый при большом давлении.

Аморфный диоксид кремния считается еще одной из полиморфных модификаций SiO_2 , достаточно стабильной и в массивном, и в пленочном состоянии. Однако, как показали экспериментальные исследования, «аморфный» не означает «одинаковый по атомному распределению»: ближний порядок в нем зависит от способа получения.

1.8. Жидкие кристаллы

В ряде случаев дальний порядок наблюдается и в жидкой фазе. Это так называемое *жидкокристаллическое*, или *мезоморфное*, состояние. Структурные свойства жидких кристаллов являются промежуточными между свойствами твердого кристалла и жидкости (отсюда и название «*мезофаза*» — промежуточная фаза).

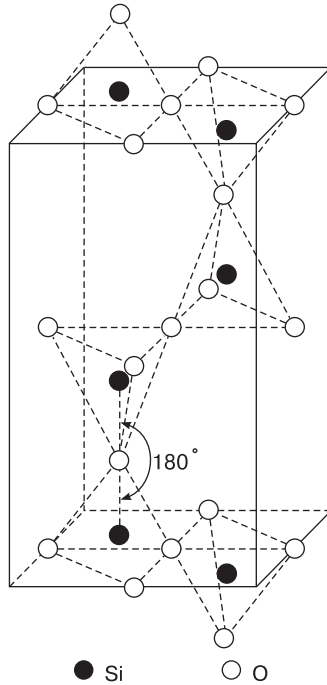


Рис. 1.28. Элементарная ячейка β -тридимита

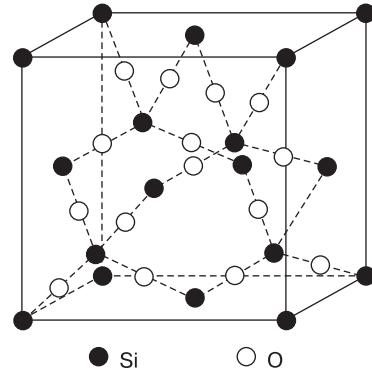


Рис. 1.29. Элементарная ячейка β -кристобалита

В твердых кристаллах наблюдается дальний порядок по всем трем направлениям, в обычных (аморфных) жидкостях дальний порядок полностью отсутствует, а в жидких кристаллах имеет место одноосный дальний порядок. Это значит, что упорядоченное расположение молекул в жидких кристаллах наблюдается лишь по одному направлению, а по двум другим дальнего порядка нет.

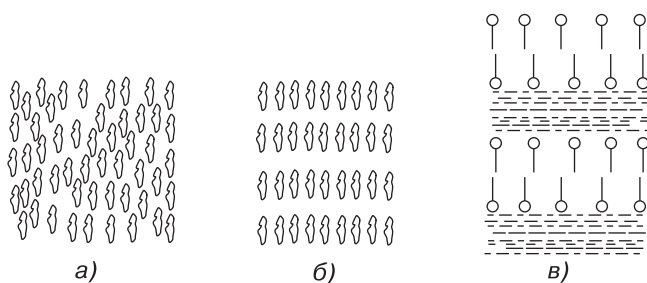
Структура, соответствующая жидким кристаллам, возникает в органических веществах, молекулы которых имеют нитевидную вытянутую форму или же форму плоских пластин. В таких жидкостях наблюдаются как области аморфной жидкости, где обнаруживается лишь ближний порядок в ориентации молекул, так и области жидких кристаллов, где имеет место одноосный дальний порядок.

Различают два основных типа жидких кристаллов: «нематический» и «смектический» [55]. В нематических жидких кристаллах упорядоченность ориентации состоит в том, что в определенном объеме, соответствующем одному «кристаллическому зерну», продольные оси всех молекул параллельны (рис. 1.30, а).

Продольные оси всех молекул расположены вертикально, а какой-либо другой ближний порядок в расположении молекул отсутствует.

В смектических жидких кристаллах молекулы расположены слоями (рис. 1.30, б). Растворенное в воде мыло образует смектические жидкие кристаллы. Молекулы мыла имеют форму палочек (длина — 30–40 Å, в поперечнике — 4 Å) и обладают свойствами электрического диполя.

Рис. 1.30. Структура жидких кристаллов: *а)* — нематического; *б)* — смектического [51]; *в)* — мыльного раствора [55]



Тот конец молекулы, на котором проявляется отрицательный заряд, тяготеет к молекулам воды. Это и является причиной упорядоченной ориентации молекул мыла по отношению к воде. Мыльный раствор (в воде) состоит из большого числа двойных слоев молекул мыла, разделенных слоем воды (рис. 1.30, в). Отрицательно заряженный конец молекулы мыла изображен кружочком. Этими концами молекулы мыла закрепляются на слоях воды, а продольные оси молекул мыла ориентируются перпендикулярно к поверхности этих слоев. Внутри слоя молекулы мыла расположены тесно, но в ближнем порядке. Двойные слои, образующие жидкий смектический кристалл, обладают большой подвижностью, что в известной мере определяет моющие свойства мыла.

Жидкие кристаллы существуют в определенном интервале температур, различном для разных веществ. Для некоторых веществ область существования жидкокристаллического состояния ограничена температурным интервалом всего в 3° , но встречаются и такие соединения, для которых температурный интервал области существования достаточно широк — $100\text{--}120^\circ\text{C}$.

Жидкие кристаллы, которые получают в процессе нагревания твердого вещества или в процессе охлаждения изотропной жидкости, называются *термотропными* жидкими кристаллами. Но есть и другой способ получения жидких кристаллов — растворение твердых кристаллов в определенных растворителях.

Жидкие кристаллы, обладая упорядоченной ориентацией молекул в одном из направлений, проявляют анизотропию физических свойств. Она охватывает широкий ряд физических характеристик: вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность, магнитные и диэлектрические свойства, скорость роста, показатель преломления (двойное лучепреломление). При всем этом в жидких кристаллах сохраняется свойство текучести; вязкость вещества в жидкокристаллическом состоянии мало отличается от его вязкости в аморфно-жидком состоянии.

Многие вещества в жидкокристаллическом состоянии обладают весьма ценным качеством: некоторые их свойства резко изменяются при сравнительно незначительной перемене внешних условий (температура, длина волны облучающего света, электрическое и магнитное поле и т. п.).

Свойство резкой зависимости оптических показателей жидких кристаллов от их ориентации используется в экранах жидкокристаллических дисплеев. На рисунке 1.31 показан внешний вид монитора персонального компьютера с жидкокристаллическим экраном.



Рис. 1.31. Внешний вид монитора с жидкокристаллическим экраном

1.9. Методы определения структуры твердых тел

Основные данные об атомной структуре твердых тел можно получить, пользуясь различными методами. Однако не все из них позволяют ответить на основной вопрос: в каких положениях находятся атомы того или иного сорта в кристаллической решетке и каковы расстояния между ними? Дело в том, что атомы в твердых телах расположены настолько близко друг к другу и имеют такие малые размеры, что определить эти характеристики при помощи обычных наблюдений невозможно. В частности, видимый свет, обладая длиной волны порядка 5000 \AA , не может быть инструментом для выявления атомных позиций. Излучения, применяемые для определения структуры, должны иметь длину волны, соизмеримую с межатомными расстояниями, которые в твердых телах составляют преимущественно всего несколько ангстрем.

1.9.1. Дифракционные методы

Для определения атомно-молекулярной структуры твердых тел используют дифракционные методы [6, 46]. Их классификация связана с видом используемого излучения. По ним методы дифракционного анализа структуры подразделяются на рентгенографию, электронографию и нейтронографию. Все эти методы основываются на том, что волны, проходя через кристаллическое вещество, испытывают дифракцию, т. к. кристаллическая решетка со средними межатомными расстояниями порядка 10^{-10} м является для них дифракционной решеткой. Длина волны излучения при этом должна быть сравнима с этими межатомными расстояниями.

Рентгеновское излучение при прохождении через кристалл взаимодействует с электронными оболочками атомов, и дифракционная картина отражает

распределение электронной плотности ρ в веществе, которую можно охарактеризовать как функцию координат $\rho(x, y, z)$.

Электроннография использует электроны таких энергий, что они взаимодействуют не с электронными оболочками, а с электростатическим полем атома $\varphi(x, y, z)$. Такое взаимодействие значительно сильнее, чем в случае рентгеновского излучения, поэтому интенсивность дифракции электронов примерно в 10^6 раз больше, чем для рентгеновских лучей.

В методе *нейтронографии* нейтроны взаимодействуют с дельтаобразным потенциалом ядерных сил $\delta(x, y, z)$. Интенсивность дифракции примерно в 100 раз меньше, чем для рентгеновского излучения. Однако метод обладает тем преимуществом, что с его помощью легко выявляется различие атомов с близкими порядковыми номерами в таблице Менделеева, что трудно сделать методами рентгенографии и электроннографии.

Конечный результат исследования перечисленными методами — установление вида распределения $\rho(x, y, z)$ либо $\varphi(x, y, z)$, либо $\delta(x, y, z)$ в элементарной ячейке. Максимумы этих функций соответствуют центрам равновесия атомов исследуемого вещества.

Геометрическая теория дифракции первоначально была разработана для рентгеновских лучей, а затем перенесена на электроны и нейтроны.

В *рентгенографии* для исследования атомной структуры применяют рентгеновские лучи с длиной волны $0,7 \cdot 10^{-10} \div 3 \cdot 10^{-10}$ м, в электроннографии — электроны с длинами волн де Бройля $3 \cdot 10^{-12} \div 6 \cdot 10^{-12}$ м, в нейтронографии — тепловые нейтроны с длиной волны около 10^{-10} м. В случае рентгено- и электроннографии дифракционную картину можно получить на пленке (фото) или при помощи специальных счетчиков, а в нейтронографии — при помощи ионизационных счетчиков.

Дифракционная картина позволяет качественно судить о структурном состоянии твердого тела. Если дифракционная картина на пленке представляет собой набор точек, то твердое тело находится в состоянии монокристалла. Если она является набором концентрических колец (на плоскую пленку) — поликристалла. Если размытые (диффузные) кольца (гало), то тело находится в аморфном состоянии.

По распределению и величине интенсивности дифракционных максимумов можно рассчитать положения атомов, т. е. определить структуру. Рассмотрим эту возможность на примере рентгеновской дифракции.

1.9.2. Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах

Падающая на атом вещества электромагнитная волна рентгеновского излучения вызывает индуцированные колебания электронов. При этом излучается электромагнитная волна с той же частотой, с какой происходят колебания. Излучаемая электроном волна имеет сферический фронт, в центре которого находится осциллирующий диполь. Таким образом, волна рассеивается по всем направлениям. Этот процесс поглощения энергии падающего излучения и отдачи этой энергии при испускании сферической волны той же длины называется *когерентным рассеянием* падающего излучения. Зная распределение электронов в атоме, можно

теоретически рассчитать рассеивающую способность атома. В реальном теле атомов огромное количество, и в падающий пучок рентгеновских лучей всегда попадает большое их число. Каждый из атомов становится источником рассеянных волн, которые в результате интерференции могут усиливать или ослаблять друг друга. Это означает, что энергия излучения рассеивается в разных направлениях с различной интенсивностью. Вид картины рассеяния будет зависеть от сорта атомов, расстояний между ними, частоты падающего излучения и ряда других факторов [46].

Русский ученый Вульф и англичане отец и сын Брегги дали простое толкование интерференции рентгеновских лучей в кристаллах, объяснив ее отражением от атомных сеток.

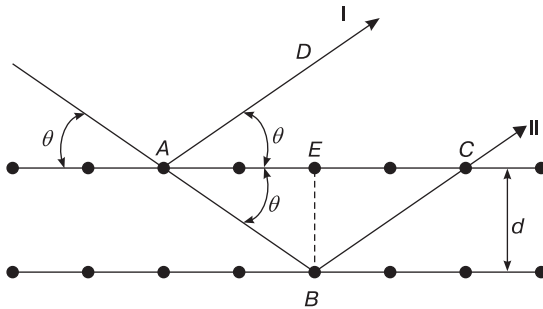


Рис. 1.32. К выводу формулы Вульфа – Бреггов

Пусть на кристалл под углом скольжения θ падает параллельный пучок монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны λ (рис. 1.32). Лучи отражаются от параллельной поверхности семейства плоскостей с межплоскостным расстоянием d под таким же углом θ . Параллельные отраженные лучи I и II интерферируют, т. е. усиливают и ослабляют друг друга. Если их разность хода $\Delta = (AB + BC)$ равна целому числу n длин волн λ , то наблюдается интерференционный максимум. Условие возникновения такого максимума можно записать в виде

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (1.10)$$

Соотношение (1.10) носит название *формулы Вульфа – Бреггов*. Закон Вульфа – Бреггов является следствием периодичности пространственной решетки и не связан с расположением атомов в ячейке или в узлах решетки.

Условия Лауэ

Лауэ определил условия, при которых возникают интерференционные максимумы при рассеянии излучения на узлах кристаллической решетки. Выделим в кристалле узловой ряд в направлении оси x с расстоянием между узлами a (рис. 1.33). Если на такой ряд направить под произвольным углом φ_0 пучок параллельных монохроматических лучей с длиной волны λ , то интерференционный максимум будет наблюдаться только в направлениях, для которых все отражения от узлов усиливают друг друга.

Обозначим разность хода между падающим и рассеянным каким-либо узлом ряда лучом $\Delta = AC - BD$. Ее также можно выразить через период ряда и косинусы углов, образуемых этими лучами с линией, связывающей узлы:

$$\Delta = a (\cos \varphi - \cos \varphi_0) = h\lambda, \quad (1.11)$$

где целое число h — индекс интерференции.

Если рассмотреть условия Лауэ для трех некопланарных направлений \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , то они будут иметь вид

$$\begin{aligned} a (\cos \varphi - \cos \varphi_0) &= h\lambda, \\ b (\cos \psi - \cos \psi_0) &= k\lambda, \\ c (\cos \chi - \cos \chi_0) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (1.12)$$

где ψ_0 , χ_0 — углы падения рентгеновских лучей на узловое ряды, располагающиеся вдоль направлений \vec{b} , \vec{c} соответственно, а k , l — соответствующие индексы интерференции.

Используя понятие обратной решетки и обозначив вектор обратной решетки \vec{H} , уравнения Лауэ (1.12) можно заменить одним интерференционным уравнением. Для этого докажем тождество

$$\vec{H} \equiv \vec{a}^* (\vec{a} \vec{H}) + \vec{b}^* (\vec{b} \vec{H}) + \vec{c}^* (\vec{c} \vec{H}), \quad (1.13)$$

где \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} — осевые векторы прямой решетки, \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* — соответствующие векторы обратной решетки. Вектор обратной решетки \vec{H} , как было показано выше, можно представить в виде

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*. \quad (1.14)$$

Умножим скалярно правую и левую части этого выражения сначала на \vec{a} , потом на \vec{b} и на \vec{c} соответственно. $(\vec{a} \vec{H}) = h$; $(\vec{b} \vec{H}) = k$; $(\vec{c} \vec{H}) = l$, т. к. $(\vec{a} \vec{b}^*) = (\vec{a} \vec{c}^*) = (\vec{b} \vec{c}^*) = (\vec{c} \vec{b}^*) = (\vec{b} \vec{a}^*) = (\vec{c} \vec{a}^*) = 0$. Это означает, что тождество (1.13) действительно верно.

Если обозначить как \vec{S}_0 и \vec{S} единичные векторы, характеризующие направления падающего и рассеянного лучей, то $a \cos \varphi = (\vec{a} \vec{S}) \frac{1}{\lambda}$, $a \cos \varphi_0 = (\vec{a} \vec{S}_0) \frac{1}{\lambda}$ и $a(\cos \varphi - \cos \varphi_0) = (\vec{a} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda})$. Тогда условия (1.12) можно записать в виде

$$\left(\vec{a} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = h; \quad \left(\vec{b} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = k; \quad \left(\vec{c} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = l. \quad (1.15)$$

Умножим правую и левую части этих уравнений соответственно на \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* и сложим их.

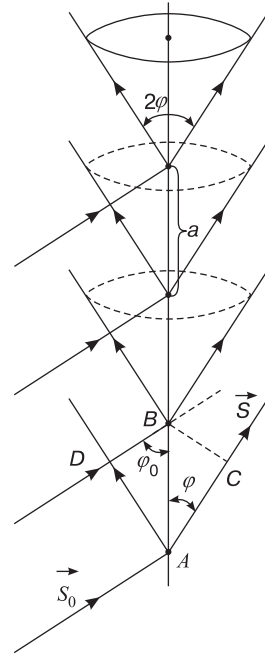


Рис. 1.33. К выводу уравнения Лауэ

$$\vec{a}^* \left(\vec{a} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) + \vec{b}^* \left(\vec{b} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) + \vec{c}^* \left(\vec{c} \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \right) = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = \vec{H}. \tag{1.16}$$

Учитывая тождество (1.13), получим *интерференционное уравнение*

$$\vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}. \tag{1.17}$$

Это уравнение полностью определяет положение максимумов интерференции и включает в себе как условие Лауэ, так и условие Вульфа–Брэггов: интерференционный максимум наблюдается тогда, когда дифракционный вектор $\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ по длине и направлению совпадает с вектором обратной решетки \vec{H} .

Проиллюстрируем геометрически интерференционное уравнение в двумерном случае (рисунок 1.34). Такое построение называется построением Эвальда.

На двумерную решетку с известными периодами a и b и углом между ними γ в направлении \vec{S}_0 падает плоская монохроматическая волна с длиной λ . Определим периоды обратной решетки a^* , b^* и построим ее в масштабе $1/\lambda$. Выберем произвольный узел A и из него в направлении, обратном \vec{S}_0 , отложим отрезок $1/\lambda$ до точки O . Из этой точки опишем окружность радиусом $1/\lambda$ (точка O не обязательно попадает в какой-либо узел). Все узлы, попавшие на окружность, находятся в отражающем положении. На рис. 1.34 таким узлом является узел C . Для каждого подобного узла три вектора $\frac{\vec{S}_0}{\lambda}$; $\frac{\vec{S}}{\lambda}$; \vec{H} удовлетворяют уравнению (1.17).

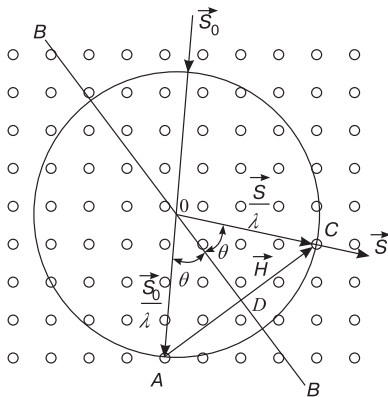


Рис. 1.34. Окружность отражений Эвальда во взаимодействии с плоской обратной решеткой (BB — след плоскости (HKL) , вектор \vec{H} ей перпендикулярен, θ — брэгговский угол)

Покажем теперь, что интерференционное уравнение Лауэ и закон Вульфа–Брэггов эквивалентны друг другу. Векторы \vec{OA} и \vec{OC} (рис. 1.34) определяют направления соответственно падающего и интерференционного лучей $|OC| = |OA| = 1/\lambda$.

Рассмотрим треугольник OAD , в котором сторона $|AD| = |\vec{H}|/2 = |AC|/2$. Поскольку из уравнения (1.9) длина вектора обратной решетки обратна значению межплоскостного расстояния $H = 1/d$, то $|AD| = 1/(2d)$. Определим из треугольника OAD угол θ :

$$\sin \theta = \frac{|AD|}{|OA|} = \frac{1}{2d} : \frac{1}{\lambda} = \frac{\lambda}{2d}.$$

Тогда $2d \sin \theta = \lambda$.

Таким образом, условие возникновения интерференционного максимума Вульфа–Брэггов выполняется для узла, попавшего на окружность отражения.

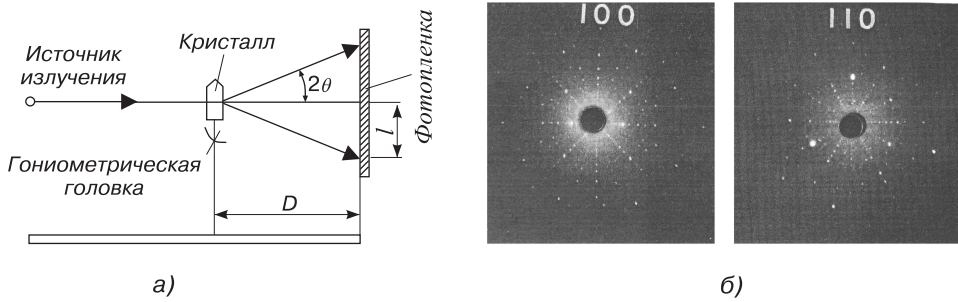


Рис. 1.35. Дифракционный метод Лауэ: а) — схема метода Лауэ; б) — лауэграмма монокристалла пирита (FeS_2) в двух ориентациях (100) и (110) [88]

В трех измерениях построения представляют собой *сферу Эвальда*. Такое построение позволяет определить направление интерференционных лучей и индексы узлов обратной решетки $[[hkl]]^*$, которые соответствуют отражающему семейству плоскостей (HKL) прямой решетки.

1.9.3. Экспериментальные методы определения структуры кристаллов

Падающие под произвольным углом θ на монокристалл рентгеновские лучи с длиной волны λ в общем случае отражаться не будут, поскольку неизвестными в системе (1.12) являются углы φ , ψ и χ , а квадраты косинусов этих углов связаны между собой четвертым уравнением $\cos^2 \varphi + \cos^2 \psi + \cos^2 \chi = 1$ для ортогональных и $\cos^2 \varphi + \cos^2 \psi + \cos^2 \chi = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) d_{hkl}^2$ для неортогональных кристаллов. Чтобы выполнялись условия Лауэ или закон Вульфа–Брэггов, надо подобрать или длины волн, или углы падения. На основании этого подбора были разработаны три основных метода получения дифракционной картины [46, 72, 78].

Метод Лауэ

Немонохроматический пучок рентгеновских лучей (электронов или нейтронов) направляется на неподвижно закрепленный монокристалл (рис. 1.35, а).

Кристалл «выбирает» те длины волн из всего их интервала, для которых удовлетворяется условие Вульфа–Брэггов. Плоская фотографическая пленка располагается так, что на нее попадают либо проходящие, либо отраженные дифрагированные пучки. Дифракционная картина состоит из серии симметрично расположенных пятен (рис. 1.35, б). Каждое пятно на *лауэграмме* соответствует плоскости решетки, ориентация которой полностью определяется направлением дифракционного луча.

Поскольку заранее неизвестны длины волн, составляющих различные отраженные пучки, то по лауэграмме нельзя определить размеры элементарной ячейки. Кристаллы с подобными ячейками и структурами, но с различными периодами элементарных ячеек будут давать одинаковые лауэграммы. Кроме того, одна и та же атомная плоскость может давать несколько отражений различных порядков, в результате чего некоторые пятна на лауэграмме могут оказаться

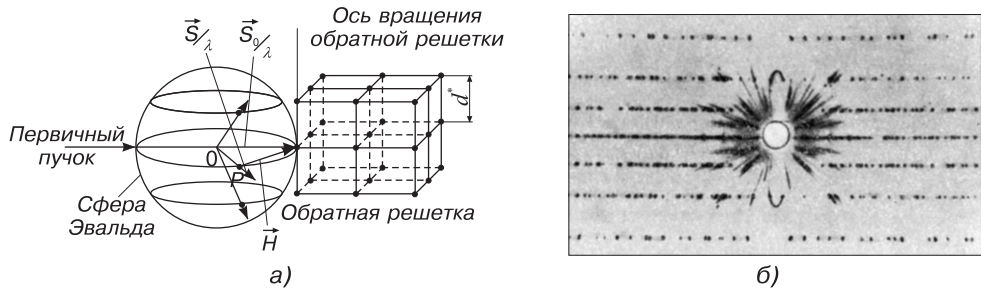


Рис. 1.36. Метод вращения монокристалла: а) — схема возникновения интерференции в пространстве обратной решетки; б) — вид типичной рентгенограммы вращения [74]

результатом наложения нескольких отражений. Метод Лауэ используется кристаллографами в основном для определения элементов симметрии кристаллов, хорошо выявляющейся на снимках, а также для определения ориентировки кристаллов.

Метод вращения монокристалла

Монокристалл вращается вокруг какой-либо фиксированной оси, направление которой заранее найдено методом Лауэ, в монохроматическом пучке рентгеновских лучей или нейтронов. При повороте кристалла различные атомные плоскости занимают такие положения, при которых отраженные от них лучи интерферируют. Вокруг вращающегося кристалла помещают фотопленку в кассете, представляющей собой цилиндр, ось которого совпадает с осью вращения кристалла.

Все пучки, отраженные от плоскостей, параллельных вертикальной оси вращения, будут лежать в горизонтальной плоскости. Плоскости с другими ориентациями будут давать отражения, расположенные выше и ниже горизонтальной плоскости. Такое расположение рефлексов отражения называют слоевыми линиями. Слоевую линию, лежащую в плоскости первичного пучка, называют нулевой. Получающуюся дифракционную картину легко объяснить с помощью сферы Эвальда (рис. 1.36). Обратная решетка вращается, а сфера Эвальда неподвижна. В момент, когда какой-либо узел обратной решетки выходит на поверхность сферы в направлении \vec{OP} , из центра сферы к этой точке происходит отражение.

В отличие от метода Лауэ метод вращения монокристалла позволяет выяснить структуру кристалла, т. е. установить форму и периоды элементарной ячейки, а в некоторых случаях найти координаты всех базисных атомов [75].

Используются и разновидности метода вращения. Один из них — метод качания монокристалла — предполагает поворот кристалла в ограниченном интервале углов. В прецессионных камерах вместе с качанием кристалла происходит перемещение пленки.

Метод порошка (Дебая)

Пучок монохроматических лучей падает на поликристаллический образец. Падающие лучи отражаются от тех кристаллитов, которые по отношению к на-

правлению падающего пучка оказываются ориентированы так, что выполняется условие Вульфа – Брэггов (1.10). Используется два способа регистрации дифракционной картины: на фотопленку (фотометод) (рис. 1.37, а) [74] и с помощью счетчика (дифрактометрический метод).

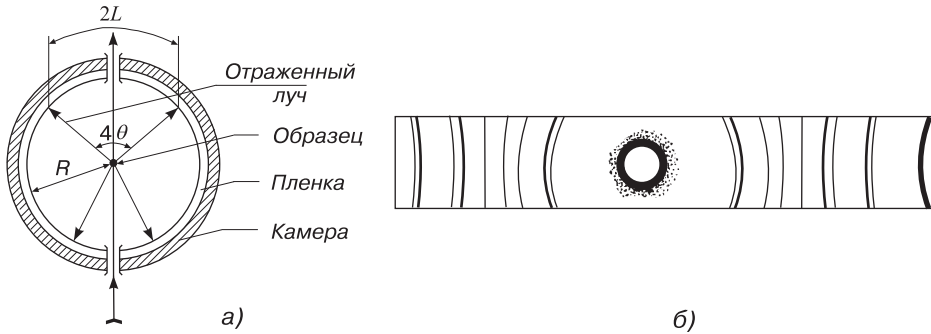


Рис. 1.37. Дифракционный метод Дебая: а) — схема съемки поликристалла в цилиндрической камере (R — радиус камеры); б) — рентгенограмма на фотопленке, полученная при съемке в цилиндрической камере

Дифракционная картина на пленке выглядит в этом случае как серия концентрических окружностей (рис. 1.37, б).

Дифрактометр регистрирует картину в виде чередования кривой фона и максимумов интерференции. Последние возникают на определенных углах положения счетчика 2θ . С помощью уравнения (1.10) по измеренному значению угла рассеяния 2θ можно рассчитать межплоскостные расстояния d_{hkl} для любого дифракционного максимума. Далее делается предположение о типе кристаллической структуры данного материала и определяются значения индексов полученных отражений. Затем, если этот этап расчета выполнен, можно определить размеры элементарной ячейки. Если известны химический состав и плотность материала, рассчитывают количество атомов в элементарной ячейке. Наконец, по интегральной интенсивности дифракционных линий можно установить детальное расположение атомов в элементарной ячейке. На рис. 1.38 в качестве примера приведены зависимости интенсивности от угла рассеяния для поликристалла магнетита (Fe_3O_4), полученные методом дифракции рентгеновских лучей (верхняя кривая) и нейтронов (нижняя кривая). В скобках указаны индексы дифракционных максимумов [88]

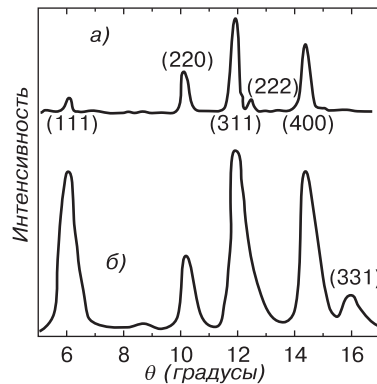


Рис. 1.38. Дифракционная картина рассеяния: а) — рентгеновских лучей и б) — нейтронов поликристаллом магнетита (Fe_3O_4) (в скобках указаны индексы дифракционных максимумов) [88]

Кроме перечисленных выше методов, где основой получения данных о структуре кристаллов выступает явление дифракции коротковолновых излучений на кри-

сталлической решетке, в технике часто используется специальная маркировка кристаллов, позволяющая установить, например, плоскость, по которой вырезан данный кристалл. На рис. 1.39 показано, как при помощи соответствующих геометрических элементов монокристалльных пластин кремния, выращиваемых для создания больших интегральных схем, можно установить плоскость, вдоль которой вырезан монокристалл, и тип полупроводника (n - или p -тип).

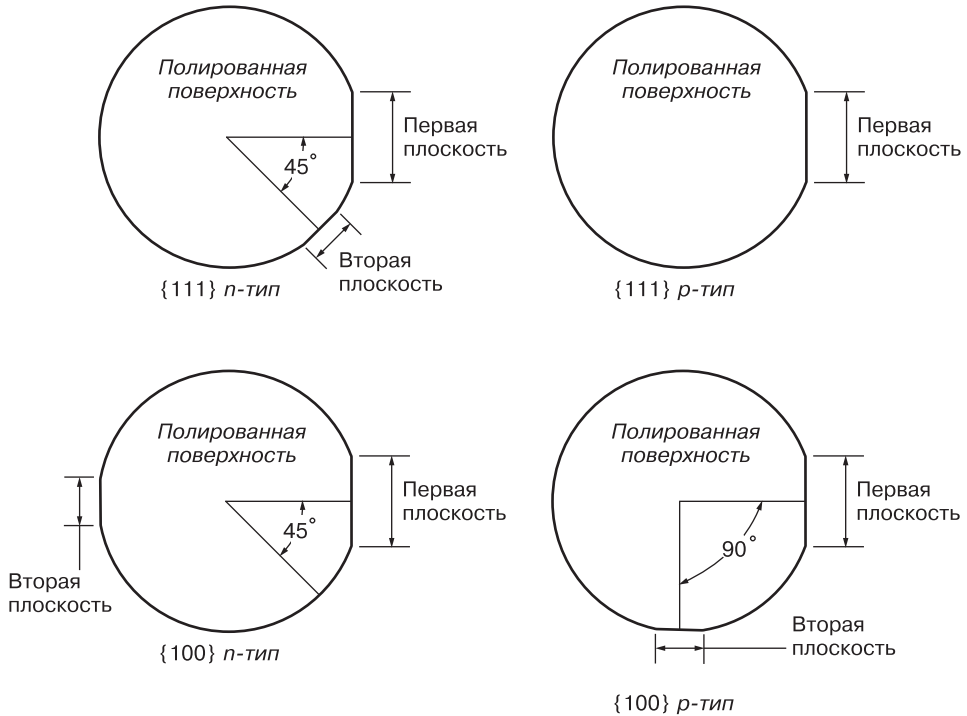


Рис. 1.39. Идентификация плоскостей в кремниевых монокристалльных пластинах [97]

1.10. Квазикристаллы

Долгое время считалось, что вещество должно быть устроено только либо как кристаллическое, либо как аморфное, у которого есть ближний порядок и нет никакого порядка по ротациям и трансляциям на дальних расстояниях.

В 1982 г. Даниэлем Шехтманом (лауреат Нобелевской премии по химии 2011 г.) был обнаружен сплав алюминия с марганцем $Al_{186}Mn_{14}$, образец которого, подвергнутый специальному методу быстрого охлаждения, рассеивал пучок электронов так, что на фотопластинке образовывалась ярко выраженная дифракционная картина с симметрией пятого порядка в расположении дифракционных максимумов (симметрия икосаэдра) (рис. 1.40).

В кристаллах, как было показано выше, могут существовать оси симметрии только второго (поворот на 180° и 360°), третьего (поворот на 120° , 240° и 360°),

четвертого и шестого порядков (поворот на 60° , 120° , 180° , 240° , 300° и 360°). Из-за этого при дифракции возникают рисунки довольно специфического вида, которые уже в начале прошлого века ученым были хорошо известны. Поэтому легко понять удивление Шехтмана, который увидел на картинке аккуратный на-

бор из 10 точек, равномерно расставленных по кругу. Из этого следовало, что среди симметрий кристалла есть поворот на 72° . Чтобы найти ошибку, Шехтман сделал еще несколько снимков образца под разными углами. В результате он нашел еще несколько осей симметрии соответственно второго и третьего порядков. Из этого следовал еще более удивительный результат — группа симметрии исследуемого вещества содержала подгруппу, которая соответствовало симметрии икосаэдра — правильного двадцатигранника. Наличие такой подгруппы означало, что в строительстве решетки принял участие икосаэдр, сложить из которого все трехмерное пространство без образования полостей невозможно.

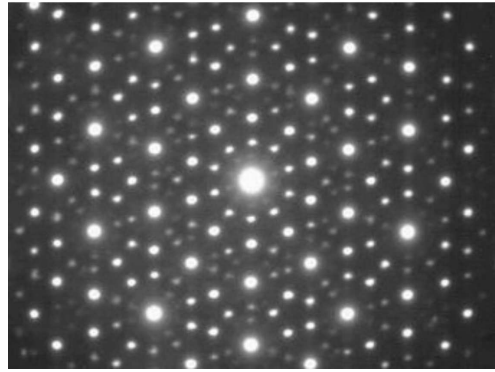


Рис. 1.40. Картина дифракции электронов от сплава $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$

Наличие резких дифракционных максимумов (рис. 1.40) свидетельствовало о присутствии в структуре дальнего порядка в расположении атомов, характерного для кристаллов, поскольку это означает, что атомы в разных участках образца одинаково отражают пучок электронов. Однако симметрия наблюдавшейся дифракционной картины противоречила фундаментальным представлениям классической кристаллографии: такая симметрия физически невозможна для любых кристаллических веществ. Дальнейшие исследования показали, что в новом материале реализуется новый тип порядка, не кристаллический и не аморфный (для аморфного вещества характерно наличие ближнего порядка в расположении атомов, т. е. порядка только в пределах нескольких межатомных расстояний). Поэтому данное вещество было названо *квазикристаллом* [116, 117]. Квазикристаллы возникают при весьма специфических способах приготовления вещества, например в результате охлаждения расплава со скоростями около 10^4 – 10^6 К/с или при размоле частиц в шаровых мельницах [118]. В настоящее время известно достаточно много металлических сплавов с дальним порядком, имеющих оси симметрии седьмого, восьмого, десятого, двенадцатого и т. д. порядков, запрещенные для кристаллов. Среди таких веществ, например, сплавы $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$, Al_{45}V_7 , $\text{Al}_{57}\text{Li}_{32}\text{Cu}_{11}$, $\text{Cr}_5\text{Ni}_3\text{Si}_2$. Сейчас выращены поликвазикристаллы, моноквазикристаллы и двумерные квазикристаллы.

1.10.1. Структура квазикристаллов

Важную проблему физики квазикристаллов представляет их атомная структура. Ее можно понять с помощью математической теории замощения. Замощение —

это покрытие всей плоскости или заполнение всего пространства неперекрывающимися фигурами. Обычный кристалл представляет собой периодическую структуру из атомов или молекул. Любой кристаллической структуре присуща определенная симметрия. Кристаллы обладают дальним порядком двух типов — ориентационным и трансляционным. Трансляционный порядок, как было показано выше, означает возможность построить кристаллическую структуру путем трансляций элементарного строительного блока структуры с определенным расположением атомов на некоторый вектор элементарной ячейки кристалла. В таком случае говорят о существовании дальнего порядка в кристалле. Ориентационный порядок означает, что поворот кристалла вокруг определенной оси совмещает атомные позиции с самими собой. Кристаллы могут иметь вращательную симметрию третьего, четвертого или шестого порядка. Структура элементарной ячейки большинства кристаллов основана на таких простых геометрических телах, как куб, тетраэдр и октаэдр.

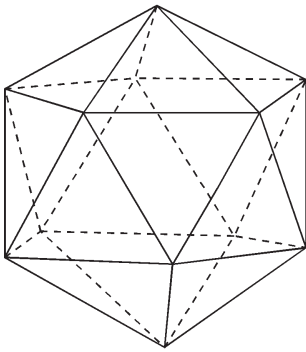


Рис. 1.41. Правильный двадцатигранник — икосаэдр

Структура квазикристаллов, таких как сплав алюминия с марганцем, основана на другом геометрическом теле — икосаэдре. Икосаэдр — это многогранник, имеющий 20 граней, каждая из которых представляет собой равносторонний треугольник, 12 вершин и 30 ребер (рис. 1.41).

Икосаэдр имеет симметрию пятого порядка: в каждой его вершине соединены пять граней. Геометрия икосаэдра занимает важное место во многих областях математического анализа, таких как проблема решения уравнений пятой степени, теория групп [119], теория хаоса [120]. Икосаэдры невозможно упаковать так, чтобы они плотно, без зазоров, заполняли все пространство, поэтому они не могут служить элементарными ячейками кристаллов.

Хорошим аналогом двумерного квазикристалла может служить паркет (мозаика). Трехмерное пространство кристалла заполняется элементарными ячейками так же, как в паркете двумерное пространство заполняется плитками. Периодической мозаикой или разбиением плоскости называется такая мозаика, в которой можно выделить область, заполняющую без пробелов и наложений всю плоскость при трансляциях и параллельных переносах, т. е. при сдвигах области без поворотов или отражений. Существует множество фигур, например параллелограммов, правильных шестиугольников и др., из которых можно сложить периодическую мозаику. Существует также множество и других фигур, из которых можно сложить и периодические и непериодические мозаики. Среди них особый интерес представляют квазипериодические замощения пространства двумя структурными единицами. Рассмотрение подобного замощения удобно начать с одномерного квазикристалла (цепочки атомов). В одномерном случае удобной моделью замощения является цепочка, состоящая из короткого S и длинного L отрезков, порядок укладки которых вдоль цепочки описывается последовательностью чисел Фибоначчи. Числовая последовательность Фибоначчи определяется рекурсив-

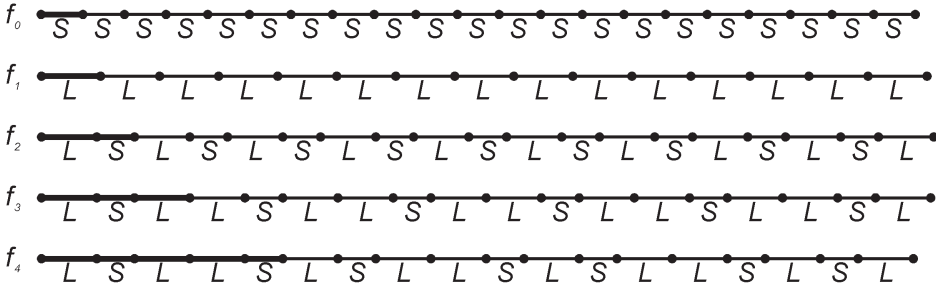


Рис. 1.42. Периодические приближения одномерного квазикристалла. Период структур выделен жирной линией. По мере увеличения порядка приближения (от f_0 к f_4) структура все более точно описывает квазипериодическую цепочку Фибоначчи

ной формулой

$$f_0 = 1, f_1 = 1, f_{k+2} = f_k + f_{k+1}, \tag{1.18}$$

т. е. каждое последующее число в числовом ряду Фибоначчи равно сумме двух предыдущих. Хорошо известно, что в пределе

$$\lim \frac{f_{k+1}}{f_k} = \tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,618\dots, \tag{1.19}$$

где τ , называемое золотым сечением, — число иррациональное. Взяв два отрезка S и L и укладывая их вдоль прямой так, как показано на рис. 1.42, получим одномерную квазипериодическую последовательность Фибоначчи.

Жирной линией на рис. 1.42 выделена элементарная ячейка одномерной структуры. Цепочки со все большим и большим периодом последовательно генерируются заменой $S \rightarrow L$ и $L \rightarrow LS$. По мере увеличения в мотиве отношения числа длинных отрезков к числу коротких период рассматриваемой одномерной структуры возрастает и стремится к бесконечности (табл. 1.5). Так получается одномерный квазикристалл. Интересно, что ту же самую одномерную квазипериодическую структуру можно получить и другим способом, проецируя позиции атомов из двумерной периодической структуры на определенным образом ориентированную ось (рис. 1.43) так, чтобы $\text{tg } \theta = \tau^{-1}$, где θ — угол между данной осью и осью абсцисс.

Таблица 1.5. Эволюция решетки Фибоначчи

Период решетки	1	2	3	5	8	13	21	...	∞
Число отрезков L	-	1	2	3	5	8	13	...	1,618...
Число отрезков S	-	1	1	2	3	5	8	...	1,618...

На ось $x_{||}$ проецируются только точки, лежащие между двумя штриховыми линиями. Чтобы вдоль оси $x_{||}$ получилась последовательность Фибоначчи коротких S и длинных L отрезков, нужно определенным образом выбрать размер области между штриховыми линиями (вдоль оси x_{\perp}) и наклон оси $x_{||}$ относительно двумерной решетки.

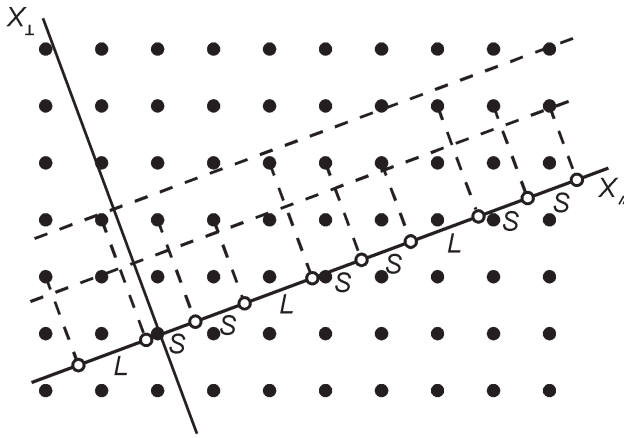


Рис. 1.43. Одномерный квазикристалл, полученный проекцией двумерной периодической решетки

В двумерном случае удобной моделью квазикристалла является *паркет Пенроуза* (рис. 1.44, а), разработанный еще до открытия квазикристаллов [117–121]. В мозаике Пенроуза требуются только две фигуры, чтобы замостить всю плоскость без пустот и пересечения фигур: это два ромба. Внутренние углы одного ромба равны соответственно 36° и 144° («тонкий» ромб), а другого — 72° и 108° («толстый» ромб) (рис. 1.44, б). В бесконечной мозаике Пенроуза отношение числа «толстых» ромбов к числу «тонких» точно равно величине золотого сечения ($1,618\dots$), и, поскольку это число иррациональное, в такой мозаике нельзя выделить элементарную ячейку, которая содержала бы целое число ромбов каждого типа.

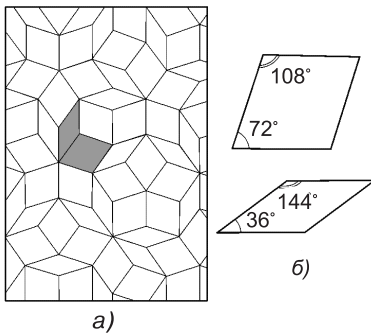


Рис. 1.44. Квазипериодический паркет Пенроуза (а) и ромбы, из которых он состоит (б)

Паркет Пенроуза не является периодическим замощением, так как не переходит в себя ни при каких сдвигах. Однако в нем существует определенный порядок, так как любая конечная часть этого замощения встречается во всем замощении бесчисленное множество раз. На рис. 1.44 видно, что это замощение обладает осью пятого порядка, т. е. переходит в себя при повороте на угол 72° вокруг некоторой точки.

Трехмерное обобщение паркета Пенроуза, необходимое для реальных материалов и составленное из двух («острого» и «тупого») ромбоэдров (рис. 1.45, а), называется *сетью Аммана – Маккея*. Так же как и в двумерном случае, ромбоэдры не имеют общих внутренних точек и между ними нет промежутков. Заполнение пространства этими ромбоэдрами связано с симметрией икосаэдра и образует модель регулярного квазикристалла.

Наиболее широкое распространение в проблеме построения моделей квазикристаллических структур получил проекционный метод. Уже говорилось о его

применении для построения модели одномерного квазикристалла с использованием двумерной периодической структуры. Для построения модели трехмерного икосаэдрического квазикристалла используется целочисленная периодическая структура — решетка в гипотетическом шестимерном пространстве, и трехмерное подпространство, ориентированное иррациональным образом к шестимерной решетке. Узлы решетки, близкие к подпространству, проецируются в него, и эта проекция представляет собой модель регулярного квазикристалла. Для получения атомной структуры конкретного сплава полученную модель декорируют атомами различного сорта (см. рис. 1.45, б).

Конструкции такого типа хорошо объясняют четкость дифракционных картин от квазикристаллов, но обладают существенным недостатком: с самого начала постулируется существование дальнего порядка и не объясняется, как он возникает из ближнего упорядочения атомов. В то же время при росте кристалла из расплава атомы присоединяются к уже образовавшемуся зародышу по некоторым законам, имеющим локальный характер. Можно сказать, что присоединяющиеся к поверхности зародыша атомы ничего «не знают» о том, что структура растет в некотором иррациональном направлении, в гипотетическом многомерном пространстве. Атомы «знают» (в силу природы межатомного взаимодействия) лишь, какие локальные конфигурации можно образовывать, а какие нельзя. Оказывается, для трехмерного икосаэдрического квазикристалла существуют такие локальные правила, следуя которым можно образовать сеть Аммана–Маккея или в двумерном случае — паркет Пенроуза. При отказе от каких-либо локальных правил мы приходим к модели квазикристалла, который может быть получен путем случайной укладки многогранников с заданной симметрией.

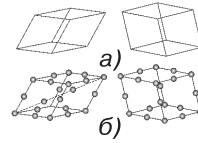


Рис. 1.45. Острый и тупой ромбоэдры, составляющие сеть Аммана–Маккея (а); декорированные атомами ромбоэдры (б)

1.10.2. Свойства квазикристаллов

С момента открытия квазикристаллического состояния важной проблемой является вопрос о его термодинамической устойчивости. Вопрос состоит в том, при каких скоростях охлаждения из расплава будет образовываться квазикристаллическая фаза, будет ли она более устойчивой, т. е. иметь меньшую энергию по сравнению с кристаллическим аналогом при данных условиях температуры, состава, давления, сколь долго она существует и не перейдет ли при изменении внешних условий в кристаллическую фазу.

Первые открытые квазикристаллические икосаэдрические сплавы алюминия с марганцем можно было получить лишь путем быстрого охлаждения с определенной скоростью из жидкого состояния (при более высокой скорости охлаждения получались аморфные фазы) либо другими столь же экзотическими методами [117]. Открытие квазикристаллической фазы в системе Al–Cu–Li показало, что квазикристаллы могут быть устойчивыми вплоть до температуры плавления и расти практически при равновесных условиях, как и обычные кристаллы.

Теоретически относительную стабильность квазикристаллического состояния можно изучать с помощью квантовомеханических расчетов энергии квазикристалла, в которых детали межатомного взаимодействия восстанавливаются из фундаментальных физических представлений, задавая электронное строение атомов, составляющих сплав. Реализация таких «первопринципных» расчетов сложна, поэтому обычно пользуются упрощенными схемами, в которых металл рассматривается как совокупность атомов, каждый из которых погружен в некую эффективную однородную среду, отражающую его непосредственное окружение. В рамках такого подхода можно рассчитать энергию достаточно большого кластера.

Подобные расчеты были выполнены для кристаллических и квазикристаллических фаз системы Al–Mn. В качестве модели квазикристалла был использован декорированный икосаэдр, состоящий из 54 атомов (икосаэдр Маккея). Оказалось, что различными комбинациями икосаэдров Маккея можно добиться существенного снижения полной энергии такого модельного квазикристалла по сравнению с кристаллической фазой сплава того же состава. Следуя такому пути, в принципе можно предсказывать возможность появления квазикристаллических фаз в различных металлических сплавах. Для полноты анализа термодинамической устойчивости квазикристаллической фазы необходим еще учет конфигурационного беспорядка, который может существенно изменить энергетическое состояние объекта. Для регулярных и случайных квазикристаллов этот вклад различен: в первом случае он просто равен нулю. Однако для реальных квазикристаллов, содержащих структурные дефекты, ситуация более сложная, так как появление атомных конфигураций, которых нет в основном состоянии регулярного квазикристалла, может сложным образом изменить энергию системы.

Как уже было сказано выше, квазикристаллы, как правило — сплавы металлических элементов, но их физические свойства отличаются от свойств других металлических систем.

Электросопротивление металлов увеличивается при возрастании температуры, концентрации примесей, структурных дефектов. В квазикристаллах сопротивление при низких температурах аномально велико, а с ростом температуры уменьшается. Интересная закономерность наблюдается у декагональных квазикристаллов. Это слоистые объекты: квазикристаллические плоскости упакованы вдоль оси десятого порядка с конечным периодом. Вдоль оси упаковки электросопротивление ведет себя как в нормальном металле, а в квазикристаллических плоскостях — описанным выше образом.

Другая особенность — конечный, как и у металлов, линейно зависящий от температуры электронный вклад в удельную теплоемкость. По сравнению с металлом он занижен, но его присутствие указывает на наличие свободных носителей заряда.

Квазикристаллы — не изоляторы и не полупроводники, но в отличие от металлов увеличения структурного порядка и отжига дефектов (устранение дефектов при длительном нагреве) в них не происходит.

Практически все квазикристаллические сплавы — диамагнетики. Исключение составляют сплавы с марганцем, являющиеся парамагнетиками.

В табл. 1.6 в качестве примера приведены некоторые характеристики квазикристалла, представляющего собой сплав Al-Cu-Fe, где массовые доли Al — 65%, Cu — 20%, Fe — 15%, в сравнении с аналогичными данными для материалов, обладающих кристаллической структурой обычного типа.

Таблица 1.6. Характеристики квазикристалла $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ и некоторых материалов: H_V — микротвердость, λ — коэффициент теплопроводности, μ — коэффициент трения материала по стали

Материал	H_V (кг/мм ²)	λ (Вт/(м·К))	μ
Алмаз	6000–10000	2000	0,1–0,15
Стекло	750–1200	0,7–1,3	0,5 – 0,7
$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$	800–1000	2	0,14
Низкоуглеродистая сталь	70–200	50	0,22
Cu	40–105	390	0,24
Al	25–45	170	0,55

Интересны упругие и пластические свойства квазикристаллов. Упругие модули квазикристаллов меньше по величине, чем модули близких по составу кристаллических фаз. По упругим свойствам квазикристаллы гораздо ближе к аморфным металлам, чем к кристаллам. Низкое значение упругих модулей указывает на более слабое межатомное взаимодействие, и, на первый взгляд, квазикристаллы должны легче деформироваться, чем их кристаллические аналоги. Однако высокая сила сопротивления движению дислокаций в квазикристалле делает их менее пластичными и, соответственно, реальными кандидатами на роль эффективных упрочнителей в сплавах.

Уникальные свойства квазикристаллов, в первую очередь, сочетание повышенной твердости и низкого коэффициента трения с термической стабильностью, делают их перспективными функциональными материалами. Наиболее перспективно применение их в форме нанообъектов для модификации существующих материалов — в виде покрытий, ультрадисперсных наполнителей и модификаторов, при создании композиционных материалов. Вероятно, на основе квазикристаллов будут созданы добавки, заметно упрочняющие давно используемые материалы. Не исключено, что они помогут разработать специальные покрытия, осуществляющие поверхностные разделения материалов и снижающие коэффициент трения между ними. Более сотни уже известных видов квазикристаллов, без сомнения, способны заметно изменить мир материалов.

Теория твердого тела прекрасно объясняет электронные свойства нормальных металлов и их сплавов. Отправным пунктом является периодичность кристаллической структуры. Однако теория еще не в состоянии объяснить, почему квазипериодичность является источником специфического поведения свойств. Для ответа на этот вопрос необходима большая экспериментальная и теоретическая информация об электронном строении (электронном спектре) квазикристаллов.

Вопрос о квазикристаллическом состоянии не ограничивается физикой твердого тела. Симметричные свойства квазикристаллов обладают универсальностью. Это означает, что если какой-либо способ упаковки ячеек некоторой формы найден в твердом теле, то такой же способ упаковки «жидких ячеек» может быть обнаружен в гидродинамических течениях, проблеме хаоса (в структуре

фазовой плоскости динамической системы) и др. Поэтому в исследование квазикристаллов вовлечены физики, математики, кристаллографы и материаловеды. Однако вопрос о природе квазикристаллического состояния материи и объяснении свойств квазикристаллов все еще остается загадкой, которую преподнесла нам природа.

До недавнего времени считалось, что квазикристаллы могут быть созданы лишь искусственно. Однако в 2009 г. удалось обнаружить природные квазикристаллические минералы. Они состоят из атомов железа, меди и алюминия и были найдены в России во фрагментах горных пород, собранных на Корякском нагорье Чукотки.

Задачи

- 1.1. Найти угол между нормальными к плоскостям $(h_1 k_1 l_1)$; $(h_2 k_2 l_2)$ для кристаллов кубической, тетрагональной и ромбической сингоний.
- 1.2. Доказать, что если $[UVW]$ — индексы оси кристаллографической зоны, а (hkl) — индексы одной из плоскостей, принадлежащих этой зоне, то выполняется равенство $hU + kV + lW = 0$.
- 1.3. Определить максимальные радиусы атомов, которые могут быть размещены в тетраэдрических и октаэдрических пустотах ГЦК-ячейки с периодом a .
- 1.4. Доказать, что прямой объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетке соответствует обратная гранецентрированная кубическая (ГЦК) решетка, и наоборот.

ГЛАВА 2

ПРИРОДА И ТИПЫ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

Рассматривая в предыдущей главе строение твердых тел в виде системы дискретных частиц, мы почти ничего не говорили о силах, удерживающих эти частицы в определенной структуре около положения их равновесия. Эти силы, связывающие между собой атомы или молекулы в твердом теле, почти полностью электростатические по природе. Роль магнитных взаимодействий, как установлено, в этом случае весьма незначительна, а гравитационными силами вообще можно пренебречь. Существенное различие между типами межатомных связей в твердых телах можно приписать качественным различиям в характере распределения электронов в атомах и молекулах, в особенности в характере распределения наиболее удаленных от ядра (валентных) электронов и ионных остовов атомов.

2.1. Химическая связь и валентность

Как правило, в межатомных связях у большинства элементов принимают участие все внешние валентные электроны. Y, Cu, Ag, Au, Eu, Yb, Am вследствие сравнительно небольшой энергии связи электронов заполненных d^{10} -, f^7 -, f^{14} -оболочек в межатомных связях могут дополнительно участвовать один-два электрона этих оболочек. Однако существует ряд элементов, имеющих большое число валентных электронов во внешней оболочке, но из-за их высоких энергий связи с атомом не все валентные электроны могут участвовать в межатомных связях. Это атомы таких элементов, как кислород, фтор, железо, кобальт, никель и др.

Число валентных электронов, способных участвовать в образовании межатомных связей, периодически изменяется с возрастанием атомного номера Z , что является следствием периодического закона Менделеева. Одной из важнейших характеристик химических элементов служит величина *потенциала ионизации* J . В частности, *первый потенциал ионизации* соответствует энергии, необходимой для отрыва электрона от нейтрального невозбужденного атома. На рис. 2.1 приведена зависимость первого потенциала ионизации J от атомного номера.

Видно, что зависимость носит явный периодический характер. Щелочные металлы — литий, натрий, калий, рубидий, цезий (Li, Na, K, Rb, Cs), имеют по сравнению с другими элементами минимальные потенциалы ионизации (5,4; 5,16;

4,18; 3,9 эВ соответственно), поскольку у них имеется лишь один валентный электрон, который относительно слабо связан с ядром атома. В результате этого атомы щелочных металлов в различных реакциях легко отдают внешний электрон, образуя при этом положительно заряженные ионы: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ . Интересно, что после отрыва валентного электрона электронные оболочки ионов имеют такую же конфигурацию, как у инертных газов (He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn), которые находятся в устойчивом состоянии и первый потенциал ионизации для которых очень велик (рис. 2.1).

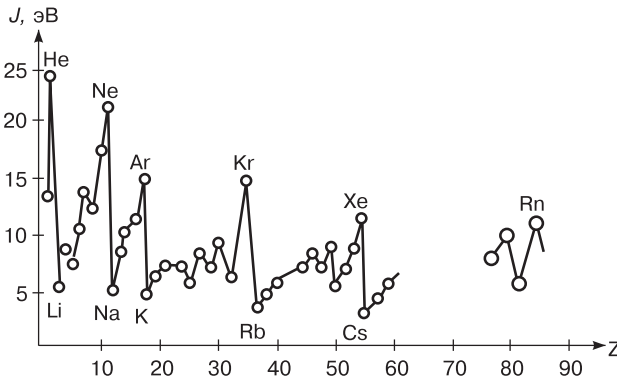


Рис. 2.1. Зависимость первого потенциала ионизации от порядкового номера элемента в таблице Менделеева [78]

Перед инертными газами в таблице Менделеева располагаются галогены (элементы VII группы периодической системы). Первый потенциал ионизации у них находится в пределах 10–18 эВ. Например, фтор, хлор, бром, йод (F , Cl , Br , I), у которых не хватает одного электрона для образования устойчивых электронных оболочек ближайших к ним атомов инертных газов, вследствие этого легко присоединяют к себе электрон, образуя соответствующие отрицательные ионы — *анионы*: F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Энергию \mathcal{E} , освобождающуюся при присоединении электрона к нейтральному невозбужденному атому с образованием аниона, называют *энергией сродства атома к электрону*. Наибольшим сродством к электрону обладают атомы галогенов: F — 3,4 эВ, Cl — 3,6 эВ, Br — 3,4 эВ, I — 3,1 эВ. С понятиями потенциала ионизации и энергии сродства к электрону тесно связана *ионная валентность*, определяемая как число электронов, которое может терять или приобретать атом. Щелочные металлы положительно одновалентны, поскольку они содержат на один электрон больше, чем атомы соответствующих ближайших инертных элементов, например, ионная валентность атома Na равна +1. Атомы галоидов отрицательно одновалентны, у них не хватает одного электрона для образования устойчивой оболочки ближайших атомов инертных газов. Так, для атома Cl ионная валентность равна –1.

Аналогично атомы II группы, теряя два электрона, могут также образовывать ионы с электронной структурой ближайших атомов инертных газов: Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , и, следовательно, эти атомы обладают положительной валентностью, равной +2; атомы III группы, теряя три электрона, могут образовывать ионы с валентностью +3 и т. д.

При взаимодействии атомов одного сорта с атомами другого сорта характер химической связи определяется их способностью захватывать или отдавать валентный электрон. Эта способность характеризуется *электроотрицательностью* атомов X . Электроотрицательность — параметр, выражающий тенденцию атома притягивать к себе электроны. Электроотрицательность не является строго физической величиной, т. к. она непостоянна и зависит от природы другого атома, с которым химически связан данный атом. Один и тот же атом в химической связи иногда одновременно может выступать и как электроположительный, и как электроотрицательный. Однако электроотрицательность очень слабо зависит от типа связи и от конкретных особенностей кристаллической структуры, что делает ее некоторым объективным параметром атомов, который полезен при обсуждении свойств твердых тел.

За приближенное значение электроотрицательности атома обычно принимают среднее арифметическое первого ионизационного потенциала и энергии сродства к электрону:

$$X = \frac{1}{2} (J + \mathcal{E}). \quad (2.1)$$

Таблица 2.1. Значения электроотрицательности X для некоторых элементов таблицы Менделеева

Период	Элемент (X , эВ)						
1	H (2,1)						
2	Li (1,0)	Be (1,5)	B (2,0)	C (2,5)	N (3,0)	O (3,5)	F (4,0)
3	Na (0,9)	Mg (1,2)	Al (1,5)	Si (1,8)	P (2,1)	S (2,5)	Cl (3,0)
4	K (0,8)	Ca (1,0)	Sc (1,3)	Ge (1,8)	As (2,0)	Se (2,4)	Br (2,8)
5	Rb (0,8)	Sr (1,0)	Y (1,3)	Sn (1,8)	Sb (1,9)	Te (2,1)	I (2,5)
6	Cs (0,7)	Ba (0,9)					At (2,2)

Все элементы периодической таблицы Менделеева можно расположить в ряды по значению электроотрицательности. Из табл. 2.1 [78] видно, что значения электроотрицательности изменяются от 0,7 эВ для цезия Cs до 4 эВ для фтора F. Каждый период таблицы начинается с наиболее электроположительных элементов, т. е. наиболее склонных к образованию положительных ионов (щелочные металлы, имеющие малые энергии ионизации и малые энергии сродства к электрону). На другом конце каждого ряда располагают наиболее электроотрицательные элементы, т. е. такие, которые наиболее легко образуют отрицательные ионы (галогены, обладающие большими потенциалами ионизации и значительным сродством к электрону). Таким образом, в левой части таблицы располагаются элементы с наиболее сильно выраженными металлическими свойствами (металлы), а в правой — элементы с наиболее сильно выраженными неметаллическими свойствами (металлоиды).

В таблице можно условно провести границу между металлами и металлоидами. Эта граница проходит по химическим признакам. Одним из таких признаков является то, что в водных растворах типа солей происходит ионная диссоциация, в результате которой в растворе появляются гидратированные положительные ионы (катионы) металла (Na^+ , Mg^{2+} , ...), а также отрицательные ионы (анионы) металлоида (Cl^- , S^{2-} , ...).

Разделение химически активных элементов на металлы и металлоиды позволяет ввести три основных типа связи: металлическая, ковалентная и ионная. Связь между сильно электроположительными металлами и электроотрицательными неметаллами трактуется как ионная связь. Поскольку она осуществляется между противоположно заряженными ионами, то ее называют — по полярности ионов — *гетерополярной*. К *гомополярным* относят металлическую и ковалентную связи. Металлическая связь реализуется между атомами металлов, а ковалентная — между атомами неметаллов, или металлоидов. Названные типы связей являются предельными случаями химического взаимодействия. В реальной ситуации ковалентные связи в чистом виде редко реализуются и имеют в какой-то мере частично ионный характер. Соединений, близких к идеально ионным, также чрезвычайно мало.

Одним из экспериментальных подтверждений того, что ионная связь в кристаллах должна рассматриваться лишь как предельный случай частично ионной связи, является тот факт, что *эффективный заряд* атома, входящего в состав того или иного соединения, определяемый как алгебраическая сумма отрицательного заряда его электронов и положительного заряда ядра, как правило, не равен целому числу зарядов электрона e (табл. 2.2 [78]).

Таблица 2.2. Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

Соединение	Эффективный заряд	
NaCl	+0,92e (для Na)	
NaBr	+0,83e (для Na)	
SiO ₂	+1,97e (для Si)	-0,99e (для O)
Na ₂ S	+0,75e (для Na)	-0,96e (для S)
ZnS		-0,86e (для S)

Как видно из табл. 2.2, один и тот же элемент в разных соединениях имеет различные эффективные заряды. Например, в NaCl эффективный заряд атома Na равен +0,92e, а в NaBr составляет +0,83e. По-видимому, при взаимодействии происходит перераспределение зарядов между атомами до тех пор, пока разность электроотрицательностей не станет равной нулю. Поскольку один и тот же атом может вступать во взаимодействие с различными атомами, каждый из которых имеет свою электроотрицательность, то и эффективные заряды рассматриваемого атома в различных соединениях различны.

2.2. Энергия связи

Энергию связи системы каких-либо частиц можно интерпретировать как энергию, равную работе, которую необходимо затратить, чтобы разделить эту систему на составляющие ее частицы и удалить их друг от друга на такое расстояние,

на котором их взаимодействием можно пренебречь. Проблема связи атомов, составляющих твердое тело, сходна с проблемой связи атомов, составляющих молекулу, поэтому для понимания этого вопроса полезно рассмотреть его в контексте межатомной связи в двухатомной молекуле [47].

Пусть молекула состоит из атомов двух сортов — A и B [68, 74]. Если атомы находятся далеко друг от друга, то они ведут себя как свободные, не взаимодействуя, пока расстояние между их центрами много больше суммы радиусов атомов $r \gg r_A + r_B$, где r_A и r_B — радиусы атомов. Если при сближении атомов энергия понижается по сравнению с полной энергией двух изолированных атомов, то между ними возникает сила притяжения. Этому соответствует уменьшение потенциальной энергии системы $U(r)$. Если бы силы притяжения продолжали бы действовать на всем протяжении сближения атомов, то система бы коллапсировала. В действительности этого не происходит. При дальнейшем сближении атомов между ними начинают действовать силы отталкивания, и потенциальная энергия их взаимодействия возрастает. При некотором расстоянии $r = r_0$ энергия $U(r)$ достигает минимума. Значению минимума энергии соответствует условие

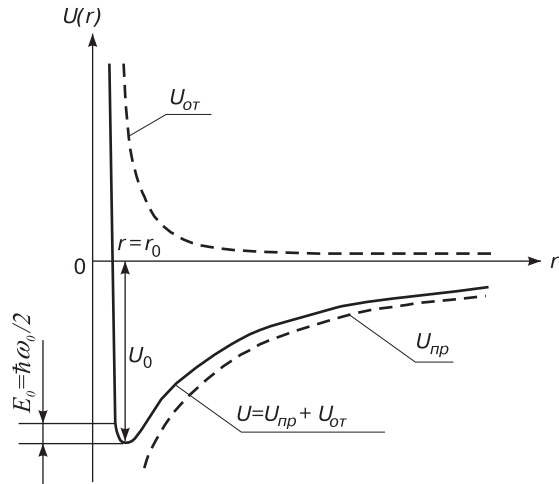
$$F = - \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = 0, \quad (2.2)$$

где F — результирующая сила взаимодействия атомов.

Существование минимума энергии — необходимое условие образования молекулы. Полная энергия системы $U(r)$ может быть описана как сумма двух энергий: энергии притяжения $U_{np}(r)$, имеющей отрицательные значения, и положительной энергии отталкивания $U_{от}(r)$

$$U(r) = U_{np}(r) + U_{от}(r). \quad (2.3)$$

Рис. 2.2. Зависимость полной потенциальной энергии связи двух атомов от расстояния между ними



На рис. 2.2 схематически показаны зависимости потенциальных энергий притяжения и отталкивания, а также суммарная кривая, соответствующая полной

потенциальной энергии взаимодействия. При некотором расстоянии между атомами $r = r_0$ $F_{пр} - F_{от} = 0$, т. е. силы притяжения и отталкивания уравновешиваются и образуется молекула AB с наиболее стабильной конфигурацией. На рис. 2.3 представлена зависимость сил притяжения и отталкивания между атомами натрия и хлора при образовании молекулы $NaCl$.

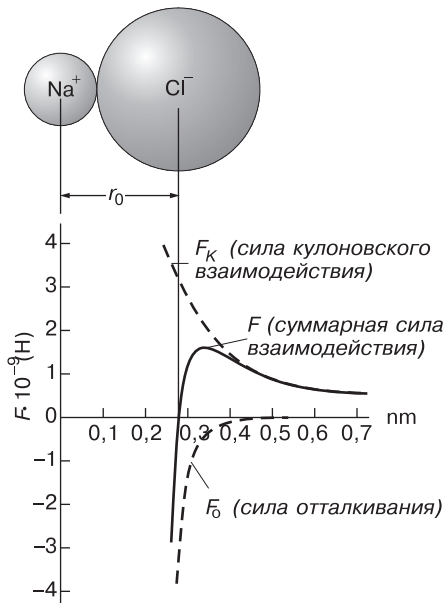


Рис. 2.3. Зависимость силы взаимодействия ионов $Na^+ - Cl^-$ от расстояния между ионами. Равновесное состояние соответствует длине связи $r_0 = 0,28$ нм [31]

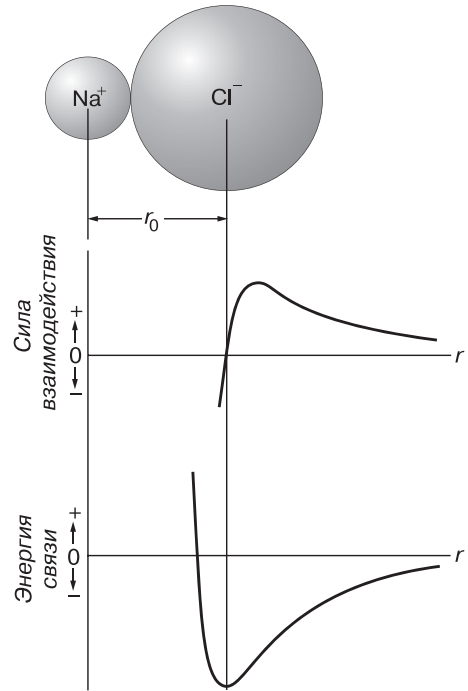


Рис. 2.4. Сравнение зависимостей силы взаимодействия и энергии связи ионов $Na^+ - Cl^-$ от расстояния между ионами [31]

Видно, что при сближении ионов до некоторого расстояния между их центрами основной вклад в суммарную силу взаимодействия вносит сила притяжения. При расстоянии около $0,33$ нм результирующая сила достигает максимума, после чего уменьшается за счет резкого роста модуля силы отталкивания. На расстоянии $r_0 = 0,28$ нм равнодействующая сила обращается в нуль. На рис. 2.4 приведены кривые силы взаимодействия и потенциальной энергии для ионов Na^+ и Cl^- . В точке обращения силы в нуль потенциальная энергия взаимодействия достигает минимума.

Разложим полную энергию взаимодействия $U(r)$ в ряд Тейлора в окрестности точки $r = r_0$:

$$U(r) = U_0 + (r - r_0) \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} + \frac{(r - r_0)^2}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0} + \frac{(r - r_0)^3}{6} \left(\frac{d^3U}{dr^3} \right)_{r=r_0} + \dots \quad (2.4)$$

Согласно формуле (2.2) второе слагаемое в разложении (2.4) равно нулю. При малых значениях $r - r_0$ четвертым слагаемым и слагаемыми более высоких степеней $r - r_0$ можно пренебречь. Тогда

$$U(r) - U_0 = \frac{(r - r_0)^2}{2} \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=r_0} \quad (2.5)$$

представляет собой параболическую функцию разности $r - r_0$. Действительно, на рис. 2.2 видно, что в непосредственной близости к точке r_0 ($r \approx r_0$) функция $U(r)$ ведет себя как парабола.

После образования стабильной молекулы атомы не находятся в покое, а совершают тепловые колебания около своих равновесных положений. Из формулы (2.5) следует, что при малых отклонениях от положения равновесия возвращающая сила пропорциональна расстоянию. Это соответствует случаю гармонического квантового осциллятора. Уровни энергии осциллятора, совершающего колебания с собственной частотой ω_0 , можно определить из равенства

$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.6)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Глубина минимума U_0 равна энергии связи атомов в молекуле (энергия *энергетического сцепления*). С учетом энергии нулевых колебаний атомов E_0 ($n = 0$) при абсолютном нуле температур энергия связи для молекулы $U_0 - \frac{\hbar\omega_0}{2} = U_0 - E_0$ (см. рис. 2.2).

Для нахождения энергии связи необходимо знать вид зависимости потенциалов притяжения U_{np} и отталкивания U_{om} от расстояния между взаимодействующими атомами.

Потенциал притяжения, исходя из его электростатического характера, можно представить степенной функцией

$$U_{np}(r) = -\frac{a}{r^m}, \quad (2.7)$$

где a — положительная постоянная, m — показатель степени ($m > 0$).

Потенциал отталкивания в основном обусловлен квантовыми эффектами. При достаточно сильном сближении атомов их электронные оболочки начинают перекрываться. В силу принципа Паули два электрона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии, следовательно, электронам «приходится» переходить на уровни с более высокой энергией и, тем самым, повышать потенциальную энергию атома. Это соответствует возникновению сил отталкивания. В классической формулировке этот эффект можно рассматривать как следствие электростатического отталкивания электронов с электронами и ядер с ядрами. Для потенциала отталкивания часто пользуются функцией вида

$$U_{om}(r) = \frac{b}{r^n}, \quad (2.8)$$

где b и n — положительные постоянные.

При выводе формулы (2.8) *Борном и Ланде* была выбрана статическая модель атома, в которой электроны в 8-электронной оболочке размещены по вершинам куба. Квантовомеханический расчет приводит к экспоненциальному выражению

для потенциала отталкивания, называемому *потенциалом Борна–Майера*:

$$U_{om}(r) = Ae^{-r/\rho}, \quad (2.9)$$

где A и ρ — постоянные величины, определяемые эмпирически.

Учитывая вид потенциальной энергии притяжения Борна–Ланде (2.7) и энергии отталкивания Борна–Ланде (2.8), потенциальную энергию системы двух атомов можно записать в виде

$$U(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}. \quad (2.10)$$

Чтобы функция $U(r)$ имела минимум, необходимо, чтобы показатель степени потенциала отталкивания был больше показателя степени потенциала притяжения, т. е. чтобы выполнялось условие $n > m$. Из условия минимума энергии $(\frac{dU}{dr})_{r=r_0} = 0$ найдем равновесное состояние между атомами r_0 :

$$r_0 = \left(\frac{nb}{ma}\right)^{\frac{1}{n-m}}. \quad (2.11)$$

Подставив его в формулу (2.10), получим:

$$U_0 = -\frac{a}{r_0^m} \left(1 - \frac{m}{n}\right). \quad (2.12)$$

Поскольку $n > m$, то из формулы (2.12) следует, что энергетическое сцепление в основном определяется потенциалом сил притяжения.

Таким образом, величина энергии связи определяется:

- притяжением атомов, обусловленным взаимодействием валентных электронов;
- кулоновским отталкиванием внутренних оболочек и ядер.

Для устойчивого равновесия необходимо наличие минимума энергии. Существование стабильных связей между атомами в твердом теле предполагает, что полная внутренняя энергия тела, представляющая собой сумму кинетической и потенциальной энергий составляющих его частиц, меньше полной энергии такого же количества свободных атомов. Разность этих двух энергий называется *энергией связи*.

Если предположить, что энергия взаимодействия двух частиц системы не зависит от присутствия других частиц, то для кристалла в определенной конфигурации энергетические состояния эквивалентных частиц одинаковы, за исключением частиц, находящихся на поверхности. Исходя из этого упрощенного предположения, можно определить энергию взаимодействия любой частицы со всеми остальными.

Пусть $U(r_{ij})$ — потенциальная энергия взаимодействия двух частиц в кристалле, состоящем из N частиц. Выбрав в объеме кристалла центр i -й частицы за начало отсчета, просуммировав по всем $j \neq i$, можно найти энергию U_i взаимодействия i -й частицы со всеми другими:

$$U_i = \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \quad (2.13)$$

Аналогичное суммирование можно провести для всех оставшихся $N - 1$ частиц. Тогда полная энергия решетки из N частиц

$$U = \frac{1}{2}NU_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \quad (2.14)$$

Множитель $1/2$ в формуле (2.14) связан с тем, что при суммировании производится учет энергии взаимодействия каждой пары частиц дважды. Конечно, энергия связи частиц, находящихся на поверхности кристалла, отличается от энергии частиц в его объеме, однако если их количество N достаточно велико, то поверхностными эффектами можно пренебречь.

В табл. 2.3 [63] представлены значения энергии связи, необходимой для разделения твердого тела на отдельные нейтральные атомы, для большинства химических элементов. Видно, что имеет место существенное различие в значениях энергии связи для разных столбцов таблицы.

Кристаллы инертных газов (правый столбец таблицы) имеют малые энергии связи, составляющие несколько процентов и менее от энергии связи для кристаллов элементов, находящихся в столбце C, Si, Ge, . . . Кристаллы щелочных металлов (левая часть таблицы) имеют промежуточные значения энергии связи, а кристаллы переходных металлов (средние столбцы таблицы) имеют очень большие энергии связи.

Приведенные выше рассуждения, основанные на классических представлениях, достаточно хорошо описывают энергии связи для молекулярных и ионных кристаллов. В случае металлических и ковалентных связей, в которых конфигурации валентных электронов значительно отличаются от их конфигурации в изолированных атомах, такой подход не дает результатов, которые достаточно хорошо соответствовали бы экспериментальным. Здесь требуется привлечение квантовомеханических представлений.

2.3. Типы межатомных связей в твердых телах

Рассматривая кристаллическое твердое тело с точки зрения геометрии расположения атомов в нем, мы ничего не смогли бы сказать о некоторых свойствах и поведении таких тел. В какой-то мере вопрос можно разрешить, приняв классификацию твердых тел, основанную на типах сил связи между атомами. Наблюдаемые различия между типами твердых тел обусловлены различиями в характере распределения электронов и ядер в атомах и молекулах и в особенности в характере распределения наиболее удаленных от ядра (валентных) электронов и ионных остовов атомов. При изучении того или иного кристалла необходимо прежде всего выяснить, как в пространстве кристалла расположены электроны и ядра.

2.3.1. Ионная связь

В ионных кристаллах электроны переходят от атомов одного типа к атомам другого, так что кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов. Для того чтобы с помощью сил электростатического притяжения между валентными электронами и ионными остовами образовать из атомов твердые тела, необходимо выполнить следующие четыре условия [63]:

Таблица 2.3. Значения энергий химической связи для некоторых элементов, эВ/ат

H 4,48																	He
Li 1,65	Be 3,33											B 5,81	C 7,36	N —	O —	F —	Ne 0,02
Na 1,13	Mg 1,53											Al 3,34	Si 4,64	P —	S 2,86	Cl	Ar 0,08
K 0,941	Ca 1,825	Sc 3,93	Ti 4,855	V 5,30	Cr 4,10	Mn 2,98	Fe 2,29	Co 4,387	Ni 4,435	Cu 3,50	Zn 1,35	Ga 2,78	Ge 3,87	As 3,0	Se 2,13	Br 1,22	Kr 0,116
Rb 0,858	Sr —	Y 4,387	Zr 6,316	Nb 7,47	Mo 6,81	Tc —	Ru 6,615	Rh 5,752	Pd 3,936	Ag 2,96	Cd 1,16	In 2,60	Sn 3,12	Sb 2,70	Te 2,6	—	—
Cs 0,827	Ba 1,86	La 4,491	Hf 6,35	Ta 8,089	W 8,66	Re 8,10	Os —	Ir 6,93	Pt 5,852	Au 3,78	Hg 0,694	Tl 1,87	Pb 2,04	Bi 2,15	—	—	—

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

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

3. Одновременно со вторым условием валентные электроны должны быть настолько близко расположены от положительных ионов, чтобы кулоновское притяжение между разноименными зарядами было максимально.
4. При выполнении всех этих условий потенциальная энергия системы может уменьшиться, однако это должно происходить таким образом, чтобы кинетическая энергия системы лишь немного возросла.

В ионных кристаллах ионы располагаются так, что кулоновское притяжение между разноименно заряженными ионами сильнее, чем кулоновское отталкивание между ионами одного знака заряда. Таким образом, ионная связь — это связь, обусловленная в основном электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов [74]. Наиболее характерные ионные кристаллы — NaCl, CsCl (галогениды щелочных металлов).

Как было указано выше, тип связи между атомами во многом определяется степенью ионизации в соединении. Степень ионизации атомов, составляющих ионный кристалл, часто такова, что электронные оболочки всех ионов соответствуют электронным оболочкам, характерным для атомов инертных газов. Например, нейтральные атомы лития и фтора имеют следующую структуру электронной оболочки: Li — $1s^2 2s$, F — $1s^2 2s^2 2p^5$. В кристалле фтористого лития электронная конфигурация у однократно заряженных ионов становится: Li^+ — $1s^2$, F^- — $1s^2 2s^2 2p^6$. Такая конфигурация характерна для атомов гелия и неона. Атомы инертных газов имеют замкнутые электронные оболочки, и распределение заряда в них имеет сферическую симметрию. Поэтому можно ожидать, что распределение заряда каждого иона в ионном кристалле приближенно обладает сферической симметрией, которая несколько нарушается в области между соседними ионами.

На больших расстояниях взаимодействие между ионами с зарядами $+q$ и $-q$ представляет собой кулоновское притяжение зарядов противоположного знака и кулоновское отталкивание ионов одного знака с потенциалом $\pm q^2/r$. При образовании устойчивой кристаллической структуры основной вклад в энергию связи дает электростатическая энергия, которую называют *энергией Маделунга*. Энергию взаимодействия i -й частицы со всеми остальными частицами, составляющими кристалл, можно рассчитать по формуле (2.13). Предположим, что $U(r_{ij})$ в формуле (2.13) может быть представлено в виде суммы двух потенциалов: потенциала сил отталкивания некоторого центрального поля, изменяющегося по закону Борна–Майера (2.9), и кулоновского потенциала $\pm q^2/r$. Тогда

$$U(r_{ij}) = Ae^{-r_{ij}/\rho} \pm \frac{q^2}{r_{ij}}. \quad (2.15)$$

В формуле (2.15) знак «+» используется в случае одинаковых по знаку зарядов, а знак «−» соответствует разноименным зарядам.

Введем величину p_{ij} , определяемую соотношением $r_{ij} \equiv p_{ij}R$, где R — расстояние между соседними ионами в кристалле. Если мы будем учитывать отталкивание только ближайших соседей, то получим:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} Ae^{-R/\rho} - \frac{q^2}{R} & \text{для ближайших соседей,} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & \text{для прочих пар атомов.} \end{cases} \quad (2.16)$$

Таким образом, согласно равенству (2.14), полная энергия

$$U = NU_i = N \left(ZAe^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right), \quad (2.17)$$

где Z — число ближайших соседей какого-либо иона; N — число ионных пар, а через α обозначена *постоянная Маделунга*:

$$\alpha \equiv \sum_{j \neq i} \pm \frac{1}{P_{ij}}. \quad (2.18)$$

Постоянную Маделунга можно рассматривать как коэффициент, определяющий вклад всех ионов с номерами j в потенциал взаимодействия i -го иона. Формулу (2.18) можно переписать в виде

$$\frac{\alpha}{R} = \sum_j \pm \frac{1}{r_j}, \quad (2.19)$$

где r_j — расстояние иона с номером j от исходного.

Полную энергию кристаллической решетки, состоящей из $2N$ ионов и находящейся в состоянии равновесия, учитывая, что $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$, можно записать в виде:

$$U = -\frac{N\alpha q^2}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right), \quad (2.20)$$

где r_0 — равновесное расстояние между ионами. Выражение (2.20) называется *формулой Борна–Майера*. Величина $-\frac{N\alpha q^2}{r_0}$ — энергия Маделунга. Постоянная ρ имеет размерность длины и обычно приблизительно равна $0,1 \cdot r_0$.

Наряду с формулой Борна–Майера (2.20) для расчета энергии связи ионного кристалла часто используется *формула Борна–Ланде*:

$$U(r_0) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2 \alpha}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (2.21)$$

Здесь eZ_1 и eZ_2 — заряды взаимодействующих ионов, n — постоянная, представляющая собой показатель степени в формуле (2.8), r_0 — равновесное расстояние между ионами.

Если известны заряды ионов и структура кристалла (из них можно рассчитать постоянную Маделунга), то для вычисления энергии сцепления нужно знать еще показатель степени в потенциале сил отталкивания n . Его обычно определяют из сжимаемости кристалла α . По определению,

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dp}, \quad (2.22)$$

где V — объем кристалла, p — давление. При температуре 0 К $dU = -pdV$, т. е.

$$\frac{1}{\alpha} = V \frac{d^2U}{dV^2}. \quad (2.23)$$

Объем кристалла можно определить из соотношения $V = \gamma N r_0^3$, где N — число пар ионов, γ — множитель, значение которого зависит от типа структуры. Так, для структуры NaCl объем, занимаемый N молекулами, равен $V = 2N r^3$, где $r = r_a + r_k$ — расстояние между ближайшими ионами (r_a — радиус аниона, r_k —

радиус катиона), $\gamma = 2$. Для CsCl множитель $\gamma = 1,54$; для ZnS со структурой вюрцита $\gamma = 3$ и т. д. Используя приближение Борна–Ланде, получим

$$n = 1 + \frac{4\pi\varepsilon_0 9\gamma r_0^4}{Z_1 Z_2 e^2 \alpha} \cdot \frac{1}{\varkappa}. \quad (2.24)$$

Множитель $4\pi\varepsilon_0$ появился при записи кулоновского потенциала притяжения в системе СИ: $\pm \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$.

Подставляя в (2.24) $Z_1 = Z_2 = 1$, $\alpha = 1,748$, $\gamma = 2$, $r_0 = 2,82 \cdot 10^{-10}$ м, $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $\varkappa = 3,3 \cdot 10^{-11}$ м²/Н для NaCl, получим $n = 9,4$ и полную потенциальную энергию, приходящуюся на пару ионов, $-12,9 \cdot 10^{-19}$ Дж (≈ -8 эВ). Это значение хорошо согласуется с полученным экспериментально при комнатной температуре, которое составило $-7,9$ эВ [63].

Формула Борна–Ланде не является чисто теоретической, т. к. величины n , необходимые для расчета, определяются из экспериментально найденной величины сжимаемости. При этом расхождение теоретических и расчетных данных может доходить до 3 %.

Оценим, пользуясь формулой Борна–Майера (2.20), величину ρ , имеющую физический смысл размера области, где проявляется взаимодействие отталкивания:

$$\frac{r_0}{\rho} = 2 + \frac{4\pi\varepsilon_0 9\gamma r_0^4}{Z_1 Z_2 e^2 \alpha} \cdot \frac{1}{\varkappa}. \quad (2.25)$$

Если в формулу (2.25) подставить данные для кристалла NaCl, то получим $\frac{r_0}{\rho} = 10,46$. Отсюда следует, что взаимодействие отталкивания проявляется в области размером $\rho \approx 3 \cdot 10^{-11}$ м.

2.3.2. Ковалентная связь

Ковалентная связь характеризуется высокой электронной плотностью в области между ионами, а также явно выраженным свойством направленности. К кристаллам с преимущественно ковалентной связью относятся алмаз (C), кремний (Si), германий (Ge), теллур (Te), т. е. вещества, атомы которых по своему положению в периодической системе не расположены близко к инертным газам. В структуре алмаза атомы углерода соединяются друг с другом так, что четыре их связи располагаются в пространстве симметрично. Каждый атом углерода помещается в центре тетраэдра, образованного атомами, являющимися его ближайшими соседями (рис. 2.5).

Ковалентная связь обычно образуется двумя электронами, по одному от каждого из соединяющихся атомов. Спины этих электронов антипараллельны ($\uparrow\downarrow$).

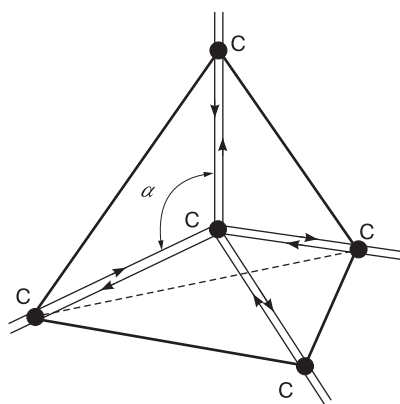


Рис. 2.5. Расположение атомов углерода в структуре алмаза. Стрелки — направления обмена электронами

Рассмотрим механизм образования ковалентной связи на примере связи в молекуле водорода H_2 . Пусть два атома водорода A и B (рис. 2.6) находятся на сравнительно большом расстоянии r друг от друга: атом A , состоящий из ядра a и электрона 1, и атом B , состоящий из ядра b и электрона 2. Вследствие того, что плотность электронного облака очень быстро падает с расстоянием, обнаружить электрон 1 у ядра b и электрон 2 у ядра a весьма маловероятно.

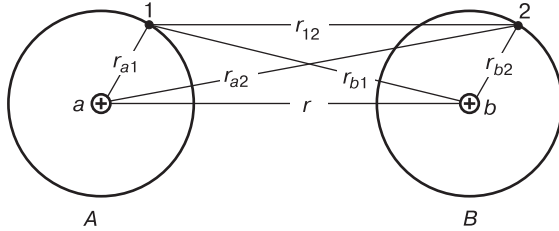


Рис. 2.6. К рассмотрению образования молекулы водорода

Было показано, что при $r \approx 50 \text{ \AA}$ частота перехода будет составлять приблизительно один раз в 10^{12} лет. Поэтому атомы A и B можно рассматривать как изолированные и энергией системы, состоящей из таких атомов, принимать равной $2E_0$, где E_0 — энергия изолированного атома в нормальном состоянии. При сближении атомов вероятность перехода электрона

возрастает, и при $r \approx 2 \text{ \AA}$ частота перехода увеличивается примерно до $\nu \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$. При дальнейшем сближении степень перекрытия электронных облаков атомов возрастает настолько, что нет смысла говорить о принадлежности электронов какому-либо определенному атому, т. е. электроны обобществлены. Это ведет к перераспределению плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии r от одного или другого ядра ψ^2 и изменению энергии системы по сравнению с энергией изолированных атомов.

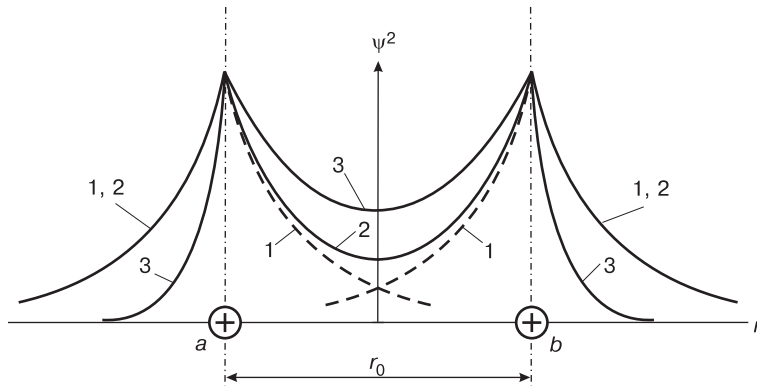


Рис. 2.7. Вид распределения плотности вероятности нахождения электронов в молекуле водорода [59]

На рис. 2.7 пунктирными линиями (1) показана плотность вероятности для изолированных атомов, сплошной линией (2) — суммарная плотность, которая получилась бы при простом наложении электронных облаков изолированных атомов, и линией (3) — распределение плотности вдоль оси, соединяющей ядра a и b , фактически устанавливающееся при обобществлении электронов. Видно, что

при обобществлении электронов происходит втягивание электронных облаков в пространство между ядрами.

Появление состояния с повышенной плотностью вероятности нахождения электронов в пространстве между ядрами вызывает уменьшение энергии системы и приводит к возникновению сил притяжения между атомами.

Количественный расчет для молекулы водорода был проведен Гейтлером и Лондоном. Они показали, что система из двух атомов водорода, в зависимости от направления спина электронов в них, может обладать двумя значениями энергии:

$$U_S = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + S^2} \quad (2.26)$$

при антипараллельном направлении спинов и

$$U_A = 2E_0 + \frac{K - A}{1 - S^2} \quad (2.27)$$

при их параллельной ориентации. Здесь K — суммарная энергия электростатического взаимодействия электронов с ядрами, электронов между собой и ядер между собой. Ее называют также кулоновской энергией, и по знаку она отрицательна. A представляет собой энергию обменного взаимодействия, которая появляется вследствие перераспределения электронной плотности при образовании из атомов молекулы. По знаку она также отрицательна и по абсолютной величине значительно превосходит кулоновскую. S — интеграл неортогональности, величина которого заключена в пределах $1 \geq S \geq 0$. Состояние с энергией U_S называется симметричным, а с U_A — антисимметричным.

Поскольку K и A отрицательны, а $S|A| < |K|$, то при образовании антисимметричного состояния энергия системы увеличивается. Это соответствует возникновению сил отталкивания, и молекула не образуется.

Важными особенностями ковалентной связи являются насыщенность и направленность. Насыщенность выражает тот факт, что каждый атом способен образовывать ковалентную связь с определенным числом своих соседей. Так, каждый атом водорода может устанавливать связь лишь с одним своим соседом. Направленность ковалентной связи выражается в том, что связь образуется в тех направлениях, в которых локализуется электронная плотность, т. е. максимально перекрываются электронные облака. Вследствие направленности связей ковалентные кристаллы обладают высокой твердостью и хрупкостью.

В молекуле H_2 энергия химических связей зависит только от расстояния между атомами. Но силы, действующие между атомами, не всегда центральны. Например, в алмазе атомы углерода находятся в тетраэдрическом окружении, и для расчета энергии надо знать не только расстояние между атомами, но и значения валентных углов (на рис. 2.5 $\alpha \approx 109^\circ$).

В реальных веществах ковалентные связи в чистом виде редко реализуются и имеют в какой-то мере частично ионный характер. Соединений, близких к идеально ионным, также чрезвычайно мало. Долю ионности связи можно оценить, исходя из электроотрицательностей X_A и X_B взаимодействующих атомов A и B . Относительная ионность равна $1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2]$. Если ионность равна 1, т. е. составляет 100 %, то связь между атомами чисто ионная; если она равна 0, то связь чисто ковалентная. В табл. 2.4 [63, 102] приведены приближенные значения ионности связи (в процентах) для некоторых соединений.

Таблица 2.4. Доля ионной связи в межатомном взаимодействии для некоторых соединений

Соединение	Доля ионной связи, %
RbF	96
NaCl	94
CaF ₂	89
MgO	84
ZnO	62
ZnS	62
SiO ₂	51
GaAs	32
GaSb	26
SiC	18

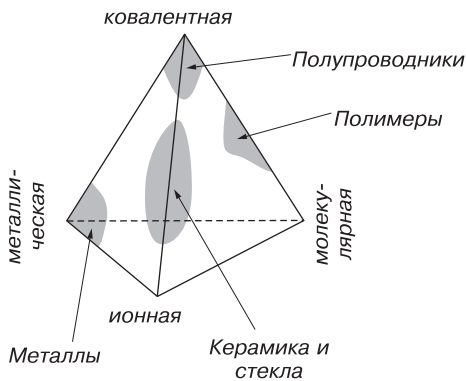


Рис. 2.8. Тетраэдр, представляющий относительное распределение различных типов связи в четырех основных категориях материалов [98]

четырёх категорий материалов.

2.3.3. Металлическая связь

Внешние валентные электроны в атомах металлов связаны с ядром относительно слабо. При образовании жидкого и твердого состояния атомы располагаются настолько близко друг к другу, что валентные электроны приобретают способность покидать свои атомы и свободно перемещаться внутри решетки. Возникает почти однородное распределение отрицательного заряда в кристаллической решетке металла.

На рис. 2.9 показана экспериментальная кривая распределения электронной плотности между узлами кристаллической решетки алюминия, полученная рентгенографическим методом. На значительном участке межатомного пространства электронная плотность остается неизменной. Только у самых узлов она резко возрастает из-за наличия здесь внутренних оболочек атома алюминия.

Существует достаточно много схем классификации материалов, основывающихся на их различных физических свойствах. Например, по магнитным свойствам все вещества относят к трем основным типам магнетиков: диа-, пара- и ферромагнетикам. Другая классификация основывается на электрических свойствах веществ и подразделяет их на проводники, диэлектрики и полупроводники. Часто используемая в современной научной литературе схема деления материалов на классы базируется на их принадлежности к металлам, керамикам и стеклам, полупроводникам и полимерам. На рис. 2.8 схематически показано, какие виды межатомной связи ответственны за образование каждой из этих

Связь в решетке металла возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом. Электроны, находящиеся между ионами, «стягивают» их, стремясь уравновесить силы отталкивания, действующие между ионами.

С уменьшением расстояния между ионами увеличивается плотность электронного газа, вследствие чего растет сила, стягивающая ионы. Кроме того, по мере сближения ионов растут силы отталкивания между ними. При достижении такого расстояния между ионами, при котором силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания, решетка становится устойчивой. Модель кристаллов щелочных металлов можно представить себе в виде правильно расположенных положительных ионов, погруженных в более или менее однородную отрицательную электронную «жидкость».

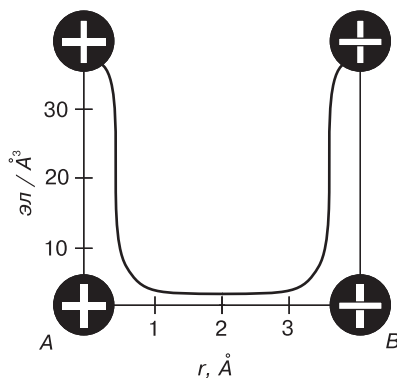


Рис. 2.9. Распределение электронной плотности между узлами кристаллической решетки алюминия [55]

2.3.4. Ван-дер-ваальсова связь. Молекулярные кристаллы

К веществам с молекулярной связью относятся кристаллы, в узлах кристаллической решетки которых располагаются либо одинаковые молекулы с насыщенными связями (H_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), либо атомы инертных газов (Ar , Ne , Xe , Rn). Характерная особенность молекулярных кристаллов состоит в том, что частицы в кристалле удерживаются очень слабыми силами Ван-дер-Ваальса. В атомах инертных газов электроны образуют очень прочные устойчивые группировки из восьми электронов в состоянии s^2p^6 , поэтому на их движение присутствие соседних атомов влияет слабо. В среднем распределение заряда имеет сферическую симметрию, когда атомы находятся достаточно далеко друг от друга. При сближении атомов симметрия нарушается и возникает мгновенный дипольный электрический момент (рис. 2.10), который создает в центре другого атома электрическое поле, которое также приводит к возникновению в нем дипольного момента [74].

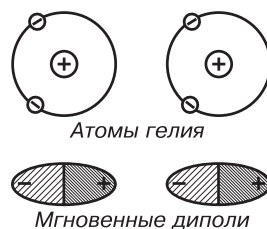


Рис. 2.10. Образование молекулы гелия при сближении двух атомов

Таким образом, при сближении атомов стабильная конфигурация представляет собой два электрических диполя. Результатом является притяжение между атомами. Лондоном был выполнен квантовомеханический расчет энергии взаимодействия. Им было установлено, что полная энергия двух взаимодействующих осцилляторов уменьшается по причине взаимодействия на величину, обратно пропорциональную шестой степени расстояния между ними.

При дальнейшем уменьшении расстояния между атомами их электронные оболочки начинают перекрываться, и они испытывают отталкивание. В случае инертных газов оно появляется в основном в результате действия принципа Паули: два электрона не могут иметь одинаковые квантовые числа, т. е. не могут занимать одну и ту же область пространства без увеличения их кинетической энергии. Это приводит к возрастанию полной энергии системы и к появлению сил отталкивания. Полную потенциальную энергию взаимодействия двух атомов принято записывать в виде (2.10), где a и b — положительные постоянные, а показатели степени зависят от вида взаимодействия атомов. Напомним, что a/r^m — потенциал притяжения, b/r^n — потенциал отталкивания.

Полную потенциальную энергию в случае ван-дер-ваальсова кристалла можно записать в виде

$$U = -\frac{a}{r_{ij}^6} + \frac{b}{r_{ij}^{12}}. \quad (2.28)$$

Обычно для описания взаимодействия нейтральных атомов и неполярных молекул используют потенциал Леннарда–Джонса:

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.29)$$

где $\varepsilon = (b/a)^{1/6}$, а $\sigma = a^2/(4b)$ соответствует межатомному расстоянию, при котором полная потенциальная энергия равна нулю. Параметр ε имеет размерность энергии и равен минимуму потенциальной энергии при $r_0 = 2^{1/6}\sigma$. Коэффициент σ можно рассматривать и как радиус сферы непроницаемости взаимодействующих атомов, а r_0 — как радиус действия межатомных сил. Величины σ и ε получают из эксперимента или рассчитывают аналитически (табл. 2.5 [78]).

Таблица 2.5. Теоретические и экспериментальные значения параметров Леннарда–Джонса и энергий сцепления молекулярных кристаллов

Кристалл	$\sigma \cdot 10^{-1}$, нм	ε , эВ	$r_0 \cdot 10^{-1}$, нм		U_0 , эВ	
			эксперимент.	теоретич.	эксперимент.	теоретич.
Ne	2,74	0,0031	3,14	2,99	−0,020	−0,027
Ar	3,40	0,0104	3,75	3,71	−0,080	−0,089
Xe	3,98	0,0200	4,35	4,34	−0,170	−0,172

Наибольшие расхождения экспериментальных и теоретических значений, приведенных в табл. 2.5, связаны с тем, что при аналитическом расчете не учтены нулевые колебания атомов при $T = 0$ К. Видно, что, чем выше масса атома, тем больше энергия сцепления, а следовательно, и температура плавления молекулярного кристалла. Например, при комнатной температуре фтор (порядковый номер атома в таблице Менделеева $Z = 9$) — газ, бром ($Z = 35$) — жидкость, а йод ($Z = 53$) — кристалл.

2.3.5. Водородная связь

Поскольку нейтральный атом водорода имеет только один электрон, он должен обладать одной связью, позволяющей ему вступать в соединение лишь с каким-либо одним атомом другого сорта. Однако зачастую ядро атома водорода H^+

оказывается связано значительными силами с двумя атомами, образуя водородную связь между ними. Энергия такой связи приблизительно равна 0,1 эВ [74].

В общем случае электроотрицательный атом (т. е. атом, способный притягивать электроны), оттягивая электрон связи от ядра атома водорода, приобретает отрицательный заряд. Водород при этом приобретает положительный заряд, равный заряду протона. Этот протон и осуществляет связь между атомами (рис. 2.11). Малые размеры ядра атома водорода не позволяют ему иметь ближайшими соседями более чем два атома. Поэтому водородная связь осуществляется только между двумя атомами. Типичным примером может служить водородная связь, возникающая между молекулами воды (рис. 2.12).

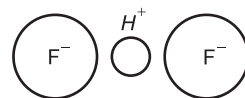


Рис. 2.11. Водородная связь в молекуле HF_2

Связь О–Н, устанавливающаяся между атомом кислорода одной молекулы воды и атомом водорода другой молекулы, ведет себя как маленький диполь с зарядом $-\delta$ на кислороде и $+\delta$ на водороде. Притяжение между этими зарядами и приводит к возникновению водородной связи, показанной на рис. 2.12 точками. Водородная связь имеет направленный тетраэдрический характер. Притяжению способствуют малые размеры атома водорода, позволяющие ему сблизиться с электроотрицательным атомом. Тем не менее данное расстояние $r_{\text{OH}} = 2,76 \text{ \AA}$ значительно больше длины r_0 ковалентной связи Н–О в самой молекуле воды, равной $0,96 \text{ \AA}$. Это объясняется тем, что энергия ковалентной связи примерно на порядок выше энергии водородной связи.

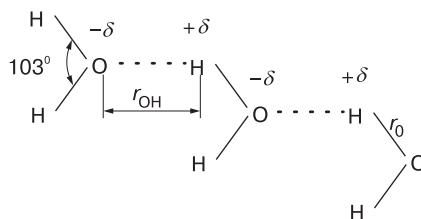


Рис. 2.12. Водородная связь между молекулами воды [74]

Водородная связь вызывает ассоциацию молекул жидкостей (воды, кислот, спиртов и др.), приводящую к повышению их вязкости, увеличению точки кипения, аномальному изменению объема при нагревании.

2.4. Структура веществ с ненаправленным взаимодействием

В настоящее время в результате систематических структурных исследований накоплен достаточно обширный материал по определению структуры самых различных веществ. Эти данные позволяют установить ряд соотношений между химическим составом твердого тела, характером сил межатомного взаимодействия в нем, пространственным расположением атомов и физическими свойствами. Закономерности в строении кристаллов, установленные с помощью структурного анализа, часто оказываются настолько общими, что могут сами быть использованы при анализе еще не исследованных веществ. Это во многих случаях позволяет построить модели структуры, что облегчает и упрощает задачу структурного

исследования, поскольку сводит ее к проверке правильности той или иной модели [51, 54, 55].

Выше (гл. 1, § 1.5) нами был рассмотрен принцип плотной упаковки. Этот принцип играет очень важную роль в определении типа кристаллических структур различных классов веществ. Он лежит в основе установления конфигурации частиц в тех случаях, когда между частицами действуют *ненасыщенные и направленные связи*. В этих условиях энергетически более выгодным оказывается образование структуры с возможно большими координационными числами n . Рассмотрим такие типы структур.

Металлы

Как уже было сказано выше, в кристаллах с металлической связью обобществляются валентные электроны в пределах всего кристалла. При этом наиболее вероятным становится образование структур типа плотных шаровых упаковок. Результаты структурного анализа показывают, что металлы кристаллизуются, за немногими исключениями, в трех структурных типах: кубической и гексагональной плотной упаковке (рис. 1.16, 1.17), а также в кубической объемноцентрированной решетке (рис. 1.7, *a*). При этом в двух первых случаях координационное число $n = 12$, а коэффициент упаковки η , показывающий, какая доля объема элементарной ячейки занята атомами, составляет значение 74,05 %. Для ОЦК-структуры $n = 8$, а $\eta = 68,1$ %. Объемноцентрированный куб по коэффициенту упаковки незначительно отличается от простого куба, имеющего атомы только в вершинах ($n = 6$, $\eta = 52,3$ %), однако в «рыхлой» структуре простого куба не кристаллизуется ни один металл.

Ионные кристаллы

Ионы с заполненными валентными оболочками обладают сферической симметрией. Кулоновские силы между ионами (ионная связь) с большой степенью приближения можно считать центральными силами. Однако плотные шаровые упаковки в данном случае практически не реализуются, поскольку ионы имеют различные *ионные радиусы* (r_k — радиус катиона, r_a — радиус аниона) и электрические заряды разного знака. Образование катионов и анионов из нейтральных атомов происходит соответственно путем отдачи и присоединения внешних электронов. Поэтому, как правило, радиусы анионов больше радиусов катионов. Понятие о *радиусе* иона является, конечно, не чисто геометрическим и характеризует радиус «сферы действия» данного иона. Анионы — основные по объему «кирпичи» в структуре ионного кристалла. Это хорошо видно из анализа данных, приведенных в табл. 2.6 [98].

Эффективные электрические поля (q/r^2) при одинаковости зарядов у катионов больше, чем у анионов, поэтому потенциальная энергия связи в ионном кристалле в основном определяется энергией кулоновского взаимодействия ионов. Минимум кулоновской энергии требует осуществления конфигурации с чередованием ионов разного знака, что проявляется в шахматном законе чередования ионов в кристалле хлористого натрия (рис. 1.19).

Рассмотрим ионный кристалл простейшего состава AB . Координационные числа для катионов и анионов при таком составе одинаковы ($n_a = n_k = n$). Каждый катион стремится окружить себя возможно большим числом анионов.

Таблица 2.6. Атомные и ионные радиусы элементов

Номер атома	Сим-вол	Атомный радиус, нм	Ион	Ионный радиус, нм	Номер атома	Сим-вол	Атомный радиус, нм	Ион	Ионный радиус, нм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	H	0,046	H ⁻	0,154	45	Rh	0,134	Rh ³⁺	0,068
2	He	—	—	—				Rh ⁴⁺	0,065
3	Li	0,152	Li ⁺	0,078	46	Pd	0,137	Pd ²⁺	0,050
4	Be	0,114	Be ²⁺	0,054	47	Ag	0,144	Ag ⁺	0,113
5	B	0,097	B ³⁺	0,02	48	Cd	0,150	Cd ²⁺	0,103
6	C	0,077	C ⁴⁺	< 0,02	49	In	0,157	In ³⁺	0,092
7	N	0,071	N ⁵⁺	0,01–0,02	50	Sn	0,158	Sn ⁴⁻	0,215
8	O	0,060	O ²⁻	0,132				Sn ⁴⁺	0,074
9	F	—	F ⁻	0,133	51	Sb	0,161	Sb ³⁺	0,090
10	Ne	0,160	—	—	52	Te	0,143	Te ²⁻	0,211
11	Na	0,186	Na ⁺	0,098				Te ⁴⁺	0,089
12	Mg	0,160	Mg ²⁺	0,078	53	I	0,136	I ⁻	0,220
13	Al	0,143	Al ³⁺	0,057				I ⁵⁺	0,094
14	Si	0,117	Si ⁴⁻	0,198	54	Xe	0,218	—	—
			Si ⁴⁺	0,039	55	Cs	0,265	Cs ⁺	0,165
15	P	0,109	P ⁵⁺	0,03–0,04	56	Ba	0,217	Ba ²⁺	0,143
16	S	0,106	S ²⁻	0,174	57	La	0,187	La ³⁺	0,122
			S ⁶⁺	0,034	58	Ce	0,182	Ce ³⁺	0,118
17	Cl	0,107	Cl ⁻	0,181				Ce ⁴⁺	0,102
18	Ar	0,192	—	—	59	Pr		Pr ³⁺	0,116
19	K	0,231	K ⁺	0,133				Pr ⁴⁺	0,100
20	Ca	0,197	Ca ²⁺	0,106	60	Nd		Nd ³⁺	0,115
21	Sc	0,160	Sc ²⁺	0,083	61	Pm		Pm ³⁺	0,106
22	Ti	0,147	Ti ²⁺	0,076	62	Sm		Sm ³⁺	0,113
			Ti ³⁺	0,069	63	Eu		Eu ³⁺	0,113
			Ti ⁴⁺	0,064	64	Gd		Gd ³⁺	0,111
23	V	0,132	V ³⁺	0,065	65	Tb		Tb ³⁺	0,109
			V ⁴⁺	0,061				Tb ⁴⁺	0,089
			V ⁵⁺	~ 0,04	66	Dy		Dy ³⁺	0,107
24	Cr	0,125	Cr ³⁺	0,064	67	Ho		Ho ³⁺	0,105
			Cr ⁶⁺	0,03–0,04	68	Er		Er ³⁺	0,104
25	Mn	0,112	Mn ²⁺	0,091	69	Tm		Tm ³⁺	0,104
			Mn ³⁺	0,070	70	Yb		Yb ³⁺	0,100
			Mn ⁴⁺	0,052	71	Lu		Lu ³⁺	0,099
26	Fe	0,124	Fe ²⁺	0,087	72	Hf		Hf ⁴⁺	0,084

Таблица 2.6 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
			Fe ³⁺	0,067	73	Ta		Ta ⁵⁺	0,068
27	Co	0,125	Co ²⁺	0,082	74	W		W ⁴⁺	0,068
			Co ³⁺	0,065				W ⁶⁺	0,065
28	Ni	0,125	Ni ²⁺	0,078	75	Re		Re ⁴⁺	0,072
29	Cu	0,128	Cu ⁺	0,096	76	Os		Os ⁴⁺	0,067
			Cu ²⁺	0,072	77	Ir		Ir ⁴⁺	0,066
30	Zn	0,133	Zn ²⁺	0,083	78	Pt		Pt ²⁺	0,052
31	Ga	0,135	Ga ³⁺	0,062				Pt ⁴⁺	0,055
32	Ge	0,122	Ge ⁴⁺	0,044	79	Au		Au ⁺	0,137
33	As	0,125	As ³⁺	0,069	80	Hg		Hg ²⁺	0,112
			As ⁵⁺	~ 0,04	81	Tl		Tl ⁺	0,149
34	Se	0,116	Se ²⁻	0,191				Tl ³⁺	0,106
			Se ⁶⁺	0,03–0,04	82	Pb		Pb ⁴⁻	0,215
35	Br	0,119	Br ⁻	0,196				Pb ²⁺	0,132
36	Kr	0,197	—	—				Pb ⁴⁺	0,084
37	Rb	0,251	Rb ⁺	0,149	83	Bi		Bi ³⁺	0,120
38	Sr	0,215	Sr ²⁺	0,127	84	Po		Po ⁶⁺	0,067
39	Y	0,181	Y ³⁺	0,106	85	At		At ⁷⁺	0,062
40	Zr	0,158	Zr ⁴⁺	0,087	86	Rn		—	
41	Nb	0,143	Nb ⁴⁺	0,074	87	Fr		Fr ⁺	0,180
			Nb ⁵⁺	0,069	88	Ra		Ra ⁺	0,152
42	Mo	0,136	Mo ⁴⁺	0,068	89	Ac		Ac ³⁺	0,118
			Mo ⁶⁺	0,065	90	Th		Th ⁴⁺	0,110
43	Tc	—	—	—	91	Pa		—	
44	Ru	0,134	Ru ⁴⁺	0,065	92	U		U ⁴⁺	0,105

Из-за взаимного отталкивания анионов при определенном их числе возникнут симметричные конфигурации анионов с максимальным их удалением друг от друга. Число анионов, которым может окружить себя данный катион, зависит от отношения ионных радиусов r_k/r_a . Чем меньше это отношение, тем меньше координационное число иона. Предельные отношения ионных радиусов определяют границы устойчивости соответствующих конфигураций и, тем самым, последовательность смены структурных типов. Конфигурации с нечетными координационными числами $n = 5, 7, \dots$ не удовлетворяют требованию симметрии и эквивалентности анионов. Значения минимальных, или критических, отношений r_k/r_a , соответствующих допустимым координационным числам, приведены в табл. 2.7.

Эти значения вычислены из условия контакта катиона с окружающими его анионами и впервые были указаны Магнусом.

Опыт показывает, что для кристаллов, состоящих из слабо поляризуемых ионов, координационные числа действительно определяются соотношением ионных

Таблица 2.7. Критические отношения радиусов ионов для различных координационных чисел

Координационные числа ионов, n	Конфигурация ионов	Критическая величина r_k/r_a
2	Друг против друга	0,000
3	В вершинах равностороннего треугольника	$\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \approx 0,155$
4	В вершинах тетраэдра	$\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 \approx 0,225$
4	В вершинах квадрата	$\sqrt{2} - 1 \approx 0,414$
6	В вершинах октаэдра	$\sqrt{2} - 1 \approx 0,414$
8	В вершинах куба	$\sqrt{3} - 1 \approx 0,732$
12	Расположение плотной упаковки	1,0

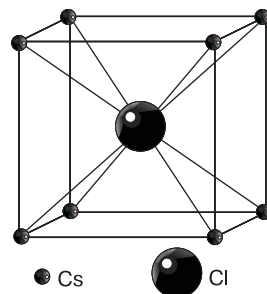
радиусов. Так, соединения типа AB (CsCl , CsBr , CsI) все имеют структуру типа CsCl (рис. 2.13) с координационным числом $n = 8$, причем для всех этих веществ отношение радиусов ионов лежит выше 0,73. Щелочно-галогидные соли, например NaCl , KCl , NaBr , имеющие отношение ионных радиусов меньше, чем 0,73, но больше, чем 0,414, кристаллизуются в решетках типа NaCl (рис. 1.19) с координационным числом $n = 6$. Структуры, относящиеся к типу $\alpha\text{-ZnS}$ (сфалерита) (рис. 1.21), имеют координационное число $n = 4$.

Для $n = 12$ нельзя образовать трехмерную структуру, удовлетворяющую требованию чередования разноименных ионов. Степень ионности структуры уменьшается с уменьшением координационного числа n , и соответственно возрастает доля ковалентной связи. Если в данном соединении отношение ионных радиусов близко к критическому, то возможно *полиморфное превращение*, заключающееся в переходе от одного структурного типа к другому. Например, в галогенидах рубидия (RbCl , RbBr , RbI) такое превращение под действием высокого давления заключается в переходе от структуры типа CsCl к типу NaCl .

Для структур металлов и ионных кристаллов характерны значения координационных чисел $n \geq 4$, правильное и высокосимметричное расположение частиц в пространстве с образованием трехмерного мотива. Такие структуры называются *координационными*.

Молекулярные кристаллы

Молекулы представляют группы атомов, соединенных прочными химическими связями, насыщенными в пределах каждой молекулы. Между молекулами действуют только слабые силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Под действием этих ненаправленных и ненасыщенных сил образуются плотные упаковки молекул. В свою очередь, молекулы могут иметь различную форму: плоские и трехмерные группы атомов, кольца, цепочки и т. д. В отличие от ионных кристаллов, где силы связи между ионами являются центральными, для молекулярных кристаллов они не являются таковыми. Поэтому условия плотной упаковки молекул

**Рис. 2.13.** Структура ионного кристалла CsCl

более сложны и приводят к тому, что молекулярные кристаллы обладают низкой симметрией, в отличие от высокой симметрии координационных кристаллов. Исключением из этого являются молекулярные кристаллы, образованные химически инертными элементами (Ne, Ar, Kr, Xe), атомы которых сферически симметричны и имеют заполненные электронные оболочки. Из-за слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия при обычных температурах эти элементы находятся в газообразном состоянии. При достаточно низких температурах они образуют кристаллы со структурой гранецентрированного куба (рис. 1.7, *d*). Исключением является гелий, не образующий кристалл даже при температуре около абсолютного нуля.

Следующими в порядке роста сложности являются двухатомные симметричные молекулы A_2 , имеющие гантелеобразную форму. Такие молекулы образуют атомы галогенов, и эти молекулы существуют как в газообразной, так и в жидкой и кристаллической фазах. На рис. 2.14 приведена элементарная ячейка, характерная для кристаллов галогенов J_2 , Cl_2 , Br_2 и др. [83].

Рассмотрим структуру молекулярного хлора. Кристалл молекулярного хлора имеет ромбическую ячейку, в вершинах и центрах граней которой расположены двухатомные молекулы Cl_2 . Расстояние между атомами в молекуле Cl_2 составляет 2,02 Å. Расстояние до атомов Cl ближайших соседних молекул — 3,34 Å. Первое расстояние соответствует прочной ковалентной связи между атомами хлора, а второе — слабым ван-дер-ваальсовым связям между молекулами. Молекулярное координационное число в кристалле хлора $n = 12$. На рис. 2.14 видно, что молекулы Cl_2 в разных узлах решетки расположены под некоторым углом друг к другу. Такое расположение вполне закономерно и следует из принципа плотной упаковки, который запрещает существование в молекулярных структурах плоскостей симметрии, перпендикулярных координатным осям.

Более сложным образом кристаллизуются селен и сера. Молекула ромбической модификации серы построена из восьми атомов. В элементарной ячейке содержится 16 таких молекул, а сама ячейка представляет собой четыре гранецентрированные ячейки, вставленные одна в другую (рис. 2.15).

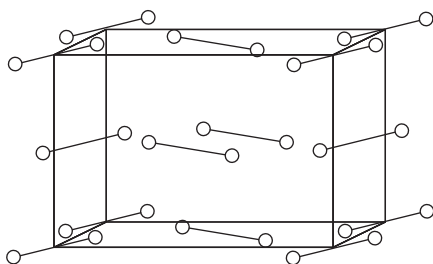


Рис. 2.14. Структурный тип йода (такую же структуру имеют кристаллы хлора и брома)

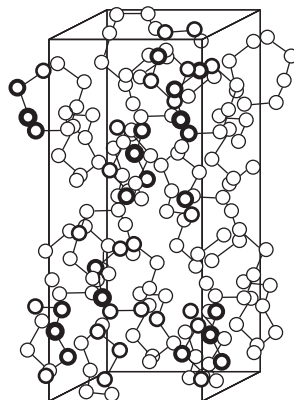


Рис. 2.15. Структура ромбической модификации серы [83]

При упаковке несимметричных молекул образуется периодическая структура низкосимметричного кристалла с косоугольной элементарной ячейкой. Пустоты между молекулами, в отличие от симметричных пустот шаровых упаковок, в данном случае имеют неправильную форму.

2.5. Представление об атомных орбиталях

Свойства атомных объектов, в частности поведение электронов в атоме, описываются с помощью аппарата квантовой механики [64]. Одним из основных уравнений квантовой механики является уравнение Шредингера, определяющее изменение состояния квантовой системы с течением времени. В частном виде оно записывается как

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (2.30)$$

где \hat{H} — оператор Гамильтона квантовой системы, совпадающий с оператором энергии, если он не зависит от времени. Вообще вид оператора Гамильтона определяется свойствами системы. Для нерелятивистского движения частицы некоторой массы в потенциальном поле оператор \hat{H} действителен и представляется суммой операторов кинетической и потенциальной энергии частицы. E — полная энергия квантовой системы, а ψ — волновая функция стационарного (не зависящего от времени) состояния системы.

Волновая функция ψ , описывающая состояния движения микрочастицы, в общем случае является комплексной однозначной и непрерывной функцией радиус-вектора \vec{r} от времени t . $\psi(\vec{r}, t)$ удовлетворяет некоторому дифференциальному уравнению, которое и определяет характер движения частицы.

Волновые функции, для которых уравнение (2.30) имеет решения, называются *собственными функциями*, а соответствующие значения энергии — *собственными значениями*.

Рассмотрим вопрос об атомных орбиталях на примере простого случая — атома водорода. Решение уравнения Шредингера (2.30) в этом случае имеет вид

$$\psi_{nlm} = NR_{nl}(r)\Phi_{lm}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right), \quad (2.31)$$

где N — постоянная нормировки, определяемая из соотношения

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1;$$

$R_{nl}(r)$ — радиальная часть волновой функции; $|R(r)|^2$ дает вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра.

Величина ψ_{nlm} является собственной функцией только для целочисленных значений *главного квантового числа* $n = 1, 2, 3, \dots$. Главное квантовое число n определяет среднее расстояние электрона от ядра (электронный слой) и, следовательно, его энергию. *Орбитальное квантовое число* $l = 0, 1, \dots, (n - 1)$ определяет момент количества движения электрона в атоме и обозначается обычно буквенными спектроскопическими символами s, p, d, f (для $l = 0, 1, 2, 3$ соответственно). Угловая часть волновой функции $\Phi_{lm}\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$ может быть собственной

функцией только при целочисленных значениях магнитного квантового числа m , находящегося в интервале $-l \leq m \leq l$. Магнитное квантовое число m определяет проекцию момента количества движения на ось z в магнитном поле.

Собственные волновые функции атома водорода ψ_{nlm} называются *орбиталями*. Типы орбиталей определяются величиной орбитального квантового числа l и имеют названия, соответствующие приведенным выше числам s, p, d, f . Для определения орбитали необходимо указать ее тип (s, p, d, f), значения n и m . При $m \neq 0$ орбитали являются мнимыми функциями. Удобнее применять действительные орбитали, являющиеся линейными комбинациями орбиталей nlm . В этом случае орбитали указываются при помощи значений n и l с добавлением нижнего индекса, характеризующего тип угловой зависимости, например $2p_x$ или $3d_{xyz}$.

Достаточно полное представление о свойствах собственной функции (орбитали) атома водорода дает поверхность, ограничивающая область пространства, внутри которой содержится 90 % величины $|\psi|^2$. Часто эту граничную поверхность также называют орбиталью. На рис. 2.16 изображены s -, p - и d -орбитали атома водорода. На этом же рисунке приведены функции $|\psi|^2$.

Для полного описания состояния электрона, помимо трех квантовых чисел n, l, m , необходимо ввести еще и спиновое квантовое число S , которое может принимать только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Решение уравнения Шредингера для атомов с числом электронов больше единицы весьма сложно, поэтому для описания многоэлектронных атомов используют орбитали атома водорода и тот же набор квантовых чисел n, l, m, S .

При заполнении орбиталей электронами действует *правило запрета Паули*, согласно которому в каждом квантовом состоянии, характеризующемся определенными значениями квантовых чисел, не может находиться более одного электрона. Два электрона могут занимать одну орбиталь, если у них противоположные спиновые квантовые числа. В соответствии с этим правилом количество электронов, способных разместиться на какой-либо орбитали, строго определено (табл. 2.8).

Таблица 2.8. Характеристики орбиталей

Типы орбитали	Квантовые числа	Число орбиталей	Наибольшее число электронов на орбиталях
s	$l = 0; m = 0$	1	2
p	$l = 1; m = -1, 0, 1$	3	6
d	$l = 2; m = -2, -1, 0, 1, 2$	5	10
f	$l = 3; m = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$	7	14

При размещении электронов по эквивалентным орбиталям справедливы так называемые *правила Хунда*:

- электроны по возможности избегают заполнять одну и ту же орбиталь;
- при заполнении двух эквивалентных орбиталей двумя электронами (например $2p_x$ и $2p_y$) меньшей энергии соответствует параллельное расположение спинов.

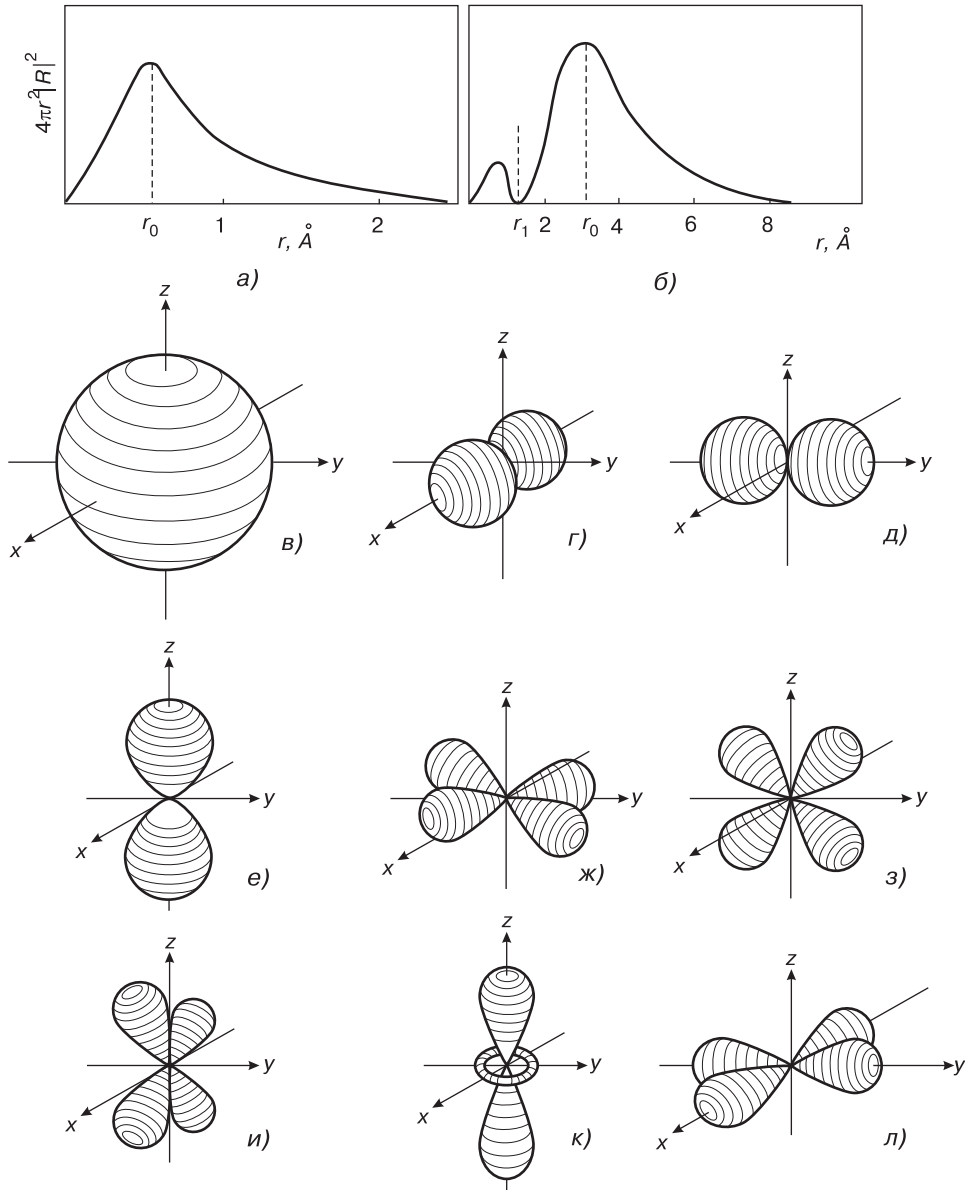


Рис. 2.16. *s*-, *p*- и *d*-орбитали атома водорода. Изображены граничные поверхности и радиальные распределения вероятности $4\pi r^2 |R(r)|^2$ для *1s*- и *2s*-орбиталей: а), б) — радиальное распределение вероятностей для *1s*- и *2s*-орбиталей; в)–л) — граничные поверхности для *1s*-, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -, $3d_{xy}$ -, $3d_{yz}$ -, $3d_{xz}$ -, $3d_{z^2}$ - и $3d_{y^2-x^2}$ -орбиталей [55]

Заселение электронами орбиталей идет в следующей последовательности: *1s*, *2s*, *2p*, *3s*, *3p*, *4s*, *3d*, *4p*, *5s*, *4d*, *5p*, *6s*, *4f*, *5d*, *6p*, *7s*, *5f* и т. д. При этом энергия орбиталей возрастает слева направо.

В табл. 2.9 [102] приведены сведения об электронной конфигурации некоторых химических элементов.

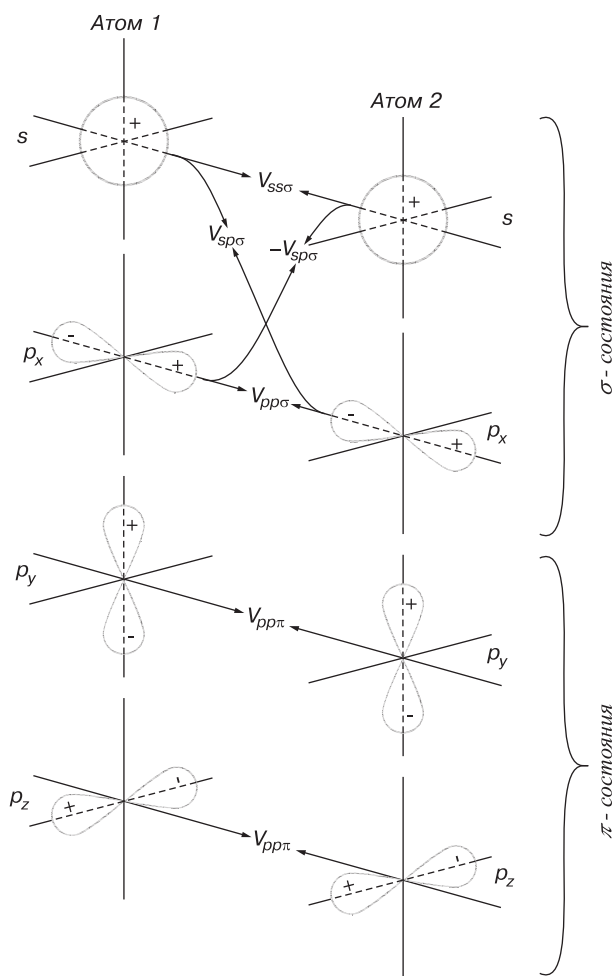
Таблица 2.9. Электронная конфигурация некоторых элементов

Элемент	Символ	Номер атома	Электронная конфигурация
Водород	H	1	$1s^1$
Гелий	He	2	$1s^2$
Литий	Li	3	$1s^2 2s^1$
Бериллий	Be	4	$1s^2 2s^2$
Бор	B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Углерод	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Азот	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Кислород	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Фтор	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Неон	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Натрий	Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Магний	Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Алюминий	Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Кремний	Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Фосфор	P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Сера	S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Хлор	Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Аргон	Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Калий	K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Кальций	Ca	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Скандий	Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
Титан	Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
Ванадий	V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
Хром	Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$
Марганец	Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Железо	Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Кобальт	Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Никель	Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Медь	Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Цинк	Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
Галлий	Ga	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
Германий	Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Мышьяк	As	33	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Селен	Se	34	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
Бром	Br	35	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
Криптон	Kr	36	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

При возбуждении атомов в ходе их сближения изменяются волновые функции всех валентных электронов, причем возникают новые волновые функции.

Эти новые волновые функции являются *гибридными*, а само явление называется *гибридизацией волновых функций* (или гибрилизацией атомных орбит). Гибрилизация атомных s - и p -орбиталей обеспечивает большее перекрытие электронных орбит соединяющихся атомов, чем в случае негибридных волновых функций. Благодаря этому не только упрочняются связи, но и понижается энергия системы (кристалла). В зависимости от того, сколько p -орбиталей гибрилизуется, различают sp^1 -, sp^2 - и sp^3 -гибридные орбиты. В случае sp^1 -гибридизации гибридные орбиты ориентированы по прямой линии в противоположные стороны, т. е. составляют угол 180° . sp^2 -гибридизация предполагает связи, находящиеся в одной плоскости под углом 120° одна к другой. Для sp^3 -гибридизации характерно образование связей в тетраэдрическом виде в четырех направлениях под углом $109^\circ 28'$.

Рис. 2.17. Перекрытие атомных орбиталей в двухатомной молекуле лития и результирующее состояние (справа) [31]



Связь при образовании молекулы может осуществляться перекрытием различных типов орбиталей, ориентированных по-разному друг относительно дру-

га. На рис. 2.17 показаны различные типы связи, возможные при образовании двухатомной молекулы лития. Перекрытие s - и p -орбиталей или p -орбиталей вдоль их осей ответственно за образование σ -связи, а перекрытие p -орбиталей в направлении, перпендикулярном их осям, ответственно за образование π -связи.

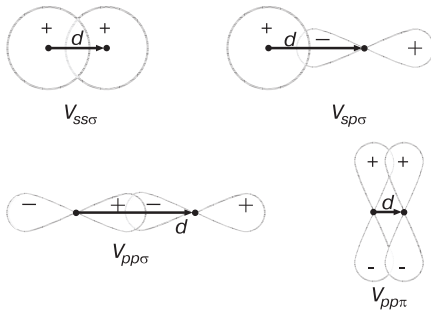


Рис. 2.18. Четыре типа перекрытий волновых функций, иллюстрирующие σ - и π -связи в двухатомной молекуле [31]

Величина $V_{sp\sigma, \pi}$ соответствует энергии взаимодействия при перекрытии различных типов орбиталей.

Четыре типа таких конфигураций проиллюстрированы на рис. 2.18, три из которых представляют σ -связь и одна — π -связь.

Обычно значения энергии σ -связи выше, чем значения энергии π -связи. Характерные значения энергии σ - и π -связи для углерода, кремния, германия и арсенида галлия составляют $V_{sp\sigma} = 5,91; 2,54; 2,36; 2,36$ эВ; $V_{pp\pi} = 2,60; 1,12; 1,04; 1,04$ эВ соответственно [31].

2.6. Случай направленного взаимодействия. Структура веществ с ковалентными связями

Ковалентная связь существенно отличается от металлической и ионной тем, что обладает *направленностью* и, как следствие этого, *насыщенностью*. Структуры, образованные ковалентно связанными атомами, имеют координационные числа, равные валентности атома. Это условие является следствием минимума потенциальной энергии. При ковалентных связях энергетически выгодно становится использовать небольшое число имеющихся связей, так как попытка присоединения дополнительных атомов ведет к повышению потенциальной энергии вследствие отталкивания атомов. Это и есть условие насыщенности. Ковалентная химическая связь очень прочна, о чем можно судить на примере типично ковалентного кристалла алмаза (рис. 1.23), обладающего наибольшей твердостью среди всех твердых тел. Конфигурации, образуемые ковалентно связанными атомами, при значениях валентности 1, 2, 3, 4 удовлетворяют принципу «рыхлой» упаковки атомов и определяются числом, прочностью и симметрией распределения валентных электронов, характеризуемой валентными углами между связями φ_i . Виды последней для s - и p -валентных электронов показаны на рис. 2.19 [55].

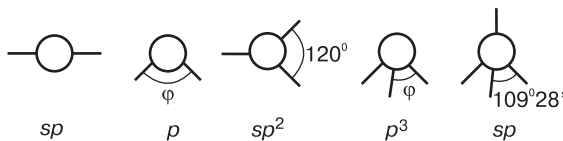


Рис. 2.19. Конфигурации ковалентных связей, образуемых s - и p -валентными электронами

Рассмотрим особенности структур, образованных ковалентными связями между одинаковыми атомами. Одновалентные атомы образуют только двухатомные

молекулы (рис. 2.20, а). Для двухвалентных атомов имеется несколько возможностей, а именно: образование бесконечных линейных (рис. 2.20, б) или зигзагообразных (рис. 2.20, в) цепочек. Цепочки могут замыкаться в кольцевые молекулы (рис. 2.20, г), как это имеет место, например, для ромбической серы (рис. 2.15). Полупроводниковые модификации селена и теллура построены из длинных зигзагообразных цепочек, свернутых в спирали. Для трехвалентных атомов возможны две симметричные конфигурации: пирамидальная ($\varphi < 120^\circ$) и плоская ($\varphi = 120^\circ$) (рис. 2.19). В первом случае реализуется структура, представляющая собой слой, построенные из параллельных плоских сеток с тройными осями симметрии (рис. 2.20, д; черными и светлыми кружками показаны атомы, находящиеся в разных слоях).

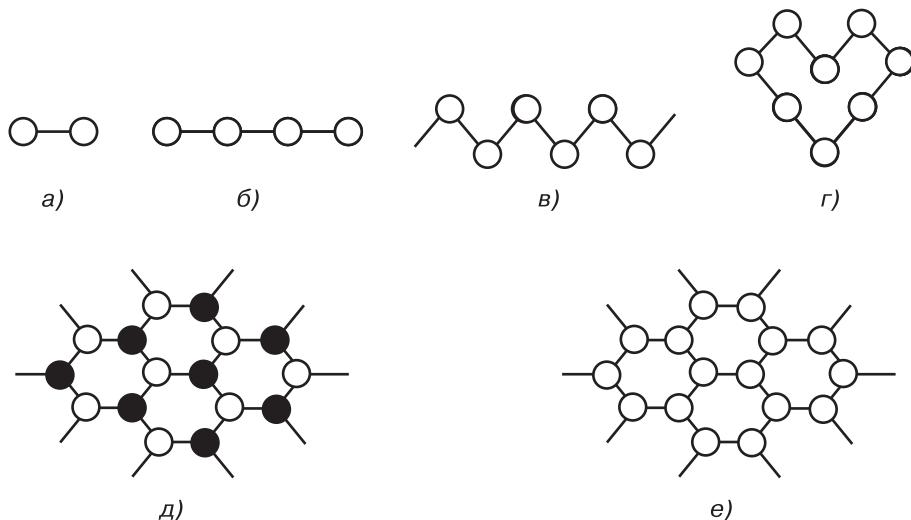


Рис. 2.20. Типы структур, образуемых атомами различной валентности

Расстояния между сетками зависят от валентных углов между связями φ . Такую структуру имеют, например, ромбоэдрические кристаллы мышьяка, сурьмы и висмута. Из плоских тройных связей между атомами образуется «графитовая» сетка, состоящая из правильных шестиугольников (рис. 2.20, е). Такая структура может получиться спрессовыванием в плоскость двойной «висмутовой» сетки. Если в узлах такой решетки находятся атомы углерода, то вещество называется графитом. Расстояние между атомами в плоскости ($1,43 \text{ \AA}$) много меньше расстояния между слоями ($3,35 \text{ \AA}$), что объясняет такое свойство графита, как легкое скольжение одного слоя по отношению к другому. Между атомами в каждом слое существуют прочные и направленные ковалентные связи, поэтому графит прочен по слоям. Между слоями действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы связи, поэтому кристалл графита легко разрушить вдоль атомных слоев даже при легком нажиме. Расположение атомов углерода шестиугольниками в плоскостях, параллельных основанию гексагональной призмы, у графита является характерным признаком целой группы органических соединений, называемых «ароматическими».

Основным видом связи в полупроводниковых кристаллах является ковалентная связь (рис. 2.21). Координационный многогранник в виде тетраэдра, реализуемый в некоторых полупроводниках, показан на рис. 2.21, а на рис. 2.22 [103] проиллюстрирован вид структуры алмаза, атомы углерода в котором удерживаются в кристаллической решетке ковалентной связью.

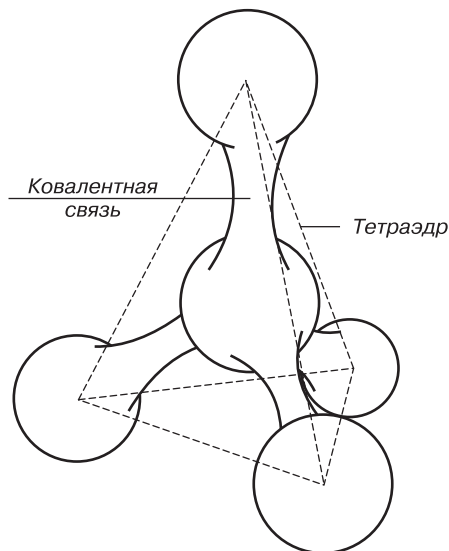


Рис. 2.21. Тетраэдрическая связь в полупроводниках [103]

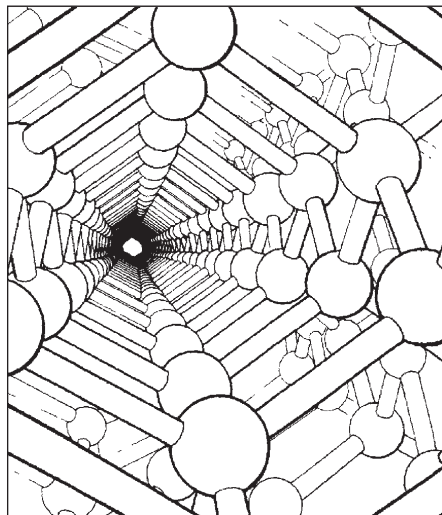


Рис. 2.22. Приблизительный вид структуры алмаза вдоль направления [146]

2.7. Роль обменного взаимодействия в образовании кристаллов

Из рассмотренного выше следует более глубокое понимание вопроса о природе сил связи в твердых телах. Дело в том, что область проявления направленной ковалентной связи не ограничивается только атомными кристаллами, а распространяется на ионные и металлические кристаллы. Оказывается, что все ионные кристаллы имеют определенную долю ковалентности, значительна эта доля и в металлических кристаллах. Даже в таких типичных ионных кристаллах, как хлористый натрий, нельзя объяснить деталей его кристаллического строения, исходя лишь из действия между ионами центральных ненаправленных кулоновских сил. Структура этого кристалла указывает на то, что силы связи должны быть направлены вдоль ребер элементарного куба, и эти силы приводят к построению ионов хлора и натрия в простую кубическую структуру. Возникновение таких направленных сил объясняется проявлением обменного взаимодействия при перекрывании электронных облаков ионов хлора и натрия.

Ионы хлора имеют полностью застроенную внешнюю оболочку, включающую в себя два s -электрона и шесть p -электронов. Согласно изложенным в предыдущем разделе представлениям об атомных орбиталях, электронная плотность

распределена для s -электронов в виде шарового слоя небольшого радиуса, а три пары p -электронов образуют секстет вытянутых по осям координат орбиталей, обладающих ортогональной симметрией. Продольный размер этих орбиталей значительно превышает диаметр шарового слоя s -электронов. Поэтому в образовании кристаллической структуры хлористого натрия основную роль приобретает взаимодействие именно p -электронов. Под действием сил Кулона разноименно заряженные ионы натрия и хлора сближаются до таких расстояний, что их внешние электронные орбитали входят в соприкосновение своими вытянутыми кольцами и частично перекрываются (рис. 2.23). Такое перекрытие, связанное с обменным взаимодействием, вследствие ортогональности p -орбиталей должно приводить и приводит к структуре элементарного куба (с учетом ионных радиусов натрия и хлора).

Таким образом, центральные ненаправленные силы электростатического притяжения лишь сближают разноименные по заряду ионы, образование же кристаллической решетки с правильным расположением ионов происходит благодаря обменному взаимодействию ортогонально расположенных p -орбиталей. Для кристаллической решетки NaCl направление сил обменного взаимодействия совпадает с направлением максимальных сил кулоновского притяжения — вдоль ребер куба.

В другом случае, например хлористого цезия, соотношение ионных радиусов хлора и цезия таково, что позволяет этому кристаллу приобрести структуру объемноцентрированного куба. В этом случае перекрываются ортогональные p -орбитали одноименных ионов. Здесь силы обменного взаимодействия направлены вдоль ребер куба, как и для NaCl, но максимальные силы кулоновского взаимодействия направлены иначе — по пространственным диагоналям куба.

Для металлических кристаллов, как уже было сказано выше, представление о силах связи строится на том, что она осуществляется взаимодействием коллективизированных электронов и положительных ионных остатков. Однако такое представление нельзя считать исчерпывающим. Ненаправленное взаимодействие валентных электронов с ионами в металлах должно приводить к плотным кристаллическим упаковкам с координационным числом, равным 12, если предполагать, что ионы металлов обладают сферической симметрией внешних электронных оболочек. В некоторых случаях так оно и есть. Но многие металлы имеют структуру объемноцентрированного куба с координационным числом, равным 8. Это говорит о том, что в структуре таких металлов присутствуют направленные связи, что требует представления о несферической симметрии ионов. Силы связи в металлах не могут возникнуть за счет обменного взаимодействия валентных электронов вследствие их малого количества.

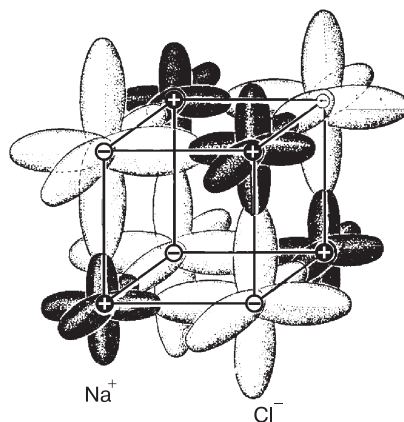
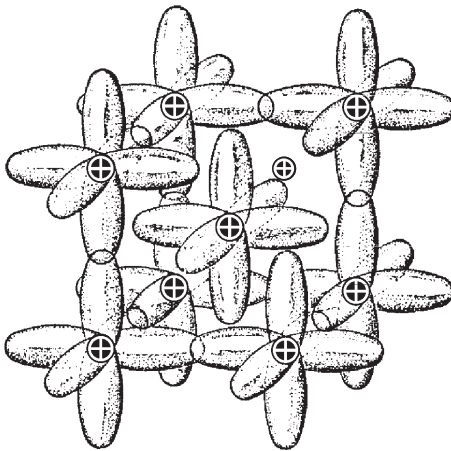


Рис. 2.23. Конфигурация электронных орбиталей в структуре NaCl [55]

Кроме того, занятие валентных электронов в направленных ковалентных связях противоречит самой идее о свободных электронах, согласно которой электроны не рассматриваются локализованными в определенных направлениях. Выход заключается в том, чтобы считать валентные электроны почти свободными, т. е. полностью сохранить модель коллективизированных электронов, а происхождение кристаллической структуры металлов искать во взаимодействии внешних оболочек металлических ионов.

Рассмотрим этот вопрос на примере химической связи в кристалле натрия. Он имеет структуру объемноцентрированного куба (ОЦК) и в кристаллической решетке однократно ионизирован. Главная компонента энергии кристаллической решетки металлического натрия обусловлена связывающим действием свободных электронов. Однако тот факт, что натрий имеет неплотную ОЦК-структуру с координационным числом $n = 8$, указывает на дополнительное направленное взаимодействие ионов. Сближение ионов в результате взаимодействия с электронным газом приводит к перекрытию ортогональных p -орбиталей, что ведет к появлению обменных связей, направленных по ребрам куба и «ответственных» за возникновение ОЦК-структуры (рис. 2.24).

Рис. 2.24. Конфигурация электронных орбиталей в структуре Na [55]



Таким образом, кулоновское взаимодействие ионов в ионных кристаллах и металлическая компонента связи в металлах являются изначальной причиной, сближающей ионы до расстояний, обеспечивающих перекрытие электронных оболочек, а возникающие при этом силы обменного взаимодействия выполняют весьма существенную упорядочивающую функцию, обеспечивающую формирование конкретной кристаллической структуры.

Задачи

- 2.1. Как изменятся наименьшее равновесное расстояние R между ионами и энергия решетки для кристалла NaCl, если заряд иона изменится в 2 раза? Потенциал

отталкивания имеет вид $\lambda \exp(-R_1/\rho)$ (ρ — размер области взаимодействия). R_1 для NaCl равен $2,82 \text{ \AA}$; $|\alpha| = 1,7476$; $\rho = 0,321 \text{ \AA}$.

- 2.2. Вычислить постоянную Маделунга для одномерной цепочки атомов с чередующимися положительными и отрицательными зарядами. $\alpha = \sum_K \pm Z_K/P_K$; $P_K = R_K/R_0$; Z_K — число ближайших соседей.
- 2.3. Пусть равновесное межатомное расстояние в ван-дер-ваальсовом кристалле равно 4 \AA , причем энергия связи оказывается на 10 % меньше той величины, которая следует из учета одного лишь потенциала притяжения. Найти характеристическую длину ρ потенциала отталкивания, имеющего вид $B \exp(-R/\rho)$.
- 2.4. Расстояние между ближайшими соседями в KCl $R_0 = 3,3 \text{ \AA}$. Структура KCl относится к структурному типу NaCl. Постоянная Маделунга $|\alpha| = 1,748$, сжимаемость $6,8 \cdot 10^{12} \text{ см}^2/\text{дин}$. Найти характеристическую длину потенциала отталкивания и энергию связи по отношению к энергии ионов, разведенных на бесконечное расстояние.

ГЛАВА 3

ДЕФЕКТЫ И ДИФфуЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

3.1. Классификация дефектов

В гл. 1 была представлена краткая классификация твердых тел в кристаллическом состоянии. Одним из классов являются монокристаллы с дефектами. Это не значит, что дефекты структуры могут присутствовать только в кристаллическом состоянии. В аморфных телах также имеются дефекты, однако ввести это понятие в физику твердого тела помогло именно представление о дефектах кристаллической решетки.

Все реальные твердые тела (монокристаллические и поликристаллические) содержат дефекты структуры, являющиеся нарушениями периодичности пространственного расположения атомов. Влияние дефектов на физические свойства кристаллов чрезвычайно разнообразно. Оно определяется характером сил связи в кристаллах, их энергетической структурой (металлы, полупроводники или диэлектрики). Если фундаментальные физические свойства вещества определяются его химическим составом и идеальной структурой, то некоторые изменения этих свойств и придание новых оптических, электронных, механических и других характеристик можно осуществить введением или изменением концентрации дефектов в них. Создание достаточно полного представления о природе и поведении различных дефектов является необходимым условием научного подхода к управлению структурно-чувствительными свойствами и процессами в твердых телах.

Некоторый беспорядок в расположении атомов в кристалле вносит уже тепловое движение. Поскольку атомы колеблются в произвольных направлениях, их мгновенное расположение в какой-либо момент времени отличается от такового в другой момент и является в некоторой степени неупорядоченным. Однако само по себе тепловое движение оказывается причиной только слабого отклонения свойств реального кристалла от идеального, поскольку статистически в среднем центры колебаний расположены в узлах идеальной решетки.

В реальном кристалле неизбежны другого рода нарушения порядка, характерного для идеального, и они представляют собой уже настоящие дефекты. По своей природе дефекты решетки идеального кристалла разделяют на *собственные* (или *структурные*) и *примесные* (*химические*). Под химическими де-

фектами понимают связанные с наличием примесей отклонения от правильной решетки идеального кристалла. К структурным, собственным, дефектам относят геометрические отклонения от регулярного расположения атомов в идеальном кристалле. Геометрическая классификация структурных дефектов основывается на их пространственной протяженности по отношению к числу направлений, в которых нарушено периодическое расположение атомов в решетке. На этой основе выделяют четыре класса дефектов:

1. *Точечные* (нульмерные), размеры которых не превышают одного или нескольких межатомных расстояний. К ним относятся *вакансии*, *межузельные атомы*, *дефекты Френкеля* и *Шоттки*, а также их антидефекты.
2. *Линейные* (одномерные), представляющие собой нарушение периодичности в одном измерении. К ним относятся *дислокации*, микротрещины.
3. *Поверхностные* (двумерные), к которым относятся *границы зерен* и *двойников*, *дефекты упаковки*, *межфазные границы*, *стенки доменов*, *поверхность кристалла*.
4. *Объемные* (трехмерные) — это *микропустоты*.

Наряду с перечисленными выше, имеется множество сложных и малоизученных структурных дефектов: скопления точечных дефектов в областях, превышающих атомные размеры, петли дислокаций и т. д. Кроме того, различные дефекты могут проявляться в кристалле не в чистом виде, они взаимно влияют друг на друга и могут взаимодействовать друг с другом.

3.2. Точечные дефекты

Точечный дефект — это локальное нарушение кристаллической структуры, размеры которого во всех трех измерениях сравнимы с одним или несколькими (немногими) межатомными расстояниями. К простейшим точечным дефектам относятся *вакансии* — отсутствие атома или иона в узле кристаллической решетки и *межузельные* внедренные атомы, находящиеся в пустотах кристаллической решетки. Важнейшей особенностью точечных дефектов в ионных и ковалентных кристаллах является то, что они могут быть как электрически нейтральны, так и иметь заряд. Однако в целом кристалл остается электрически нейтральным. Условие электронейтральности обеспечивается образованием равного количества положительно и отрицательно заряженных дефектов, образованием сложных дефектов или свободных электронов и дырок.

Возникновение точечных дефектов в твердом теле может быть обусловлено различными процессами, происходящими как за счет флуктуаций тепловой энергии внутри самого твердого тела, так и при внешнем воздействии на него. Один из методов получения избыточного при данной температуре количества точечных дефектов состоит в резком охлаждении от более высокой температуры — *закалке*. Ее часто применяют для получения необходимых свойств материала. Другой способ создания избыточных дефектов заключается в сильной деформации кристаллической решетки *ковкой* или *прокаткой*. Третий метод состоит в облучении твердого тела атомами или частицами с высокой энергией, например путем облучения в циклотроне или быстрыми нейтронами в ядерном реакторе.

Кроме того, дефекты возникают при встречной диффузии с разными парциальными коэффициентами диффузии (эффект Киркендала) [78].

3.2.1. Дефекты по Френкелю

Согласно основным принципам статистической физики, даже в том случае, когда средняя кинетическая энергия атомов очень мала, всегда найдется некоторое количество атомов с большей энергией, достаточной для выхода атома из узла кристаллической решетки. Перемещаясь по кристаллу и отдавая часть своей энергии другим атомам, такой атом может разместиться в междоузлиях. Совокупность атома в междоузлии и вакансии называется *дефектом по Френкелю* (или *парой Френкеля*) (рис. 3.1). Вакансия и междоузельный атом связаны значительными упругими силами.

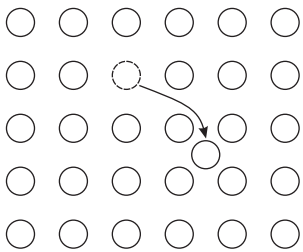


Рис. 3.1. Образование дефекта по Френкелю

Дефекты по Френкелю легко возникают в кристаллах, содержащих значительные межатомные пустоты. Примером таких кристаллов могут служить вещества со структурой алмаза или каменной соли. В кристаллической решетке некоторых металлов с плотной упаковкой такими дефектами могут быть только примесные атомы с меньшими радиусами. Например, в ГЦК-решетке эти атомы могут занимать тесные тетраэдрические междоузлия типа $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$ или более просторные октаэдрические $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ (координаты центров междоузлий заданы в долях периодов элементарной ячейки a, b, c) (рис. 3.2, а). В ОЦК-решетке — тетраэдрические междоузлия $[\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0]$ и менее просторные, типа $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ и $[\frac{1}{2} 0 0]$ (рис. 3.2, б).

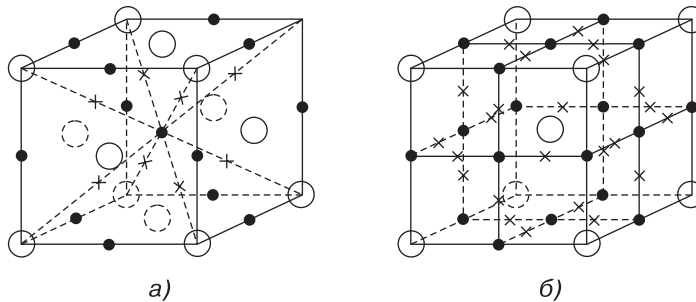


Рис. 3.2. Расположение междоузлий: а) — в ГЦК-решетке; б) — в ОЦК-решетке (x — тетраэдрические, • — октаэдрические)

В ковалентных кристаллах, таких как алмаз, вюрцит, цинковая обманка, размеры междоузельных пустот достаточно велики, что позволяет размещаться в них атомам примесей. В ионных кристаллах размеры пустот уменьшаются, но все же упаковка ионов оставляет некоторое свободное пространство. Однако часто ионы сильно отличаются по размеру, и в результате упаковка получается довольно плотная. Поэтому вероятность появления междоузельных атомов в ионных соединениях существенно изменяется от одного вещества к другому.

Вакансия и межузельный атом вызывают локальные упругие искажения за счет симметричного смещения окружающих их атомов в направлении от центра или к центру дефекта (рис. 3.3). В случае межузельного атома всегда имеет место эффект сжатия окружающей этот атом решетки. Это приводит к увеличению среднего периода решетки. Для вакансий наблюдается противоположный эффект.

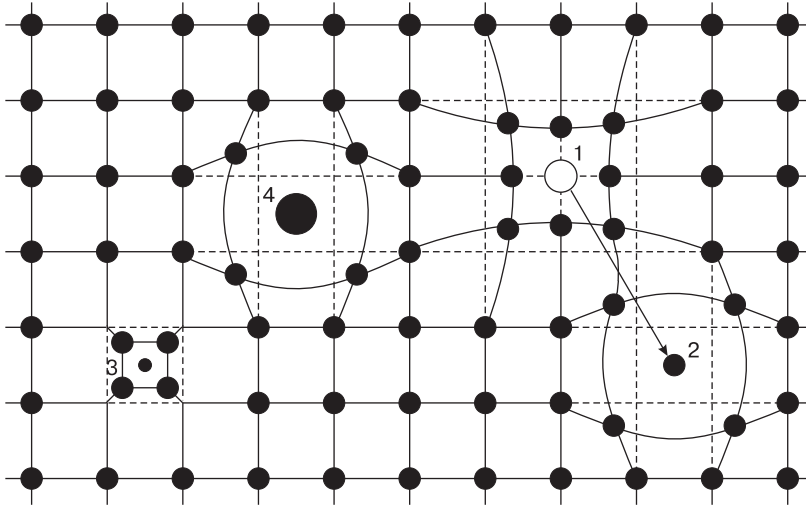


Рис. 3.3. Образование упругих смещений, вызываемых точечными дефектами: 1 — вакансия; 2 — собственный межузельный атом; 3 — атом примеси внедрения, меньший, чем атомы в узлах решетки; 4 — атом примеси внедрения, больший, чем атомы в узлах решетки [52]

При введении в основную решетку кристалла атомов примеси также происходят упругие смещения атомов кристаллической матрицы в результате того, что размеры примесных атомов всегда отличаются от размеров атомов кристаллической решетки растворителя. Если атомы примеси располагаются в узлах кристаллической решетки матрицы, то образуется твердый раствор замещения, если же в междоузлиях — твердый раствор внедрения.

3.2.2. Дефекты по Шоттки

Точечные *дефекты по Шоттки* в основном встречаются в кристаллах с плотной упаковкой, где образование межузельных атомов затруднено или энергетически невыгодно. Некоторые атомы из приповерхностного слоя в результате теплового движения могут выйти из кристалла на поверхность (рис. 3.4). Вакансия в освободившемся узле может затем мигрировать в объем кристалла. Образование дефектов по Шоттки уменьшает плотность кристалла, т. к. растет его объем при постоянной массе, тогда как при образовании дефектов Френкеля плотность остается неизменной, поскольку объем всего тела не меняется.

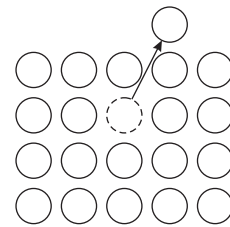


Рис. 3.4. Образование дефекта по Шоттки

Измерения плотности показывают, что, например, в чистых щелочно-галогенидных кристаллах преобладают дефекты по Шоттки, тогда как для чистых кристаллов галогенидов серебра характерны дефекты Френкеля.

3.2.3. Термодинамика точечных дефектов

Образование точечных дефектов связано со значительными затратами энергии. Эта энергия напрямую зависит от сил межатомного взаимодействия в твердом теле и от типа дефекта. Например, для образования одной вакансии в германии требуется энергия около 2 эВ, а в кремнии — примерно 2,3 эВ. Несмотря на это, существование дефектов в кристалле при относительно высоких температурах является энергетически выгодным, т. к. образование дефектов не только увеличивает внутреннюю энергию кристалла, но, как будет показано ниже, увеличивает и энтропию, зависящую от степени беспорядка в расположении атомов [74].

Свободная энергия для заданной температуры T определяется по формуле

$$F = E - TS, \quad (3.1)$$

где E — внутренняя энергия, S — энтропия системы.

Свободная энергия будет стремиться к минимальному значению при некоторой концентрации дефектов, что определяется балансом ее энергетической и энтропийной составляющих. Если в кристалле могут возникать дефекты и по Френкелю, и по Шоттки, то будут преобладать те из них, для образования которых требуется меньше затрат энергии.

Для установления зависимости количества возникающих в определенном твердом теле вакансий от температуры примем ряд допущений, состоящих в том, что: в кристалле имеется только один тип дефектов; объем кристалла не зависит от температуры; дефекты не зависят друг от друга, и частота колебаний атомов не зависит от наличия дефектов.

Обозначим E_f энергию образования пары Френкеля, а N и N' — количество атомов и междоузлий в кристалле соответственно. Пусть при некоторой термодинамической температуре T из узлов в междоузлия вышло n атомов, что привело к возникновению n вакансий. Образование дефектов влечет за собой разупорядочение структуры кристалла, а значит, и рост энтропии S [54]:

$$S = k_B \ln W. \quad (3.2)$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, а W — термодинамическая вероятность, которая представляет собой число способов, которыми может быть осуществлено данное состояние системы. Такую энтропию называют *конфигурационной*, т. к. она связана с распределением атомов в твердом теле. Число способов, которыми n вакансий может быть распределено по N узлам решетки, составляет:

$$W = \frac{N!}{(N-n)!n!}. \quad (3.3)$$

Аналогично для n атомов, попадающих в N' междоузлий:

$$W' = \frac{N'!}{(N'-n)!n!}. \quad (3.4)$$

Увеличение энтропии в результате образования пар Френкеля можно представить в следующем виде:

$$S = k_B [\ln W + \ln W'] = k_B \left[\ln \frac{N!}{(N-n)!n!} + \ln \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \right]. \quad (3.5)$$

Используя разложение Стирлинга для величины $\ln(x!)$, которое имеет вид $\ln(x!) \approx x(\ln x - 1)$, из выражения (3.5) получим

$$S = k_B [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] + k_B [N' \ln N' - (N'-n) \ln(N'-n) - n \ln n]. \quad (3.6)$$

Если на образование одного дефекта затрачивается энергия E_ϕ , то увеличение внутренней энергии кристалла при образовании n дефектов составит $E = nE_\phi$. Тогда для свободной энергии получим следующее выражение:

$$F = nE_\phi - k_B T \left\{ [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] + [N' \ln N' - (N'-n) \ln(N'-n) - n \ln n] \right\}. \quad (3.7)$$

В состоянии теплового равновесия свободная энергия должна быть минимальна по отношению к изменению n , т. е. должно выполняться условие

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = 0. \quad (3.8)$$

Подставив в эту формулу выражение (3.7) и проведя преобразования, получим:

$$E_\phi = k_B T \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} \quad (3.9)$$

или

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp \left(-\frac{E_\phi}{k_B T} \right). \quad (3.10)$$

Отсюда можно найти число пар Френкеля:

$$n = \sqrt{(N-n)(N'-n)} \exp \left[-\frac{E_\phi}{2k_B T} \right]. \quad (3.11)$$

Если учесть, что $n \ll N$ и $n \ll N'$, то

$$n = \sqrt{NN'} \exp \left[-\frac{E_\phi}{2k_B T} \right]. \quad (3.12)$$

Если N и N' являются соответственно числами узлов и междоузлий, входящих на единичный объем, то n представляет собой концентрацию пар Френкеля. Очевидно, что при $T = 0$ К концентрация пар Френкеля нулевая, а при росте температуры концентрация растет по экспоненте.

Аналогичные рассуждения в случае дефектов по Шоттки приводят к выражению для концентрации этих дефектов

$$n = N \exp \left(-\frac{E_V}{k_B T} \right), \quad (3.13)$$

где E_V — энергия образования вакансии.

В отличие от формулы (3.12), здесь под знаком экспоненты нет множителя $1/2$. Это объясняется тем, что при расчете концентрации пар Френкеля учитывается образование дефектов двух типов в равных количествах.

Экспериментальная проверка формулы (3.13) показывает, что этот закон достаточно точно выполняется. Например, для алюминия (рис. 3.5), где энергия образования вакансии E_V составляет 0,75 эВ, оказывается, что при температуре плавления на каждую тысячу атомов приходится одна вакансия, а при комнатной температуре — одна вакансия на 10^{12} атомов.

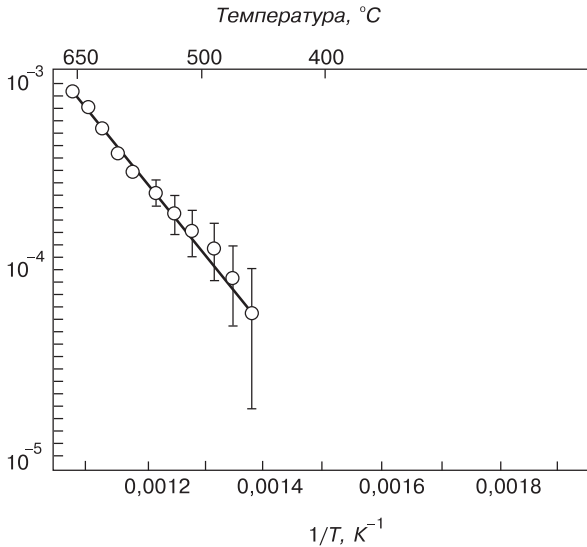


Рис. 3.5. Экспериментальный график зависимости доли вакантных узлов в алюминии от температуры [63]

Вообще отношение 1 : 1000 характерно для металлов вблизи температуры плавления. При комнатной температуре количество вакансий в таких металлах, как серебро и медь, еще меньше, чем у алюминия, за счет больших значений энергии образования вакансий E_V и температуры плавления. Однако, несмотря на столь малые концентрации, вакансии оказывают большое влияние на свойства твердых тел.

3.2.4. Радиационные дефекты

Точечные дефекты, возникающие при облучении кристалла быстрыми частицами, называются радиационными. Основное отличие этого вида точечных дефектов от рассмотренных выше тепловых состоит в том, что они термодинамически неравновесны, т. е. после прекращения бомбардировки быстрыми частицами состояние кристалла нестационарно. Основные процессы, приводящие к появлению радиационных дефектов, следующие:

1. Упругие столкновения быстрых частиц с ядрами атомов кристалла.
2. Возбуждение электронных оболочек атомов и их ионизация.
3. Ядерные превращения — переход части атомов в кристалле в радиоактивное состояние и превращение их после распада в примесные центры.

В зависимости от природы излучения, энергии быстрых частиц и свойств самого кристалла одни процессы могут преобладать над другими.

Для возникновения радиационных точечных дефектов наибольшее значение имеет первый из перечисленных процессов. Быстрая частица, испытав столкновение с атомом твердого тела, передает ему некоторую кинетическую энергию. Если эта энергия превышает некоторое *пороговое* значение E_d , то атом, выбитый из узла решетки, движется через кристалл. В результате на его месте возникает вакансия. Если же энергия, полученная атомом при столкновении, меньше E_d , то возникают лишь упругие волны небольших смещений, передающиеся от атома к атому, энергия которых затем переходит в энергию теплового движения атомов.

Для кристаллов, энергия связи в которых составляет приблизительно 10 эВ, значение пороговой энергии $E_d \approx 25$ эВ. Если значение энергии выбитого в междоузлии атома значительно превышает пороговое, то эти атомы сами могут выбить следующие атомы с их мест. Такие атомы называются *атомами отдачи*. Первичные атомы отдачи могут вызвать появление вторичных, третичных и т. д. до тех пор, пока энергия следующего выбитого атома не станет меньше значения E_d для данного материала.

Радиационные точечные дефекты, в отличие от тепловых, всегда парные (по Френкелю). Итог облучения твердого тела быстрыми частицами может состоять в том, что на пути движущейся в кристалле быстрой частицы образуется сильно разупорядоченная область (рис. 3.6), размеры и форма которой зависят от энергии, массы и природы быстрой частицы, массы атомов кристалла, его температуры и структуры. Образуется каскад смещений.

Этот процесс происходит за очень короткое время 10^{-13} – 10^{-15} с. После этого наступает длительный процесс релаксации, по окончании которого тело приходит в термодинамическое равновесие.

В некоторых твердых телах даже в условиях комнатных или более низких температур первичные радиационные дефекты могут перемещаться по кристаллу, встречаясь с другими дефектами. При этом вероятны как процессы аннигиляции (уничтожения) вакансий и междоузельных атомов, так и их объединение в более устойчивые вторичные дефекты. Окончательное распределение дефектов определяется числом и распределением первоначально смещенных атомов и природой кристалла.

Некоторая критическая концентрация радиационных дефектов может приводить к нарушению устойчивости кристаллического состояния, его переходу в аморфное состояние, что иногда негативно отражается на механических и других свойствах материала. Поэтому при выборе конструкционных материалов для реакторов большой мощности необходимо учитывать изменение свойств материала под действием излучения.

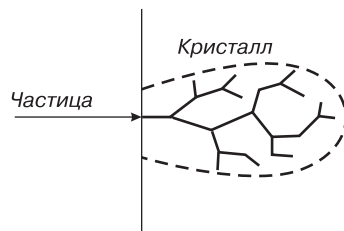


Рис. 3.6. Схема образования разупорядоченной области в кристалле (выделена пунктиром) за счет каскада смещений атомов (сплошные линии) [74]

3.2.5. Центры окраски

В некоторых случаях собственные точечные дефекты вызывают отклонения в распределении электронных зарядов от распределения, соответствующего идеальному периодическому кристаллу.

Под действием рентгеновского или γ -излучения (в этом случае дефекты создаются квантами высоких энергий) или же при нагревании кристалла в атмосфере паров щелочного металла может происходить окрашивание этих кристаллов. В последнем случае избыточные атомы щелочного металла, как показывает последующий химический анализ, проникают вглубь кристалла. Их отношение к общему числу атомов в кристалле может меняться от 10^{-7} до весьма ощутимых значений порядка 10^{-3} . Вследствие этого плотность окрашенного кристалла уменьшается пропорционально концентрации избыточных атомов щелочного металла. Это говорит о том, что последние не располагаются в междоузлиях, а ионизируются и занимают места в узлах подрешетки положительных ионов идеального кристалла. При этом избыточные электроны оказываются связанными с образовавшимися в том же числе вакансиями в подрешетке отрицательных ионов (рис. 3.7). Правильность приведенной картины подтверждается, например, тем фактом, что кристалл хлорида калия почти не меняет своего спектра поглощения, будучи нагрет в парах натрия или калия. Следовательно, основная роль паров металлов заключается в том, что они создают вакансии на месте отрицательных ионов и обеспечивают появление компенсирующих электронов, энергетическими уровнями которых определяется спектр поглощения кристалла.

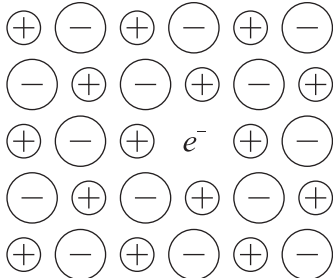


Рис. 3.7. F -центр в щелочно-галогидном кристалле [74]

Электрон, связанный с вакансией, на месте отрицательного иона образует *центр окраски*, называемый F -центром (рис. 3.7), спектр которого качественно весьма напоминает обычные атомные спектры. Однако ситуация значительно усложняется тем, что электрон движется в поле с определенной симметрией, связанной с симметрией самого кристалла. При этом отдельные линии поглощения расщепляются на несколько линий тонкого спектра. Деформируя кристалл, можно понизить его симметрию, создав при этом характерные возмущения, помогающие расшифровать всю сложную структуру спектра поглощения. Сложность структуры спектра связана с тем, что возникновение окрашивания кристалла может быть связано не только с появлением простых F -центров,

но также другими типами центров окраски — M - и R -центрами (рис. 3.8).

В M -центре (рис. 3.8, а) две вакансии соседних отрицательных ионов в плоскости (100) образуют связанное состояние двух электронов, а в R -центре три вакансии в плоскости (111) связывают три электрона (рис. 3.8, б).

Наряду с электронами на дефектах решетки могут локализоваться и дырки. Вследствие этого, кроме электронных, выделяют еще и дырочные центры поглощения. Электронные центры при некоторых условиях могут отдать избыточный электрон, а дырочные — принять, следовательно, электронные центры являются донорами электронов, а дырочные — акцепторами.

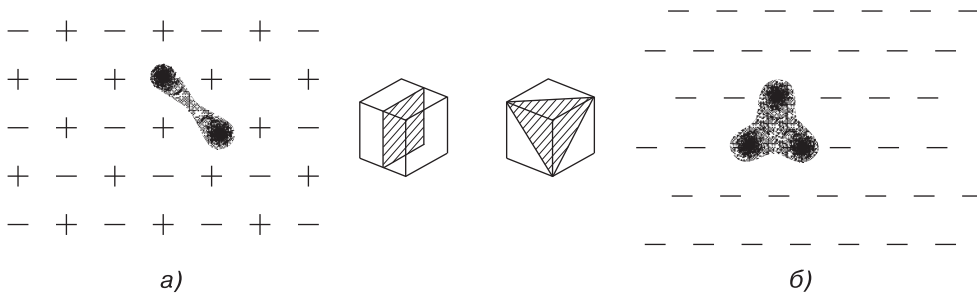


Рис. 3.8. Центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах: *a)* — *M*-центр, образованный связанным состоянием двух электронов, расположенных в соседних вакантных узлах в подрешетке отрицательных ионов, находящихся в плоскости (100), *б)* — *R*-центр, в котором три вакансии в подрешетке отрицательных ионов образуют связанное состояние трех электронов [63]

Точечные дефекты в ионных кристаллах оказывают большое влияние на электропроводность. Электропроводность в щелочно-галогидных кристаллах обусловлена движением заряженных точечных дефектов — вакансий, межузельных, собственных или примесных ионов. Поэтому ее называют ионной проводимостью.

3.3. Дислокации

К линейным несовершенствам в кристаллах, как уже говорилось выше, относятся дислокации: нарушения регулярности решетки вдоль линии, представляющие собой линейные искажения типа обрыва или сдвига атомных слоев, нарушающие правильность их чередования. Поперечные размеры линейного дефекта не превышают одного или нескольких межатомных расстояний, а длина может достигать размеров кристалла. Понятие о дислокации было введено в 40-е годы XX в. Френкелем и Тейлором для объяснения механизма процесса пластической деформации.

Линейную дислокацию удобно рассмотреть на примере однородного изотропного (например резинового) упругого цилиндра (рис. 3.9).

Разрежем цилиндр вдоль плоскости *P* (рис. 3.9, *a*), сместим края так, как показано на рис. 3.9, *б* или *в*, и склеим. Линия *OO'*, отделяющая область, в которой сдвиг произошел от области, где сдвига нет (рис. 3.9, *в*), получила название *дислокации*.

В отличие от рассмотренного примера, кристалл имеет дискретное строение и в общем случае анизотропен, поэтому накладываются ограничения на характер

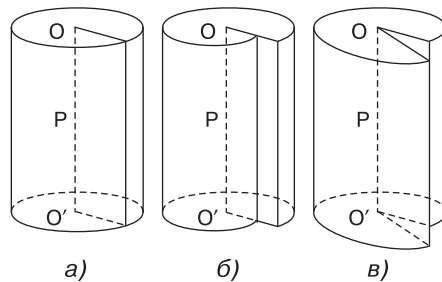


Рис. 3.9. Образование линии дислокации в упругом однородном цилиндре

возможных смещений. Допускаются только те смещения, которые соответствуют свойствам симметрии кристаллической решетки.

Рассмотрим сдвиговую дислокацию (рис. 3.10). На $n + 1$ атомных плоскостей выше плоскости скольжения приходится n плоскостей ниже плоскости скольжения. Дислокация OO' (или ось дислокации) представляет собой край полуплоскости $MNO'O$ и получила название краевой. Краевая дислокация перпендикулярна вектору сдвига. Если «лишняя» полуплоскость находится в верхней части кристалла, то дислокацию называют *положительной* и обозначают значком \perp , если в нижней части — *отрицательной* и обозначают Γ . Область вблизи оси дислокации, составляющая 3–4 межатомных расстояния, представляющую собой некую трубку вокруг линии дислокации, называют *ядром дислокации*.

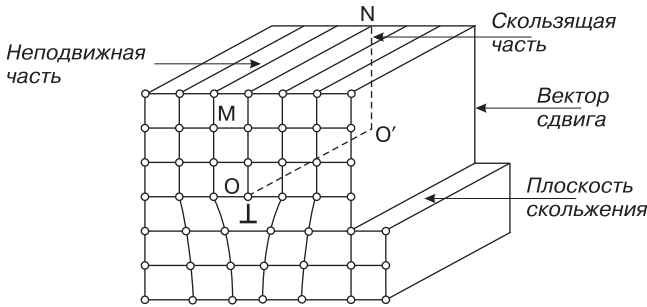


Рис. 3.10. Краевая дислокация OO' , возникшая в результате сдвига

Приложение напряжения сдвига приводит к перемещению краевой дислокации, причем смещение ее оси OO' на одну трансляцию означает смену полуплоскости, образующей в данный момент дислокацию. Перемещение краевой дислокации через весь кристалл приведет к сдвигу части кристалла на одно межатомное расстояние. Результатом этого является пластическая деформация кристалла (рис. 3.11), т. е. части кристалла оказываются смещены друг относительно друга на одну трансляцию.

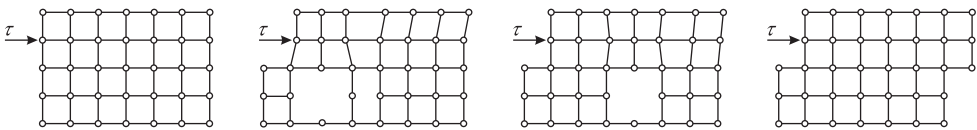


Рис. 3.11. Пластическая деформация как результат движения краевой дислокации под действием напряжения сдвига τ [52]. Нет атома на втором слева рис. (место показано стрелкой)

Еще одним типом линейных дефектов являются *винтовые дислокации*. Бюргерсом было дано представление о винтовой дислокации. Пусть в кристалле произведен такой сдвиг, при котором линия дислокации OO' (рис. 3.12, а), отделяющая область, где он произошел, от области, где сдвига нет, параллельна вектору сдвига. В этом случае кристалл можно представить в виде атомной плоскости, «закрученной» вокруг оси дислокации OO' винтом. Такая дислокация названа винтовой (рис. 3.12, б).

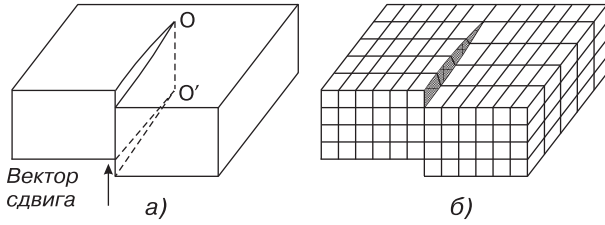


Рис. 3.12. Винтовая дислокация

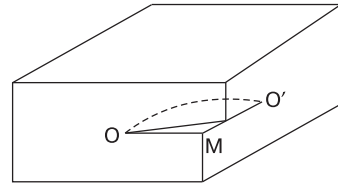


Рис. 3.13. Смешанная дислокация

Возможен случай, когда дислокация представляет собой кривую. Такие дислокации называются *смешанными* (рис. 3.13). В точке O дислокация винтовая, а в точке O' — краевая.

Важными характеристиками дислокации являются *вектор Бюргерса* и *контур Бюргерса*. Назовем *областью хорошего кристалла* любую область реального кристалла, где можно установить однозначное соответствие с идеальным кристаллом, а область, где такого соответствия установить нельзя, — *областью плохого кристалла*. Контуром Бюргера (рис. 3.14) называют замкнутый контур произвольной формы, построенный в реальном кристалле так, что от атома к атому переходят последовательно, не выходя из области хорошего кристалла.

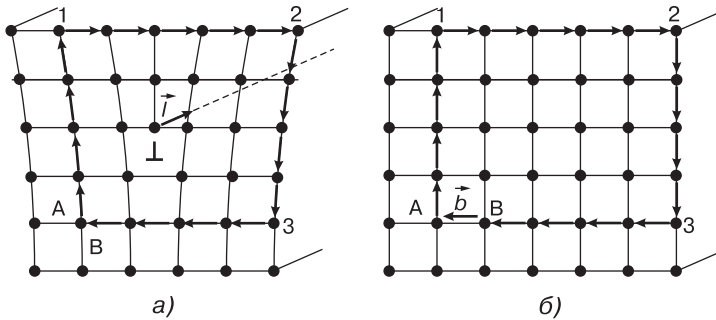


Рис. 3.14. Построение контура Бюргера: а) — в реальном; б) — исходном идеальном кристалле

Если в реальном кристалле контур проведен вокруг дислокации, то соответствующий контур в идеальном кристалле окажется разомкнутым (рис. 3.14, б). Чтобы замкнуть контур, его надо дополнить вектором \vec{b} , который и является вектором Бюргера. Направление вектора \vec{b} определяется следующими условиями:

- если положительное направление дислокации \vec{l} выбрано произвольно, то обход контура Бюргера определяется по правилу правого винта;
- вектор Бюргера направлен от конечной точки B к начальной точке A .

В случае краевой дислокации вектор Бюргера \vec{b} перпендикулярен линии дислокации (рис. 3.14), а для винтовой — параллелен ей (рис. 3.15).

Таким образом, и винтовая, и краевая дислокации — это граница между сдвинутой и несдвинутой частями кристалла (область незавершенного сдвига)

или нарушение правильности структуры вдоль некоторой линии, которая не может оборваться внутри кристалла. Линия дислокации должна либо выходить на поверхность кристалла, либо разветвляться на другие дислокации, либо образовывать внутри кристалла замкнутые петли или взаимосвязанную сетку. Именно последняя возможность чаще всего реализуется в кристаллах.

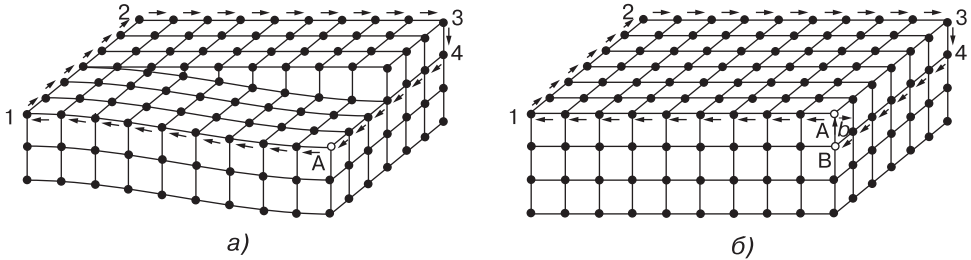


Рис. 3.15. Контур и вектор Бюргера винтовой дислокации: а) — реальный; б) — идеальный кристалл

Вектор Бюргера для контура, замыкающегося вокруг нескольких дислокаций, равен сумме векторов Бюргера отдельных дислокаций. Если дислокация с вектором Бюргера \vec{b}_1 разделяется внутри кристалла на несколько дислокаций с векторами Бюргера $\vec{b}_2, \vec{b}_3, \dots, \vec{b}_n$, то выполняется условие $\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3 + \dots + \vec{b}_n$.

Вектор Бюргера всегда является одним из векторов трансляции решетки, поэтому его модуль и направление ограничены рядом дискретных значений, определяемых структурой кристалла.

Следует заметить, что для точечных дефектов, рассмотренных выше, вектор Бюргера равен нулю.

3.3.1. Образование дислокаций в кристалле

Чтобы в идеальном кристалле образовалась дислокация, необходимо произвести сдвиг в некоторой части плоскости скольжения. Для этого нужно приложить силу. В реальности рассчитывается не сила, а величина $\tau_{теор}$ — прочность сдвига в совершенном кристалле, или скалывающее напряжение.

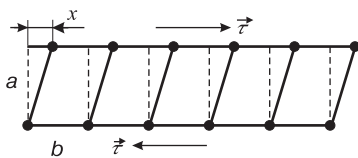


Рис. 3.16. Сдвиг прямоугольной решетки

Рассмотрим плоскую прямоугольную решетку (рис. 3.16) [74]. Пусть x — смещение, соответствующее приложенному напряжению τ . При смещении одной атомной цепочки относительно другой в решетке возникают препятствующие смещению напряжения τ . Эти напряжения стремятся восстановить нарушенное равновесие.

В силу симметрии решетки $\tau = 0$, если $x = mb/2$, где $m = 1, 2, 3, \dots$. Решетка оказывает сопротивление приложенному напряжению $\tau > 0$ при $0 < x < b/2$ и $\tau < 0$, если $b/2 < x < b$.

Этим условиям удовлетворяет синусоидальный закон:

$$\tau = k \sin \left(\frac{2\pi x}{b} \right), \quad (3.14)$$

где k — постоянная величина. Величина коэффициента k определяется из закона Гука. При малых смещениях $\sin(2\pi x/b) \approx 2\pi x/b$, поэтому

$$\tau = \frac{2\pi x k}{b}. \quad (3.15)$$

С другой стороны, для малых смещений выполняется закон Гука:

$$\tau = G \frac{x}{a}, \quad (3.16)$$

где G — модуль сдвига. Поэтому можно записать:

$$\frac{2\pi x k}{b} = G \frac{x}{a}. \quad (3.17)$$

Отсюда

$$k = \frac{b G}{a 2\pi}. \quad (3.18)$$

Максимальное сопротивление сдвигу, как следует из выражения (3.14), возникает при $x = b/4$. Следовательно, коэффициент k есть не что иное, как максимальное сопротивление сдвигу. Эту величину принимают за теоретическую прочность кристалла на сдвиг:

$$\tau_{теор} = \frac{b G}{a 2\pi}. \quad (3.19)$$

Для кристаллов, в которых отношение периодов решетки b/a составляет около 0,6, критическое скалывающее напряжение, рассчитанное по формуле (3.19), должно составлять $\tau_{теор} \approx G/10$. Теоретическое число, полученное для таких кристаллов при учете межатомных взаимодействий в плоскости скольжения, дает несколько меньшее значение $\tau_{теор} \approx G/30$. Вместе с тем экспериментальные измерения показывают, что сдвиг в большинстве реальных кристаллов начинается при значительно меньших напряжениях $\tau \approx (10^{-4} \div 10^{-5}) G$. Это связано с тем, что сдвиг в кристаллах происходит не путем смещения одних атомных плоскостей относительно других, а путем перемещения дислокаций, имеющих в кристалле. Часто дислокации в кристалле появляются уже на стадии его роста. Получить кристаллы, не содержащие дислокации, очень сложно. Даже в совершенных кристаллах их плотность (число дислокаций, пересекающих единичную площадку внутри кристалла) достигает 10^2 – 10^3 см⁻², а в сильно деформированных металлических кристаллах может достигать 10^{11} – 10^{12} см⁻². В настоящее время существуют методы получения бездислокационных кристаллов. Измерение прочности таких кристаллов показывает, что она близка к теоретической.

Источники дислокаций

При деформации плотность дислокаций в кристаллах способна возрастать на несколько порядков (от 10^2 до 10^{12} см⁻²). Для объяснения этого явления надо допустить, что внутри кристалла имеются некие источники дислокаций.

Механизм одного из таких источников был предложен Франком и Ридом (рис. 3.17).

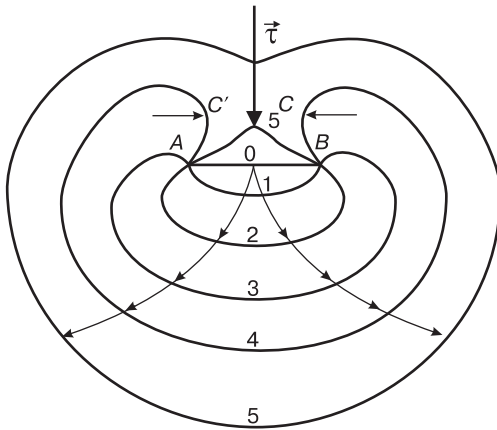


Рис. 3.17. Источник дислокаций Франка – Рида [148]

При внешних механических напряжениях $\tau > \tau_{кр}$ конфигурация становится неустойчивой и дислокация расширяется самопроизвольно, последовательно занимая положения 2, 3, 4. В положении 4 части дислокационной петли C и C' имеют винтовые компоненты противоположного знака, т. е. они движутся навстречу друг другу и взаимно уничтожаются. В результате происходит разделение дислокации на внешнюю и внутреннюю — 5. Каждая вновь появившаяся дислокация вызывает рост внутренних механических напряжений в твердом теле, которые препятствуют дальнейшему движению уже имеющихся дислокаций. Поэтому, хотя теоретически число дислокаций, возникающих от источника Франка – Рида, может быть бесконечным, но на практике это число увеличивается до тех пор, пока взаимодействие упругих полей дислокаций не сбалансирует критическое напряжение сдвига. После этого источник становится неактивным.

Бардин и Херинг предложили другой механизм генерации дислокаций, который отчасти аналогичен источнику Франка – Рида. В этом случае движение дислокации происходит за счет зарождения или поглощения вакансий, поэтому действие такого источника зависит от концентрации последних.

Кроме этих двух моделей источников дислокаций, существуют и другие представления о механизме их возникновения.

3.3.2. Движение дислокаций

Дислокации могут сравнительно легко передвигаться через кристалл. Предположим, что дислокация с единичным вектором оси дислокации \vec{l} и вектором Бюргера \vec{b} передвигается в плоскости с нормалью \vec{n} (рис. 3.18) (положительное направление нормали выбирается произвольно). Тогда скалярное произведение векторов $(\vec{n} \vec{l}) = 0$.

Пусть \vec{m} — единичный вектор направления движения дислокации, который определяется из соотношения

$$\vec{m} = [\vec{n} \vec{l}]. \quad (3.21)$$

Линия АВ представляет собой дислокацию с закрепленными концами (положение 0). Под действием внешнего механического напряжения $\vec{\tau}$ дислокация начинает выгибаться в плоскости скольжения и занимает положение 1. Постепенное выгибание дислокации может происходить только при непрерывно возрастающем напряжении, которое достигает максимума, когда дислокация принимает форму, близкую к полуокружности. При этом критическое напряжение

$$\tau_{кр} = \frac{Gb}{L}, \quad (3.20)$$

где L — длина линии полуокружности

Пусть положительная сторона плоскости скольжения связана с направлением вектора \vec{n} , другую сторону плоскости назовем отрицательной. Когда дислокация движется по плоскости в направлении \vec{m} , часть кристалла, расположенная с положительной стороны плоскости, сдвигается на вектор \vec{b} относительно части кристалла, находящейся с отрицательной стороны. Рассмотрим два случая.

1. Пусть вектор \vec{b} лежит в плоскости перемещения дислокации, т. е.

$$(\vec{n} \vec{b}) = 0. \tag{3.22}$$

Такое движение дислокации называют *скольжением*, а плоскость движения — *плоскостью скольжения* (рис. 3.19). Скольжение осуществляется за счет незначительной перестройки атомов вблизи линии дислокации. Скольжение дислокации не сопровождается переносом массы и происходит под действием небольших касательных напряжений τ .

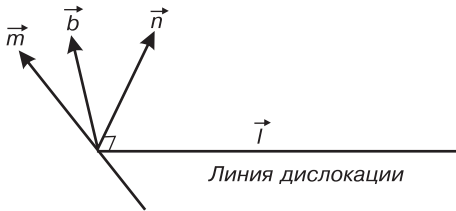


Рис. 3.18. К выводу движения дислокации

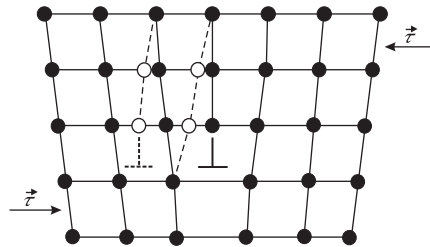


Рис. 3.19. Перемещение дислокации на одно межатомное расстояние

Расчет показывает, что для того, чтобы заставить скользить дислокацию, требуется механическое напряжение $\tau \approx 3 \cdot 10^{-4}G$, что по порядку величины совпадает с критическим напряжением, при котором развивается пластическая деформация кристаллов. Это приводит к выводу, что пластическая деформация кристаллов связана с движением дислокаций.

Если вектор Бюргерса \vec{b} параллелен вектору \vec{l} , т. е. дислокация винтовая, то любой вектор \vec{n} , для которого $(\vec{n} \vec{l}) = 0$, также удовлетворяет условию (3.22). Таким образом, любое движение винтовой дислокации является скольжением. При этом плоскость скольжения неопределенна и может быть любой из плоскостей, осью которой служит линия дислокации.

2. Другой случай — вектор \vec{b} не лежит в плоскости скольжения, т. е.

$$(\vec{n} \vec{b}) \neq 0. \tag{3.23}$$

Это означает, что краевая дислокация смещается в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения, когда происходит «наращивание» или «растворение» атомных рядов на краю «лишней» полуплоскости. В этом случае дислокация оставляет за собой либо вакансии, либо междоузельные атомы. Движение сопровождается переносом вещества. Такое движение называется *переползанием дислокации* (рис. 3.20).

Переползание дислокаций происходит обычно при больших температурах и больших временах выдержки под нагрузкой, когда велика диффузионная подвижность атомов.

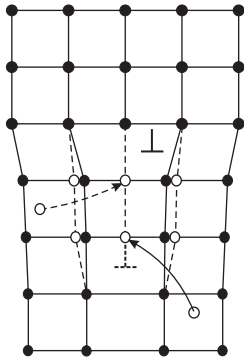


Рис. 3.20. Переползание дислокации за счет поглощения межузельных атомов

Развитие дислокационной пластичности кристалла определяется подвижностью дислокаций и интенсивностью их зарождения. Подвижность изолированной дислокации в предельно чистом монокристалле зависит от характера сил межатомных связей, взаимодействия дислокаций с частицами в кристалле. Подвижность дислокаций в неидеальных кристаллах уменьшается за счет их взаимодействия друг с другом и с другими дефектами. Такое взаимодействие приводит к торможению или даже стопорению движущихся дислокаций. Осевшие на дислокации примеси блокируют ее движение, как бы «пришпиливая» в некоторых точках линию дислокации. Отрыв дислокации от примесей, т. е. преодоление препятствий («стопоров дислокации»), мешающих ее движению, при высоких температурах происходит за счет термоактивации. При низких температурах эти процессы затруднены, но все же возможны за счет квантового туннелирования дислокации.

Взаимодействие дислокаций с точечными дефектами

В реальных кристаллах присутствуют и дислокации, и точечные дефекты. Междоузельный атом является в решетке центром напряжения сжатия, а вакансия вызывает растяжение. Эти дефекты соседствуют с дислокациями, и между ними и дислокациями возникает упругое взаимодействие. В области растяжения возникает повышенная концентрация междоузельных атомов и пониженная концентрация вакансий, а в области сжатия — наоборот: повышенная концентрация вакансий и пониженная — междоузельных атомов (рис. 3.21).

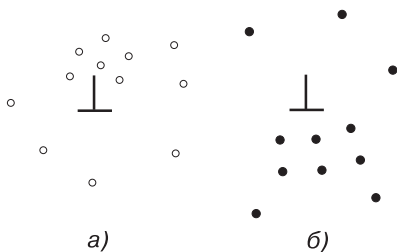


Рис. 3.21. Распределение точечных дефектов вокруг краевой дислокации: а) — вакансий; б) — междоузельных атомов

Если в кристалле имеются примесные атомы, то между ними и краевыми дислокациями тоже существует взаимодействие. Атомы, внедренные в решетку, занимают либо положение замещения, заменяя атомы исходного вещества в узлах решетки, либо внедряются в междоузлия. Примесь в каждом из этих случаев является центром расширения или сжатия. Это приводит к тому, что инородные атомы притягиваются дислокацией и располагаются вокруг нее. Говорят, что вокруг дислокации образуется атмосфера примесных атомов («шуба»).

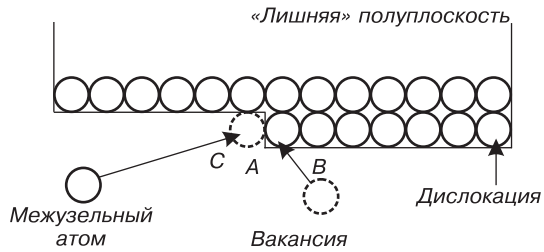
В большинстве реальных кристаллов вследствие их анизотропии искажения, вносимые дефектами, являются несимметричными. Это ведет к их взаимодействию со скальвующими напряжениями вокруг винтовой дислокации.

Краевая дислокация, переходящая из одной плоскости скольжения в другую, расположенную выше на одно межатомное расстояние, называется *ступенькой*. Если расстояние между плоскостями скольжения равно одному периоду решетки,

то дислокационную ступеньку называют *единичной*, в случае более удаленных друг от друга плоскостей скольжения ее называют *сверхступенькой*.

Точечные дефекты могут аннигилировать на дислокации. Если к точке *A* единичной дислокационной ступеньки (рис. 3.22) подходит вакансия, то ступенька смещается в положение *B*, а сама вакансия исчезает. Если же к точке *A* подходит межузельный атом, то процесс аналогичен и ступенька смещается в *C* с поглощением межузельного атома.

Рис. 3.22. Аннигиляция точечных дефектов на ступеньке краевой дислокации



Кроме упругого взаимодействия дефектов, в большинстве твердых тел осуществляется также электрическое взаимодействие. Наиболее ярко оно проявляется в полупроводниках и диэлектрических ионных кристаллах. Оборванные связи в области дислокации действуют как акцепторы. В полупроводниках *n*-типа они могут захватывать электроны проводимости и тем самым создавать кулоновское взаимодействие дислокации и положительного иона. Максимальная величина электрического взаимодействия может быть представлена приближенным выражением

$$E_{э.д} \approx \frac{f e^2}{a}, \quad (3.24)$$

где *f* — доля свободных оборванных связей, *a* — расстояние между этими связями, *e* — заряд электрона. При комнатной температуре максимальное значение $E_{э.д} \approx 0,02$ эВ.

Барьеры Пайерлса

Важной характеристикой материала, связанной с движением дислокаций, являются так называемые *напряжения* (или *барьеры*) *Пайерлса* [78, 148]. Рассмотрим изменение сил, действующих на дислокацию при ее перемещении на вектор Бюргерса (рис. 3.23). В исходном положении силы отталкивания, действующие на дислокацию со стороны соседних плоскостей, одинаковы и симметрично направлены в противоположные стороны. С началом перемещения дислокации из исходного положения 1 напряжение отталкивания увеличивается и достигает максимума, когда дислокация пройдет путь $d/4$, где *d* — межплоскостное расстояние, и затем изменяется до минимума под влиянием сил притяжения при переходе дислокации в положение 1', равное $d/2$. Процесс повторяется при переходе из положения 1' в положение 2. При этом полуплоскость 2 сместится вправо в положение 2'. Такое циклическое изменение напряжения происходит в течение всего времени движения дислокации.

Следовательно, при перемещении дислокации в решетке она испытывает периодическое изменение тормозящих упругих напряжений. Это происходит так, как будто дислокация тормозится силами трения в решетке. Положение, соответствующее $E_n = 0$, называют *долиной потенциального рельефа*. Характер зависимости потенциальной энергии краевой дислокации E_n от смещения из равновесного положения определяется типом химической связи и другими факторами. В первом приближении ее считают синусоидальной и определяют из формулы

$$E_n = \frac{B}{1 - \mu} \exp\left(-\frac{2\pi}{1 - \mu} \frac{d}{b}\right) \sin\left(2\pi \frac{x}{a}\right), \quad (3.25)$$

где μ — коэффициент Пуассона, B — модуль упругости, b — модуль вектора Бюргерса, равный трансляционному вектору в направлении перемещения дислокации, x — текущая координата, a — ближайшее межатомное расстояние в направлении движения дислокации. Максимальное (амплитудное) значение E_n и есть *барьер Пайерлса* τ_n , впервые установившего это явление и зависимость (3.25). Чем меньше барьер Пайерлса τ_n , тем меньшая энергия необходима для движения дислокации. Для того чтобы дислокация продвигалась в своей системе скольжения, фактически приложенное напряжение τ_{np} должно быть больше напряжения Пайерлса τ_n . Это означает, что при приложении к кристаллу (кристаллиту) сдвигового напряжения пластическая деформация начнется раньше в той системе скольжения, в которой раньше, чем в других, τ_{np} окажется выше напряжения Пайерлса.

3.3.3. Дефекты упаковки

Дислокации, которые были рассмотрены нами выше, имели вектор Бюргерса, равный периоду кристаллической решетки. Такие дислокации называют *полными*. Наряду с ними существуют *частичные дислокации*, результатами появления которых являются *дефекты упаковки* атомов. Дефект упаковки возникает при расщеплении дислокации на две частичные, у которых вектор Бюргерса не равен периоду трансляции решетки. Дефект упаковки — это отклонение от нормальной для данного кристалла последовательности в расположении атомных слоев.

При несовпадении решеток по разные стороны от линии дислокации, что имеет место при частичной дислокации, поверхность такого несовпадения должна иметь очень большую упругую энергию, поэтому в большинстве кристаллов, где образование частичных дислокаций энергетически не выгодно, таких смещений

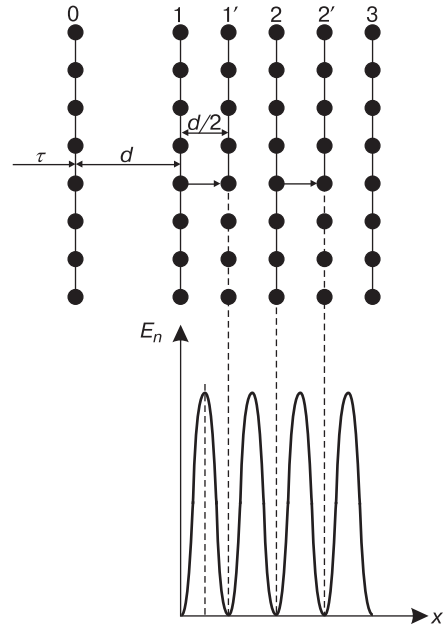


Рис. 3.23. Перемещение дислокации в решетке и периодический характер изменения при этом ее потенциальной энергии [78]

не происходит. Однако в плотноупакованных структурах такие дефекты образуются достаточно легко.

Гранецентрированную кубическую (ГЦК) и гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуры можно представить как серию плотноупакованных плоскостей, уложенных друг на друга. Рассмотрим ГЦК-структуру (рис. 3.24, а). Плотная упаковка атомов в ней достигается по плоскости (111).

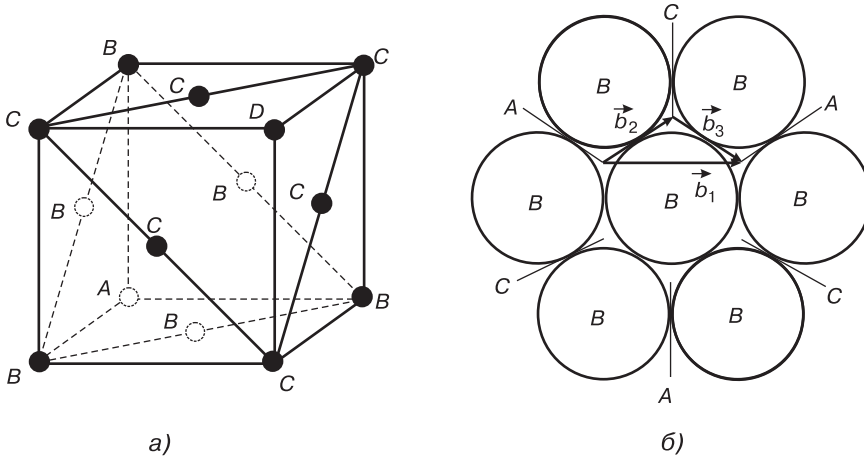


Рис. 3.24. Плоскости атомов в ГЦК-решетке — (а); возможные смещения атомов в ГПУ-решетке — (б) [74]

Пусть атомы последовательно (от начала координат) располагаются в слоях $ABCD$. В проекции на одну из плоскостей (111) атомы D совпадут с A . Поэтому всю последовательность плотноупакованных плоскостей можно представить как $ABCABCABC \dots$.

Для ГПУ-структуры эта последовательность — $ABABAB \dots$. Если произвести сдвиг верхнего слоя на расстояние AA , то атомы следующего слоя снова попадут в лунку A . Такой сдвиг соответствует полной дислокации с вектором Бюргерса \vec{b}_1 (рис. 3.24, б). Если произвести сдвиг верхнего слоя относительно нижнего на векторы Бюргерса частичных дислокаций \vec{b}_2 или \vec{b}_3 , то атомы из лунки A попадут в лунку C или из C в A . При этом нарушается порядок чередования плоскостей (111), который может теперь иметь последовательность $ABCABABCABC \dots$ или $ABCACABCABC \dots$. Таким образом, в ГЦК-структуре образуется тонкая прослойка ГПУ, которая является дефектом упаковки. Края дефекта упаковки представляют собой частичные дислокации.

Существуют также частичные дислокации, у которых вектор Бюргерса не лежит в плоскости дефекта упаковки. Наиболее важными из них являются дислокации, возникающие при схлопывании скопления вакансий или образовании скопления (кластера) межузельных атомов (рис. 3.25).

В ГЦК-решетке и в решетке типа алмаза появление таких дефектов происходит в плоскостях (111). Такая дислокация неспособна скользить и поэтому называется *сидячей*, или *дислокацией Франка*. При этом возникает нарушение правильного чередования плотноупакованных слоев, которое по существу явля-

ется дефектом упаковки. На рис. 3.25, а показано образование за счет скопления вакансий *дефекта упаковки вычитания*. При образовании скопления межузельных атомов возникает *дефект упаковки внедрения* (рис. 3.25, б).

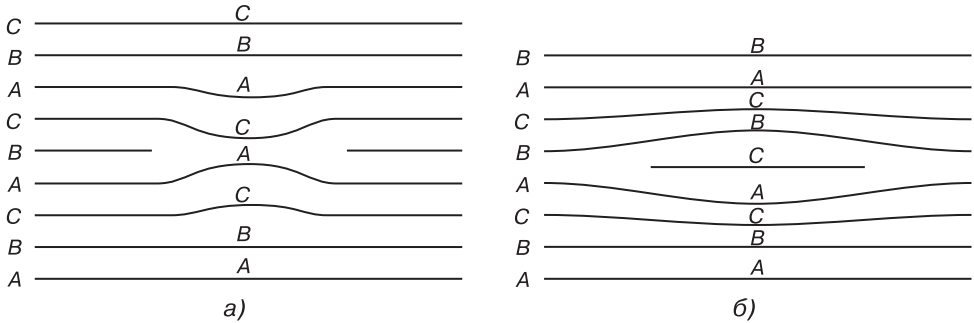


Рис. 3.25. Сидячая дислокация Франка: а) — дефект упаковки вычитания, образованный скоплением вакансий; б) — дефект упаковки внедрения

3.3.4. Границы зерен

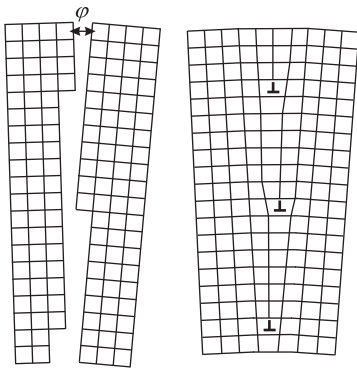


Рис. 3.26. Зерна и малоугловая граница

Поликристаллы состоят из большого числа мелких монокристаллов, которые называют *зернами*. Зерна разделены некоторыми зонами перехода — *границами зерен*. Граница зерна представляет собой поверхность между двумя монокристаллами различной ориентации, которые примыкают друг к другу, т. е. некий сплошной переход от одного монокристалла к другому. Бюргерс предположил, что границы зерен с малым углом разориентировки φ состоят из совокупности дислокаций (рис. 3.26).

Если углы разориентировки φ соседних зерен кристаллической решетки невелики (5–10 градусов), то границы называют *малоугловыми границами*, или *субграницами*, а ограниченные ими области решетки — *субзернами*. Такие границы могут присутствовать как между зернами поликристалла, так и в монокристаллах. Угол разориентировки связан с модулем вектора Бюргерса \vec{b} краевых дислокаций и расстоянием D между ними соотношением:

$$\text{tg } \varphi \approx \varphi = \frac{b}{D}. \tag{3.26}$$

Если же углы разориентировки превышают 10 градусов, то границы называются *большееугловыми* (рис. 3.27). Монокристаллы не могут содержать большеугловых границ.

По современным представлениям, большеугловые границы обладают определенным кристаллическим строением, отличающимся от строения зерен и за-

висящим от структуры последних и угла разориентировки между ними [52]. Подтверждением этого послужили данные о немонотонной зависимости ряда свойств большеугловых границ (подвижность, энергия, скорость граничной диффузии и др.) от угла разориентировки, полученные Швиндлерманом и др.

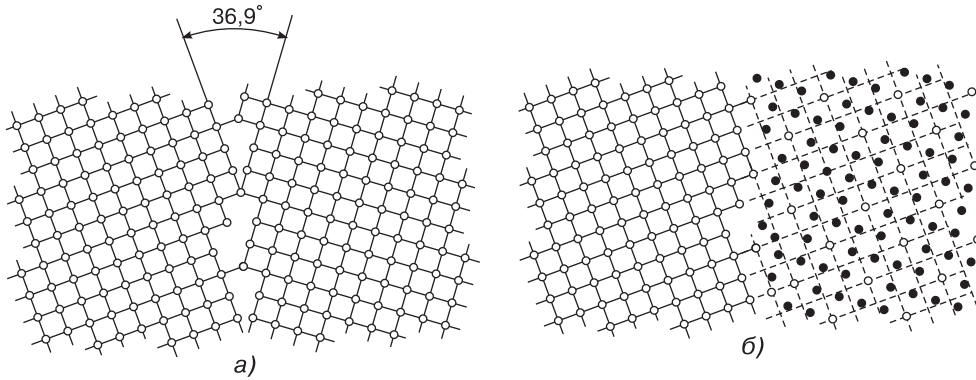


Рис. 3.27. Большеугловая граница в поликристалле: *a*) — межзеренная граница между двумя квадратными решетками зерен ($\theta = 36,9^\circ$); *б*) — эта граница может быть представлена решеткой совпадающих узлов [102]

Наличие экстремумов энергии для определенных углов разориентировки связано с тем, что при этих углах часть атомов соседних зерен занимает позиции, общие для решеток обоих зерен. На рис. 3.27, *б* эти атомы показаны в виде светлых кружков в зерне, находящемся справа от большеугловой границы. Такие границы получили название *специальных*, а остальные — *случайных* (или *границ общего типа*).

Границы зерен оказывают существенное влияние на электропроводность, оптические и другие свойства кристаллов.

3.3.5. Влияние дислокаций на свойства твердых тел и методы наблюдения дислокаций

В первую очередь дислокации влияют на механические свойства твердых тел (упругость, пластичность, прочность, внутреннее трение), для которых их присутствие часто является определяющим. Упругие поля дислокаций приводят к повышенной концентрации примесей вблизи ее оси и образованию так называемой *атмосферы Коттрела*, представляющей собой неоднородное распределение точечных дефектов вокруг дислокационной линии. Образование атмосферы Коттрела приводит к закреплению дислокации, и для ее отрыва от примесной атмосферы необходимо значительное механическое напряжение. Такое положение вещей может приводить к коагуляции примесей на дислокации. В прозрачных кристаллах, например, это приводит к изменению оптических свойств, которое выражается в «декорировании» кристалла, т. е. изменении его прозрачности.

Атмосфера примесных атомов, образующихся, как было показано выше, вблизи краевых дислокаций, представляет собой «якорь», удерживающий дислокацию около определенного положения. Малые напряжения сдвига τ вызывают медлен-

ное движение дислокаций вместе с окружающей их атмосферой примесей. При достаточно больших напряжениях возможен отрыв дислокации от ее атмосферы и начинается быстрое движение дислокации. Это явление объясняет возникновение так называемого *зуба текучести*, наблюдаемого на диаграмме деформации при пластической деформации некоторых металлов и сплавов, содержащих малые концентрации $\sim 10^{-3}$ – 10^{-1} вес. % атомов внедрения, например углерода С в железе Fe, азота N в β — CuZn и других. На рис. 3.28 показано изменение зависимости напряжения (τ) деформации при нагружении образца. При первом нагружении (рис. 3.28, а) вначале происходит медленная упругая деформация, затем появляется зубец, за которым начинается пластическая деформация при меньшем внешнем напряжении, сопровождающаяся постепенным упрочнением материала. После разгрузки образца и немедленного его повторного нагружения (рис. 3.28, б) зуб текучести не появляется. Это связано с тем, что за короткое время дислокации не успевают «образить» атмосферами примесных атомов и легко движутся. Если после разгрузки провести *отжиг образца* (длительный прогрев при высокой температуре), то при приложении механической нагрузки зуб текучести появляется вновь (рис. 3.28, в).

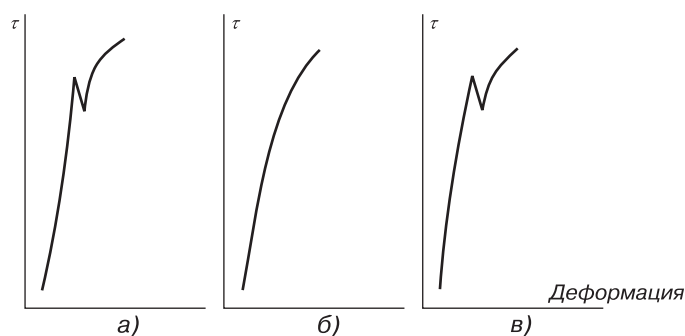


Рис. 3.28. Возникновение зуба текучести на диаграмме деформации: а) — появление зуба текучести при нагружении образца; б) — его отсутствие при повторном немедленном нагружении; в) — зуб текучести появляется вновь после длительного отжига образца [55]

С явлением движения дислокаций в твердом теле связаны такие технически важные процессы, как упрочнение и разупрочнение материала при пластической деформации и отжиге. При движении дислокации приложенное напряжение совершает работу, одна часть которой идет на увеличение энергии дислокации, другая рассеивается в виде тепла, и третья часть расходуется на образование в пластически деформированном теле структурных дефектов, увеличивая его внутреннюю энергию. Увеличение внутренней энергии связано с искажением решетки пластически деформированных кристаллов из-за значительного увеличения плотности дислокаций, их скопления на препятствиях, увеличения концентрации точечных дефектов, образующихся в «шлейфах» движущихся дислокаций, и т. д. Порча решетки при пластической деформации, называемая в технике «наклепом», проявляется в упрочнении пластически деформированного тела, т. е. в повышении его сопротивления дальнейшим пластическим сдвигам,

появлении хрупкости и т. д. Наклеп происходит в условиях *холодной деформации*, когда скорости самодиффузии и диффузии, а также снятие внутренних напряжений (*отдых*) малы.

Дислокации изменяют оптические свойства кристаллов, на чем основан метод наблюдения изолированных дислокаций в прозрачных материалах. Нарушение регулярности кристаллической решетки в ядре дислокации приводит к тому, что в местах выхода линий дислокаций на внешнюю поверхность твердого тела химическая устойчивость кристалла ослабляется и специальные реагенты способны разрушить окрестность оси дислокации, образуя видимые под микроскопом, а иногда даже невооруженным взглядом ямки (рис. 3.29). На этом основан метод избирательного травления, являющийся основным методом наблюдения отдельных дислокаций в массивных образцах непрозрачных материалов.



Рис. 3.29. Ямки травления, используемые для определения плотности дислокаций [52]

Возникновение системы «оборванных» связей в ядре дислокации выделяет линию дислокации в электрическом, магнитном и оптическом отношении. Дислокация может нести или захватывать электрический заряд и обладать намагниченностью, отличной от средней намагниченности кристалла. Наличие дислокаций повышает электросопротивление проводников и изменяет концентрацию свободных электронов в полупроводниках. Значительную роль играют дислокации в магнитных кристаллах, существенно влияя на различные релаксационные явления.

Дислокации косвенно влияют на свойства кристаллов, зависящие от характера распределения и перемещения в них точечных дефектов (примесей, вакансий, центров окраски и др.). Во-первых, при определенном характере движения дислокация испускает или поглощает вакансии (переползание дислокации), изменяя их общее количество в кристалле. Динамическое образование заряженных вакансий в ионных кристаллах и полупроводниках может сопровождаться свечением (люминесценцией) кристалла. Во-вторых, скорость диффузионного перемещения точечных дефектов вдоль оси дислокации, как правило, больше, чем скорость их диффузии через объем регулярного кристалла. Коэффициент линейной диффузии вдоль дислокации может на несколько порядков превышать коэффициент объемной диффузии. Поэтому дислокации играют роль «дренажных трубок», по которым точечные дефекты довольно легко могут перемещаться на большие расстояния в кристалле. На этом явлении основан метод декорирования дислокаций. Он позволяет искусственно создать атмосферу примесных атомов вокруг дислокаций и сделать их видимыми. На рис. 3.30, а показана сетка дислокаций, а на рис. 3.30, б — дислокационные петли в кристалле хлорида калия (KCl), выявленные методом декорирования частицами серебра. Вследствие взаимодействия дислокаций возникает вторичная квазипериодическая структура сетки. Недостатком метода декорирования является изменение состояния кристалла за счет внедрения примесей в его кристаллическую решетку.

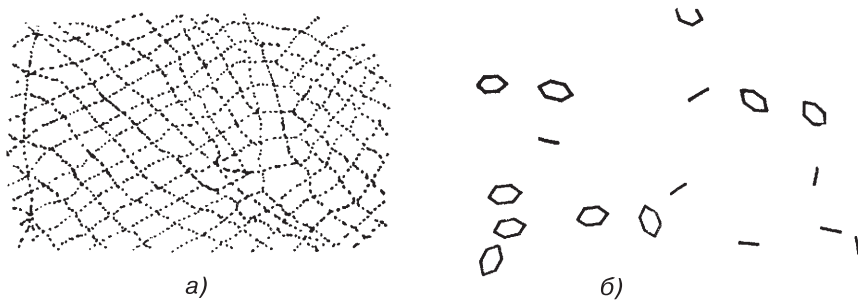


Рис. 3.30. Микроскопический снимок дислокаций, выявленных методом декорирования частицами серебра: а) — сетка дислокаций; б) — дислокационные петли в кристалле хлористого калия [55]

В совершенном кристалле ширина рентгеновской дифракционной линии мала. В реальном кристалле вследствие его искажения (искривление атомных плоскостей, образование блочной структуры и т. д.) ширина линии увеличивается. Это приводит к дифракционному контрасту, позволяющему обнаружить дислокации в кристалле, если их плотность невелика. На этом эффекте основывается метод *рентгеновской топографии*. На рис. 3.31 приведена *топограмма* почти идеального кристалла кремния, на которой хорошо заметны отдельные дислокации.



Рис. 3.31. Дислокации в почти совершенном кристалле кремния, наблюдаемые методом рентгеновской топографии [55]

Плотность дислокаций в данном случае приблизительно 100 см^{-2} . При большой плотности возникает дислокационный лес, не позволяющий различать отдельные дислокации.

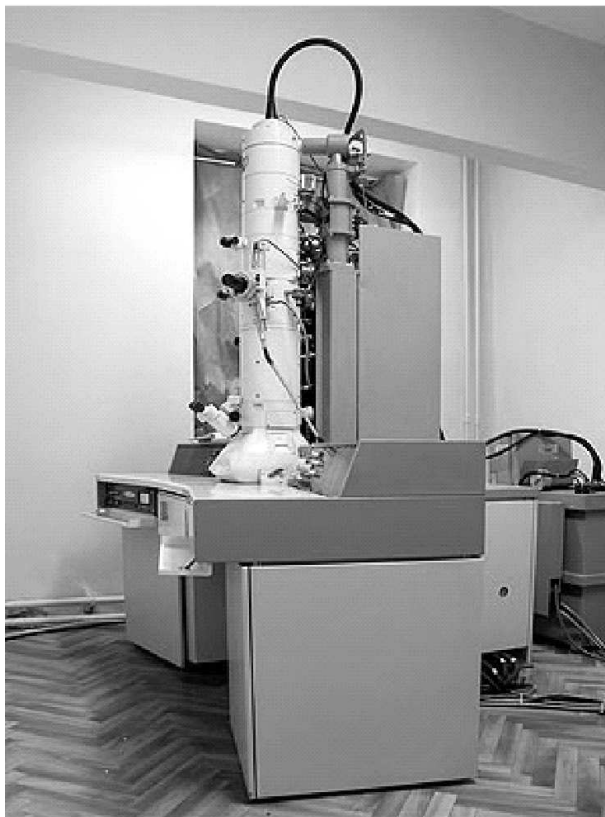
На явлении рассеяния электронов кристаллической решеткой твердого тела основан метод электронной микроскопии. Нарушения регулярной структуры кристалла в виде дислокаций в большинстве случаев достаточно хорошо выявляются на электронно-микроскопических изображениях. *Просвечивающий электронный микроскоп* (рис. 3.32) позволяет получить информацию о расположении и форме дефектов в объеме исследуемого образца, представляющего собой тонкую пленку [71]. Метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения при определенных условиях дает возможность обнаруживать и точечные дефекты.

Другой метод микроскопии — *растровая (сканирующая) электронная микроскопия* — основан на рассеянии электронов на потенциальном рельефе поверхности и приповерхностных областей твердого тела. Он позволяет получить изображение дефектов, расположенных как на поверхности исследуемого образ-

ца, представляющего собой тонкую пленку [71]. Метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения при определенных условиях дает возможность обнаруживать и точечные дефекты.

ца, так и на глубине в доли микрона под ней. Вид растрового электронного микроскопа представлен на рис. 3.33.

Рис. 3.32. Просвечивающий электронный микроскоп



3.4. Механизмы диффузии в твердых телах

При описании некоторых явлений, рассмотренных в предыдущих главах, мы предполагали, что любой данный атом «привязан» к определенному узлу решетки. В этих случаях считалось, что атом не совершает никаких перемещений, кроме тепловых колебаний относительно своего среднего положения. В действительности атомы обладают большей свободой передвижения и могут переходить из одного узла решетки в другой. Процесс направленного переноса частиц (атомов, ионов или молекул) в газах, жидкостях и твердых телах, происходящий за счет случайных смещений и связанный с тепловым движением этих частиц, называется *диффузией*. Элементарный акт диффузии состоит в скачке одиночных частиц или их небольших групп на расстояния порядка межатомного.

Хаотический обмен местами между атомами, находящимися на поверхности твердого тела и внутри него, протекает при обычных температурах слишком



Рис. 3.33. Сканирующий электронный микроскоп

медленно, чтобы можно было легко обнаружить последствия этого процесса. Однако при высоких температурах скорость диффузии такова, что, например, серебряное или хромовое покрытия «впитываются» в сталь в течение нескольких недель. Другим примером применения диффузии для получения слоистой структуры может служить кристаллический триод (транзистор). Требуемые слои примесей можно получить в течение нескольких минут за счет их диффузии при температуре, близкой к точке плавления германия. Однако при комнатной температуре строение такого кристаллического триода остается неизменным практически неограниченно долгое время [78].

Особое значение процессы диффузии имеют в тонкопленочных структурах, которые состоят из нескольких слоев материалов, различных по своей природе. Такие структуры являются основой практически всех микроэлектронных устройств. Если локальные изменения состава массивных материалов, происходящие вследствие взаимной диффузии в слоях толщиной несколько микрометров и более, слабо влияют на свойства этих материалов, то в тонкопленочных композициях такие процессы диффузии могут привести к коренному изменению состава и структуры отдельных слоев и, как следствие, к деградации параметров приборов и интегральных схем и даже выходу их из строя [52].

Движущей силой диффузии являются градиенты концентрации dC/dx и температуры dT/dx . Наиболее распространена *свободная диффузия* — диффузия, вызываемая градиентом концентрации. Она всегда направлена в область выравнивания концентрации. Различают два случая свободной диффузии — *ге-*

теродиффузия и самодиффузия. Гетеродиффузия — это диффузия чужеродных атомов при наличии градиента их концентрации, а самодиффузия — это случай диффузии в чистом веществе атомов этого же вещества под влиянием градиента изотопного состава. Искусственным путем такой градиент создают нанесением на поверхность образца слоя того же вещества, но обогащенного одним из изотопов. Этот градиент используется для экспериментального определения коэффициентов самодиффузии.

Кроме свободной, различают еще и *вынужденную диффузию*. Она возникает под действием направленных внешних сил. Этот вид диффузии, как правило, приводит не к выравниванию, а к увеличению градиента концентрации. В зависимости от природы внешних сил, различают следующие основные виды вынужденной диффузии: термо-, электро-, баро- и восходящую диффузию.

Термодиффузия происходит под действием градиента температуры dT/dx . Поток при этом направлен в сторону более низких температур, например диффузия носителей заряда от горячего спая к холодному в термоэлектрических преобразователях энергии.

Электродиффузия протекает под действием градиента электрического поля dE/dx . В этом процессе заряженные частицы диффундируют в сторону полюса противоположного знака, например диффузия в полупроводниках под влиянием внутренних электрических полей, электролитические процессы.

Бародиффузия идет под действием поля тяжести или давления dP/dx .

Восходящая диффузия возникает под действием градиента упругих напряжений $d\sigma/dx$. Поток атомов больших размеров при этом направлен в сторону, испытывающую напряжения растяжения, а поток атомов малых размеров — в сжатую область, например процесс образования примесных атмосфер вокруг дислокаций.

3.4.1. Диффузия в кристаллах

Некоторые общие кристаллографические особенности процесса диффузии вполне очевидны, если принять во внимание геометрию кристалла. Прежде всего, диффузия почти всегда осуществляется постепенно, причем длина элементарных «шагов» порядка одного межатомного расстояния, т. е. несколько ангстрем. Атомы движутся прыжками из одного положения в решетке в другое. В сумме эти элементарные прыжки обеспечивают перемещение атомов на большие расстояния.

Выясним, каков механизм отдельных атомных прыжков. Существует несколько возможных схем: движение вакансий, движение атомов внедрения или какой-либо способ взаимного обмена местами между атомами (рис. 3.34).

Задача сводится к тому, чтобы оценить относительный вклад каждого из этих механизмов в общий диффузионный процесс, происходящий в данной системе при определенной температуре.

Диффузия за счет *перемещения вакансий* происходит в тех случаях, когда вакансии решетки обмениваются местами с соседними атомами. Последовательность актов, за счет которых вакансия движется по решетке, показана на рис. 3.34, а. Этот процесс зависит от двух факторов: образования вакансий в решетке и их последовательного перемещения. Диффузия *атомов внедрения* также является

двухступенчатым процессом. Сначала атом, находившийся в узле решетки, перескакивает в междуузлие: из положения 1 в положение 2 (рис. 3.34, б), после чего происходят последовательные перескоки этого атома в ближайшие междуузлия 2–3–4–5–6 и т. д.

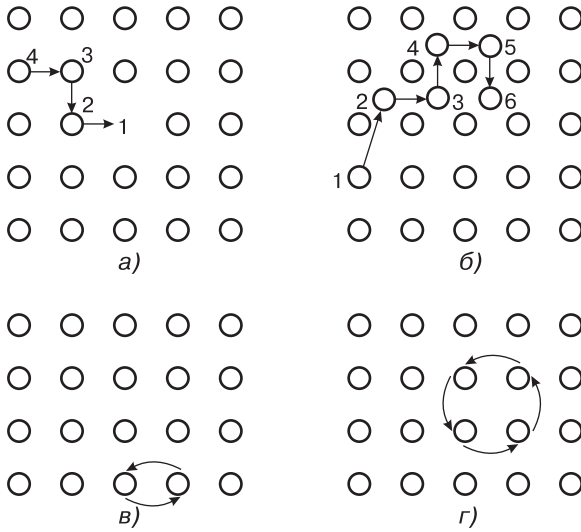


Рис. 3.34. Атомные перемещения, которые приводят к диффузии: а) — движение вакансий; б) — движение атомов внедрения; в) — обмен местами двух атомов; г) — кольцевой обмен местами четырех атомов [78]

Диффузия путем *обмена мест* может осуществляться несколькими различными способами. Так, возможен одновременный обмен местами двух, трех, четырех или большего числа атомов. На рис. 3.34, в и г показаны обмены местами между двумя и четырьмя атомами в кубической решетке соответственно.

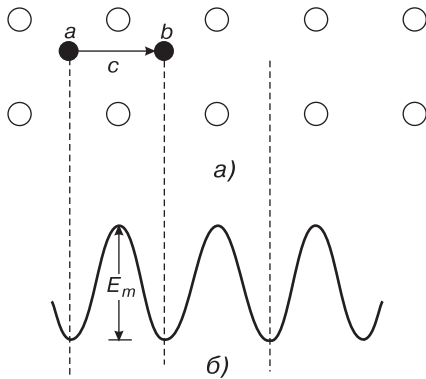


Рис. 3.35. Диффузия по междуузлиям: а) — схема диффузии; б) — потенциальная энергия кристалла в зависимости от расположения диффундирующего атома [78]

Скорость диффузии атомов небольшого размера по междуузлиям сплава определяется энергией, необходимой для передвижения атомов внедрения по кристаллической решетке. Элементарный акт диффузии в таких сплавах схематически показан на рис. 3.35, а. Поскольку в междуузлиях а и б атомы занимают положения равновесия, то эти положения соответствуют минимуму энергии. Кроме того, из условий симметрии следует, что максимум энергии достигается, когда атом из положения а смещается в точку с, находящуюся посередине между положениями равновесия. Зависимость потенциальной энергии атома от его положения показана на рис. 3.35, б.

Увеличение энергии кристалла E_m при переходе атома из положения а в среднее положение с вызвано главным образом

появлением упругих напряжений, возникающих при «протискивании» диффундирующего атома в узком пространстве между атомами решетки. Для многих сплавов величина E_m составляет около 1 эВ. Поскольку средняя тепловая энергия атома при умеренных температурах не превышает 0,1 эВ, то для преодоления энергетического барьера E_m необходима большая флуктуация энергии. Следовательно, частота прыжков атома из одного междоузлия в другое определяется частотой появления достаточно больших флуктуаций.

Основную часть времени энергия атома слишком мала для преодоления барьера. Однако иногда флуктуация повышает энергию атома до величины E_m , и тогда атом становится способным преодолеть барьер. Интервал, в течение которого атом обладает энергией, необходимой для преодоления барьера, пропорционален $\exp[-E_m/(k_B T)]$. Поэтому частота прыжков атома в ближайшее междоузлие решетки по порядку величины составляет $\nu \exp[-E_m/(k_B T)]$. Поскольку атом может перепрыгнуть в Z равноценных соседних мест, общая частота прыжков, совершаемых с исходной позиции, равна

$$f_m = Z\nu \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right). \quad (3.27)$$

Здесь ν — частота тепловых колебаний атома около положения равновесия, имеющая порядок 10^{13} Гц, Z — количество равноценных соседних узлов. При диффузии по междоузлиям в кристаллах со структурой ОЦК $Z = 4$, а в кристаллах со структурой ГЦК $Z = 12$. Поскольку величина f_m экспоненциально зависит от температуры, то частота прыжков быстро возрастает с ее увеличением. Например, при диффузии углерода по междоузлиям кристалла железа величина потенциального барьера E_m составляет около 0,9 эВ. Соответственно при комнатной температуре атом углерода совершает примерно один прыжок за 25 секунд, а при температуре плавления железа (1545 °С) — до $2 \cdot 10^{11}$ прыжков в 1 секунду.

Диффузия за счет движения вакансий

Теоретические расчеты энергии, необходимой для перемещения атомов с помощью одного из перечисленных выше механизмов, показывают, что в чистых металлах и сплавах со структурой твердых растворов замещения должна преобладать диффузия за счет движения вакансий.

Рассмотрим последовательные этапы этого процесса (рис. 3.36).

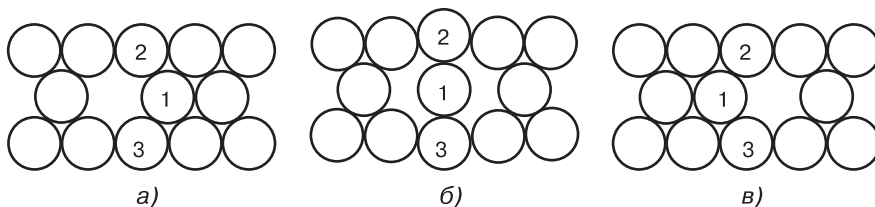


Рис. 3.36. Затрудненное движение вакансий в плотноупакованной двумерной структуре

Атом 1 в конфигурации, показанной на рис. 3.36, а, может поменяться местами с соседней вакансией в плотноупакованной плоской структуре и перейти

в положение, показанное на рис. 3.36, в. Оба расположения атомов (рис. 3.36, а и в) геометрически равноценны, а следовательно, эквивалентны и энергетически. При переходе от конфигурации а к конфигурации в атом 1 должен «протиснуться» между атомами 2 и 3, находящимися в этой же плоскости. В промежуточном положении (рис. 3.36, б) атомы 2 и 3 смещаются из своих нормальных положений, и в этом месте решетка будет обладать значительной упругой энергией. Следовательно, промежуточное положение б соответствует более высокому уровню энергии, чем а и в.

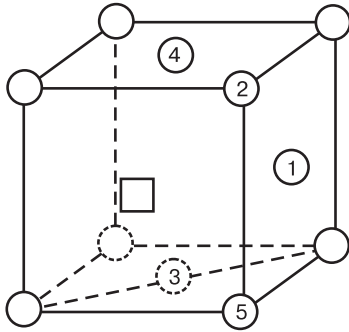


Рис. 3.37. При обмене места между вакансией, находящейся на передней грани, и атомом 1 в ГЦК-структуре четыре других атома (2, 3, 4, 5) непосредственно взаимодействуют с диффундирующим атомом, когда он находится в среднем положении [78]

Такому обмену препятствуют также атомы, которые находятся в соседних атомных плоскостях — выше и ниже плоскости атомов, показанной на рис. 3.36. Особенно сильно здесь сказывается влияние двух других атомов, расположенных непосредственно над местом перехода (один из этих атомов находится в верхней соседней плоскости, а другой — в нижней). Эти атомы также мешают переходу рассматриваемого атома 1 из положения а в положение в. Например, расположение атомов вокруг вакансии в ГЦК-решетке (рис. 3.37) таково, что для обмена вакансии (она отмечена квадратом) с атомом 1 необходимо, чтобы диффундирующий атом «протиснулся» между атомами 2, 3, 4 и 5. Во время этого продвижения диффундирующий атом «давит» на указанные соседние атомы. График зависимости потенциальной энергии от смещения атома показан на рис. 3.38, причем высота барьера обозначена по-прежнему символом E_m .

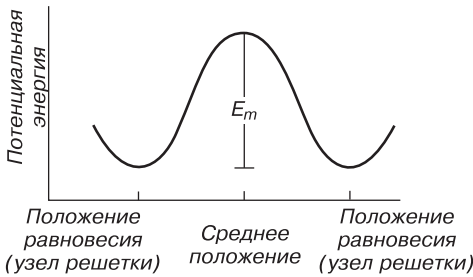


Рис. 3.38. Зависимость потенциальной энергии диффундирующего атома от его расположения

При частоте теплового движения ν атом ν раз в секунду «ударяется» в барьер. Относительная доля времени, в течение которого атом обладает энергией, достаточной для преодоления этого барьера, равна $\exp[-E_m/(k_B T)]$. Однако здесь необходимо учесть дополнительный фактор, состоящий в том, что ближайшая к атому вакансия существует в данном узле решетки тоже лишь малую долю времени. Эта доля определяется второй экспонентой $\exp[-E_V/(k_B T)]$, где E_V — энергия образования вакансии. Частота прыжков атома f пропорциональна произведению этих факторов и по порядку величины равна

$$f = Z\nu \exp[-E_m/(k_B T)] \exp[-E_V/(k_B T)]. \tag{3.28}$$

Частота прыжков атома f сильно зависит от температуры. Для таких металлов, как медь, серебро, железо и т. п., обе энергии равны примерно 1 эВ. Поэтому

для таких металлов частота прыжков при самодиффузии атомов или диффузии путем замещения гораздо меньше частоты прыжков при диффузии внедренных по междоузлиям примесей. Например, если внедренный в решетку железа атом углерода совершает при комнатной температуре примерно один прыжок за 25 секунд, то атом цинка, заместивший атом меди в ее решетке, также при комнатной температуре совершит только один прыжок в течение тысячи лет.

Перемещение атомов на большие расстояния

Для решения задачи о перемещении атомов на большие расстояния рассмотрим статистику сложения последовательных прыжков. Рассчитаем смещение атома после того, как он совершил определенное число прыжков. Будем считать, что все прыжки одинаковы по длине и равны межатомному расстоянию, они происходят в решетке с высокой степенью симметрии. Предполагается, что движение атома в различных возможных кристаллографических направлениях совершенно хаотично. Если это так, то нельзя заранее предсказать, по какой траектории будет двигаться отдельный атом после определенного количества прыжков. С достаточной точностью можно определить лишь смещение, усредненное по многим диффундирующим атомам.

Проще всего выполнить такой расчет для случая движения атомов только в одном направлении (вдоль одной прямой). Предположим, что в начальный момент атом находится в точке 0. Далее атом совершает последовательные прыжки длиной d каждый.

Направление каждого прыжка хаотично и не зависит от предыдущих прыжков. Результирующее расстояние X , которое пройдет атом после n прыжков, равно алгебраической сумме всех отдельных прыжков, т. е.

$$X = d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 + \dots + d_n, \quad (3.29)$$

где d_1 — длина первого прыжка, d_2 — второго и т. д.

Очевидно, что расстояние X соответствует произведению длины прыжка d на некоторый множитель n , причем это расстояние может быть положительным, отрицательным или равным нулю. На самом деле средняя величина X после множества атомных прыжков в точности равна нулю, хотя диапазон изменения X лежит в пределах от $+nd$ до $-nd$. Равенство этой величины нулю говорит лишь о том, что положительное направление прыжков не имеет никаких преимуществ перед отрицательными. Однако существуют другие виды средних значений, которые не будут равны нулю. К их числу относится, например, среднеквадратичное значение, которое служит мерой общего (неалгебраического) расстояния, пройденного атомом от начального положения.

Можно рассчитать среднее значение \bar{X}^2 (т. е. среднее из значений X^2 для многих атомов, каждый из которых совершил n прыжков). Для X^2 можно написать следующее выражение:

$$\begin{aligned} \bar{X}^2 &= (d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_n) (d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_n) = \\ &= d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2 + 2d_1d_2 + 2d_1d_3 + \dots + 2d_1d_n + \\ &\quad + 2d_2d_3 + \dots + 2d_{n-1}d_n. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Среднее значение X^2 есть сумма средних величин отдельных слагаемых. Ясно,

что каждый квадратичный член равен d^2 , т. к. $|d_1| = |d_2| = \dots = |d_n| = d$. Сумма произведений вида $2d_1d_2, \dots, 2d_{n-1}d_n$ после усреднения движений множества атомов равна нулю, поскольку любая величина d_1, d_2, \dots, d_n с равной вероятностью может быть как положительной, так и отрицательной. Следовательно,

$$\bar{X}^2 = d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2. \quad (3.31)$$

Соотношение (3.31) можно переписать в виде:

$$\sqrt{\bar{X}^2} = \sqrt{nd^2}. \quad (3.32)$$

Качественная оценка величины X приводит к выводу, что для того, чтобы она имела заметную величину, необходимо большое количество прыжков. Количество прыжков можно выразить как произведение частоты прыжков f и времени t , необходимого для совершения n атомных прыжков, т. е. $n = ft$. Тогда выражение (3.32) преобразуется к виду

$$\sqrt{\bar{X}^2} = \sqrt{ftd^2}. \quad (3.33)$$

Параметр fd^2 в формуле (3.33) зависит от свойств материала и от температуры и называется *коэффициентом диффузии*. Обычно *одномерный коэффициент диффузии* D определяется как

$$D = \frac{fd^2}{2}. \quad (3.34)$$

Подстановка (3.34) в уравнение (3.33) дает

$$\sqrt{\bar{X}^2} = \sqrt{2Dt}. \quad (3.35)$$

Видно, что среднеквадратичное расстояние, проходимое диффундирующим атомом, изменяется пропорционально корню квадратному от времени.

В трехмерном кристалле атомы могут совершать прыжки по все трем направлениям. В этом случае можно провести аналогичные рассуждения для расчета среднеквадратичного радиального смещения $\sqrt{\bar{R}^2} = \sqrt{\bar{X}^2 + \bar{Y}^2 + \bar{Z}^2}$ в любом направлении от начальной точки. В итоге получим:

$$\sqrt{\bar{R}^2} = \sqrt{fd^2t}, \quad (3.36)$$

где f — частота, с которой атом изменяет свое положение в решетке. В случае кубической симметрии $\bar{X}^2 = \bar{Y}^2 = \bar{Z}^2$. Поэтому смещение \bar{X}^2 равно:

$$\sqrt{\bar{X}^2} = \sqrt{\frac{\bar{R}^2}{3}} = \sqrt{\frac{d^2ft}{3}}. \quad (3.37)$$

Тогда аналогично (3.34) *трехмерный коэффициент диффузии* определяется как

$$D = \frac{fd^2}{6}. \quad (3.38)$$

Частота прыжков f в этом уравнении не совпадает с частотой в уравнении (3.34).

Оба уравнения, (3.37) и (3.38), в равной степени применимы для описания диффузии в случаях, которые будут рассмотрены ниже.

Значения коэффициента диффузии D при данной температуре для различных твердых тел изменяются в широких пределах. Эти изменения лишь в слабой степени связаны с изменениями длины скачка d , а почти целиком обусловлены

сильными различиями в значениях частот f . Для обычных металлов, а также для Ge и Si коэффициент диффузии D при комнатной температуре может принимать широкий диапазон значений — от 10^{-20} до 10^{-50} м²/с.

Чтобы установить зависимость коэффициента диффузии D от температуры, можно использовать выражение (3.28) для частоты f , полученное выше. Тогда для кубических кристаллов получим

$$D = Z \frac{d^2 \nu}{6} \exp \left(-\frac{E_V + E_m}{k_B T} \right). \quad (3.39)$$

Все параметры, стоящие перед экспоненциальным членом, объединяют в коэффициент D_0 , а суммарную энергию $E_V + E_m$ обозначают Q . Тогда уравнение (3.39) принимает вид

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{k_B T} \right). \quad (3.40)$$

Величина D_0 часто называется *частотным фактором*, а Q принято называть *энергией активации* процесса диффузии.

Из уравнения (3.40) следует, что коэффициент диффузии D экспоненциально зависит от температуры (если действует только единственный механизм диффузии). Многочисленными экспериментами установлено, что такая температурная зависимость действительно имеет место для большинства твердых веществ. Кроме того, из уравнения (3.40) вытекает, что коэффициент D_0 должен быть постоянной величиной, не зависящей от температуры. По порядку величины D_0 составляет от 10^{-5} до 10^{-7} м²/с. Как показывают экспериментальные данные, D_0 почти не зависит от температуры. Однако экспериментальные значения D_0 для многих металлов и полупроводников, а также для их сплавов несколько превышают 10^{-5} м²/с.

Для ряда материалов, представляющих практический интерес, энергия активации составляет от 1 до 4 эВ на атом. Примерно половина величины Q соответствует энергии образования вакансии E_V , а другая половина — энергии, соответствующей высоте потенциального барьера E_m . Экспериментальные значения D_0 и Q для некоторых материалов приведены в табл. 3.1 [78].

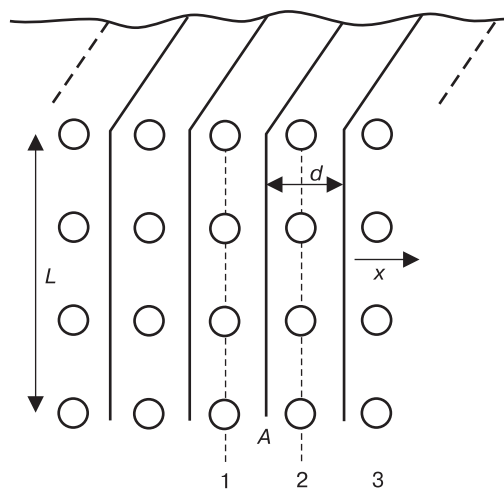
3.4.2. Законы Фика

Проведем оценку скорости диффузии множества атомов через определенную плоскость решетки. В качестве модели такого движения рассмотрим движение атомов в простой кубической решетке (рис. 3.39) [78]. Выделим две соседние атомные плоскости, например 1 и 2. Мысленно разделим кристалл на тонкие слои с поперечным сечением L^2 и толщиной d . Пусть некоторое количество атомов в каждой плоскости приходится на долю примеси, например N_1 в плоскости 1 и N_2 в плоскости 2 (такой примесью может быть мышьяк в германии). В процессе диффузии атомы движутся через плоскость A в обоих направлениях. В зависимости от определенных условий результирующий поток атомов направлен либо в одну, либо в другую сторону. Этот результирующий поток и требуется рассчитать.

Таблица 3.1. Значения диффузионных констант для некоторых чистых материалов и сплавов

Материал	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$Q, \text{эВ}$
Ge в Ge	$7,8 \cdot 10^{-4}$	3,0
As в Ge	$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,5
Sb в Ge	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,5
P в Ge	$2,0 \cdot 10^{-4}$	2,5
Zn в Ge	$4,0 \cdot 10^{-5}$	2,5
In в Ge	$6,0 \cdot 10^{-6}$	2,5
Ga в Ge	$5,0 \cdot 10^{-6}$	2,5
B в Ge	$4,0 \cdot 10^{-4}$	4,5
Li в Ge	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,5
Li в Si	$2,3 \cdot 10^{-7}$	0,65
Cu в Al	$2,3 \cdot 10^{-4}$	1,45
Th в W	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,4
Fe в Fe (ОЦК)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	3,0
C в Fe (ОЦК)	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,9
Cu в Cu	$2,0 \cdot 10^{-5}$	2,05
Zn в Cu	$3,4 \cdot 10^{-5}$	1,98
Cu в латунь с 30 % Zn	$3,4 \cdot 10^{-5}$	1,82
Zn в латунь с 30 % Zn	$7,3 \cdot 10^{-5}$	1,77
Ta в Ta	$2,0 \cdot 10^{-4}$	4,78
Nb в Nb	$1,3 \cdot 10^{-4}$	4,13
Fe в Nb	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,38
Co в Nb	$0,7 \cdot 10^{-4}$	3,06
U в U	$1,8 \cdot 10^{-7}$	1,20

Рис. 3.39. Геометрическая схема диффузии в объеме простого кубического кристалла



Введем несколько допущений, а также две новые переменные C_1 и C_2 — объемные концентрации атомов примесей в плоскостях 1 и 2. Тогда $C_1 = N_1/(L^2d)$ и $C_2 = N_2/(L^2d)$, где L^2d — объем выделенного атомного слоя. Каждый атом примеси совершает в среднем один прыжок за $1/f$ секунд. Допустим, что атомы могут с одинаковой вероятностью совершать прыжки либо вправо, либо влево. После одного прыжка атом, находившийся прежде в плоскости 2, перейдет либо в плоскость 1, либо в плоскость 3. Если каждый атом примеси совершит только один прыжок, то половина атомов из числа N_1 , находившихся в плоскости 1, переместится в одном направлении. Следовательно, за период времени $1/f$ плоскость A слева направо пересечет $1/2N_1$ атомов. Аналогично за тот же период времени $1/2N_2$ атомов пройдет через плоскость справа налево. Результирующее количество атомов примеси dN/dt , проходящих за 1 секунду через плоскость A , точно равно разности между этими двумя потоками:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{f}{2}(N_2 - N_1) = -\frac{f}{2}L^2d(C_2 - C_1), \quad (3.41)$$

где dN обозначает результирующее количество атомов, движущихся в направлении слева направо, а $C_1 > C_2$. Концентрации C_1 и C_2 можно связать друг с другом через градиент концентрации dC/dx . Тогда $C_2 - C_1 = dC/dxd$, следовательно, $dN/dt = -f/2L^2d^2dC/dx$ или $(1/L^2)(dN/dt) = -(d^2/2)(dC/dx)$. Опять примем $fd^2/2 = D$, тогда

$$\frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = -D \frac{dC}{dx}. \quad (3.42)$$

Левая часть уравнения (3.42) представляет собой результирующее количество атомов, проходящих в секунду через единицу поперечного сечения плоскости A . Эта величина называется *плотностью потока диффундирующих атомов*. Постоянная D выражается точно таким же соотношением, как и при анализе одномерного движения атомов (уравнение (3.38)).

Учтем теперь то, что диффундирующие атомы могут двигаться в трех направлениях. Рассмотрим простую кубическую структуру. Каждый атом может поменяться местами с любым из своих шести ближайших соседей (рис. 3.40), но только один из шести прыжков переведет атом из плоскости 2 в плоскость 1.

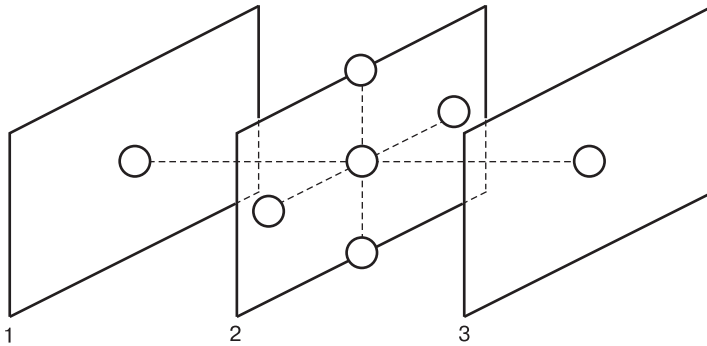


Рис. 3.40. Геометрическая схема обмена мест с шестью ближайшими соседями в простой кубической решетке

Следовательно, уравнение (3.42) преобразуется к виду:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{f}{6}L^2d^2(C_2 - C_1) \quad (3.43)$$

и

$$\frac{1}{L^2} \frac{dN}{dt} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (3.44)$$

где $D = d^2f/6$.

Обозначим плотность потока диффундирующих атомов $(1/L^2)(dN/dt) = J$, тогда уравнение (3.44) можно представить в виде

$$J_x = -D \frac{dC}{dx} \text{ или, для трехмерного случая, } J = -D \text{ grad } C. \quad (3.45)$$

Выражение (3.45) широко известно как *первый закон Фика* для диффузии в изотропной среде. В общем случае диффузия анизотропна, поэтому коэффициент диффузии D зависит от направления и представляет собой тензор второго ранга.

Второй закон Фика учитывает то, что поток атомов в процессе диффузии может меняться, т. е. принимает во внимание нестационарность потока. При этом скорость накопления диффундирующего вещества в данном объеме является разностью между входящим и выходящим потоками за единичное время. Для двух параллельных плоскостей, площадь каждой из которых равна единице, а расстояние между ними dx , поток через первую плоскость будет соответствовать выражению (3.45), а через вторую —

$$J + \frac{dJ}{dx} = -D \frac{dC}{dx} - \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right). \quad (3.46)$$

Разность этих двух потоков составляет:

$$\frac{dJ}{dx} = -\frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right). \quad (3.47)$$

При условии независящего от концентрации коэффициента диффузии получим *второй закон Фика* для одномерной диффузии в дифференциальной форме:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}. \quad (3.48)$$

Концентрация C здесь зависит от времени t и от глубины диффузии x .

Для диффузии в трех измерениях второй закон Фика принимает вид

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{d^2C}{dy^2} + \frac{d^2C}{dz^2} \right). \quad (3.49)$$

Большинство экспериментальных методов измерения коэффициента диффузии D основано на создании условий, близких к макроскопическому одномерному перемещению атомов. Расчет коэффициента диффузии D по экспериментальным данным проводится с помощью закона Фика или одной из его модификаций. Типичный эксперимент состоит в нанесении слоя радиоактивных атомов (путем выпаривания раствора или гальваническим покрытием) на чистую плоскую поверхность твердого тела, для которого требуется определить коэффициент диффузии. Затем твердое тело нагревается до температуры, при которой нужно

определить коэффициент диффузии D , и выдерживается в этих условиях в течение времени t , достаточно длительного для диффузии радиоактивных атомов на заметную глубину (чтобы среднеквадратичное значение X было, например, порядка 0,5 мм). Потом измеряется концентрация радиоактивных атомов на различном расстоянии вглубь от поверхности твердого тела. Эти измерения основаны на определении радиоактивности тонких слоев твердого тела, которые шлифуются с помощью какого-нибудь механического приспособления.

Таблица 3.2. Диффузионные характеристики для металлических систем

Растворенное вещество	Растворитель	D_0 ($\text{м}^2/\text{с}$)	Q (кДж/моль)
Углерод	ГЦК-железо	$20 \cdot 10^{-6}$	142
Углерод	ОЦК-железо	$220 \cdot 10^{-6}$	122
Железо	ГЦК-железо	$22 \cdot 10^{-6}$	268
Железо	ОЦК-железо	$200 \cdot 10^{-6}$	240
Никель	ГЦК-железо	$77 \cdot 10^{-6}$	280
Магний	ГЦК-железо	$35 \cdot 10^{-6}$	282
Цинк	Медь	$34 \cdot 10^{-6}$	191
Медь	Алюминий	$15 \cdot 10^{-6}$	126
Медь	Медь	$20 \cdot 10^{-6}$	197
Серебро	Серебро	$40 \cdot 10^{-6}$	184
Углерод	Гексагональный титан	$511 \cdot 10^{-6}$	182

А получается, что выше приведены данные о типах кристаллических решеток, коэффициентах диффузии и энергиях активации диффузии для некоторых металлов (табл. 3.2) и неметаллов (табл. 3.3) [98], а на рис. 3.41 показаны полученные экспериментально температурные зависимости коэффициентов диффузии некоторых неметаллических систем.

Таблица 3.3. Диффузионные характеристики для неметаллических систем

Растворенное вещество	Растворитель	D_0 ($\text{м}^2/\text{с}$)	Q (кДж/моль)
Al	Al_2O_3	$2,8 \cdot 10^{-3}$	477
O	Al_2O_3	0,19	636
Mg	MgO	$24,9 \cdot 10^{-6}$	330
O	MgO	$4,3 \cdot 10^{-9}$	344
Ni	MgO	$1,8 \cdot 10^{-9}$	202
Si	Si	0,18	460
Ge	Ge	$1,08 \cdot 10^{-3}$	291
B	Ge	$1,1 \cdot 10^3$	439

3.5. Твердые электролиты

Понятие «твердый электролит» охватывает разнообразные классы твердых веществ, обладающих общим свойством, которое состоит в определяющей роли движения ионов в процессах прохождения электрического тока [26]. Данный раздел неслучайно оказался в главе «дефекты и диффузия в твердых телах». Дело в том, что перенос заряда в твердых электролитах осуществляется непосредственно ионами, которые принимают участие в образовании дефектов в

структуре материала за счет тепловых флуктуаций или при наложении внешнего электрического поля. В связи с этим анализ структуры и динамики твердых электролитов неразрывно связан с представлениями о реальных несовершенствах в кристаллах.

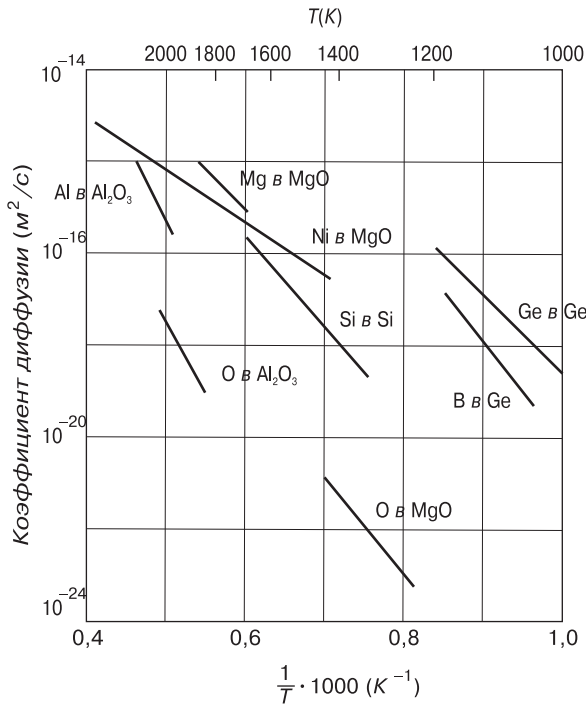


Рис. 3.41. Температурные зависимости коэффициентов диффузии для некоторых неметаллических систем [98]

Твердые электролиты — это твердые тела, электропроводность которых частично или полностью обязана своим существованием процессам переноса ионов. Проводимость твердых ионных проводников измеряется в очень широких пределах. В зависимости от того, осуществляется проводимость за счет ионов или электронов, различают полупроводниковые материалы и материалы, наиболее эффективные в электрохимических процессах. Электронная составляющая общей проводимости определяется как температурой, так и величиной тока. В некоторых электролитах ионная составляющая может исчезнуть при низких температурах, а электронная — при высоких.

Ковалентные кристаллы, как правило, не являются твердыми электролитами. Вещества с ковалентными связями образуют стабильные структуры, составляющие частицы которых не подвергаются миграции под действием электрического поля. Однако характер структуры этих кристаллов может быть таким, что внутри него способны диффундировать посторонние атомы. Так, кварц SiO_2 часто содержит внедренные примесные атомы с повышенными коэффициентами диффузии.

Самую большую группу кристаллических твердых электролитов составляют ионные кристаллы. В зависимости от области температур они могут обладать либо чисто ионной, либо частично полупроводниковой проводимостью.

Электрохимические свойства молекулярных кристаллов обусловлены диффузией как собственных частиц, так и посторонних примесных ионов. Например, обычный лед имеет довольно рыхлую гексагональную кристаллическую структуру, в которой каждый атом кислорода находится в тетраэдрическом окружении соседних атомов кислорода. В этой структуре может диффундировать большое число посторонних молекул или ионов.

Аморфные соединения по многочисленности и важности не уступают кристаллическим электролитам, однако они обычно трудно поддаются классификации по типу проводимости. В особую группу аморфных твердых электролитов выделяют также ионообменные смолы, которые являются нерастворимыми высокомолекулярными полимерными электролитами.

Задачи

- 3.1. Вычислить равновесную концентрацию
а) дефектов по Шоттки и б) дефектов по Френкелю в кристалле.
- 3.2. Вывести законы Фика для диффузии внедренных атомов в разбавленных твердых растворах.
- 3.3. Как влияют на диффузию: а) структура кристалла, б) температура, в) действующее на кристалл касательное напряжение?
- 3.4. Миграцию малых пор можно изучать непосредственно с помощью метода электронной микроскопии. Считая, что скорость миграции определяется поверхностной диффузией, показать, что беспорядочная миграция сферической поры должна происходить с коэффициентом диффузии, обратно пропорциональным четвертой степени радиуса поры. Как зависит скорость миграции от радиуса поры?

ГЛАВА 4

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Современная наука и техника постоянно предъявляют высокие требования к механическим свойствам твердых тел. Например, широкое использование металлов связано с тем, что они обладают целым комплексом механических свойств: высокая прочность, твердость и упругость и в то же время хорошая пластичность и вязкость.

Если рассматривать твердые тела в отсутствие действия на них внешних сил, то в этом случае взаимное расположение различных частей тела должно отвечать состоянию механического равновесия.

Под действием внешней растягивающей нагрузки расстояние между атомами увеличивается и равновесное расположение их в твердом теле нарушается. Это приводит к нарушению равенства сил притяжения и отталкивания и возникновению внутренних сил, стремящихся вернуть атомы в первоначальное положение. Величину этих сил, отнесенную к единице площади поперечного сечения кристалла, называют *напряжением*.

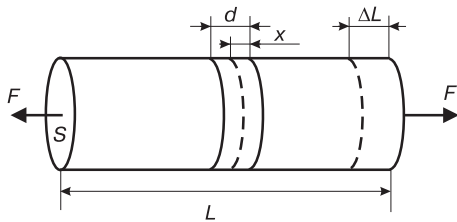


Рис. 4.1. К выводу закона Гука [74]

Механические свойства материала отражают его реакцию на внешнее воздействие, в частности на механическую деформацию, которая может выражаться в сжатии, растяжении, изгибе, кручении. Деформацией называется изменение объема или формы твердого тела без изменения его массы под действием внешних сил. Таким образом, механические свойства материала определяются силами связи, действующими между атомами или молекулами, составляющими твердое тело.

Пусть f — сила, которая возникает при растяжении тела между двумя частицами в нем. Рассмотрим стержень с поперечным сечением S и длиной L (рис. 4.1), к которому приложена растягивающая сила F . Эта сила изменяет расстояние между соседними атомными слоями на x и вызывает удлинение стержня на ΔL . По третьему закону Ньютона эта сила уравнивается внутренней силой F_{en} :

$$F_{en} = fN = N\beta x, \quad (4.1)$$

где N — число частиц, находящихся в слое площадью S , а β — константа жесткости связи этих частиц. При этом в растянутом стержне возникает *механическое*

напряжение:

$$\sigma = \frac{F_{en}}{S} = \frac{N}{S}\beta x = Cx, \quad (4.2)$$

где $C = N\beta/S$.

Умножим и разделим правую часть выражения (4.2) на расстояние между атомными слоями d :

$$\sigma = Cd\frac{x}{d} = B\varepsilon, \quad (4.3)$$

где $B = Cd = \frac{N}{S}\beta d$ — величина, называемая модулем упругости или *модулем Юнга*, а $\varepsilon = (x/d)$ — относительное изменение расстояния между атомными плоскостями в направлении действия внешней силы F . Умножим числитель и знаменатель в выражении для ε на число атомных слоев (N_{ca}), располагающихся по всей длине стержня L :

$$\varepsilon = \frac{xN_{ca}}{dN_{ca}} = \frac{\Delta L}{L}. \quad (4.4)$$

Следовательно, ε представляет собой *относительное удлинение* образца, вызванное действием внешней силы.

Из формулы (4.3) видно, что до тех пор, пока выполняется *гармоническое приближение*, т. е. пока силы, возникающие при смещении частиц друг относительно друга вследствие деформации тела, остаются линейными функциями смещения, напряжения σ будут пропорциональны относительной деформации:

$$\sigma = B\varepsilon. \quad (4.5)$$

Формула (4.5) представляет собой *закон Гука*.

Установим, какой физический смысл имеет модуль Юнга B . Положим $\varepsilon = 1$, тогда $\sigma = B$. Следовательно, модуль упругости численно равен напряжению, которое способно было бы вызвать растяжение образца на $\Delta L = L$, если бы при этом закон Гука не нарушался и образец не разрушался. Ни один реальный материал, кроме резины, не способен выдержать таких деформаций.

Для характеристики зависимости между механическими напряжениями σ , которые возникают в твердом теле при приложении к нему внешней силы, и деформациями ε используют диаграммы деформаций. Рассмотрим такую диаграмму в общем виде для одноосного растяжения цилиндрического образца (рис. 4.2).

Для малых относительных деформаций ε имеет место линейная зависимость $\sigma(\varepsilon)$. Это означает, что на участке OA деформация обратима, т. е. после снятия нагрузки форма и размеры образца восстанавливаются. При этом нагрузка должна прикладываться и сниматься достаточно быстро, иначе деформация становится необратимой. Явление развития деформации при длительном приложении внешней силы называется *ползучестью* материала. Прямолинейный участок OA

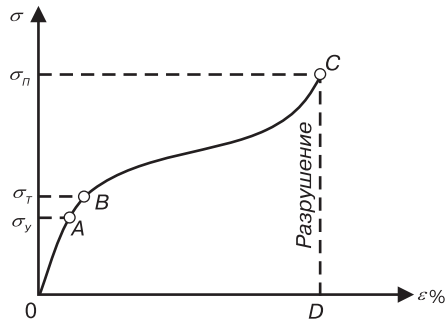


Рис. 4.2. Диаграмма деформации

соответствует *упругой деформации* твердого тела. Для основной массы материалов относительная упругая деформация не превышает долей процента. Точка A на диаграмме отделяет ее линейную часть от нелинейной, а ее ордината σ_y носит название предела упругости. За пределом области OA начинается *пластическая деформация*.

Значение σ_T соответствует *пределу текучести* и представляет собой минимальное напряжение, при котором деформация продолжает возрастать без увеличения нагрузки, т. е. такое напряжение, при котором после прекращения действия внешней деформирующей силы наблюдается остаточная деформация. Кривая BC отвечает области *пластической деформации*. При низких температурах величина остаточной деформации не зависит от времени приложения нагрузки. Деформацию, не зависящую от времени приложения нагрузки и сохраняющуюся после ее снятия, называют пластической деформацией. При достижении величины приложенного напряжения значения σ_{II} , соответствующего точке C диаграммы, наступает разрушение тела.

Закон Гука (4.5) называют *элементарным*, и справедлив он только для изотропных твердых тел. Однако в общем случае деформация может возникать и в направлениях, отличных от направления приложения силы. Например, при одноосном растяжении происходит сжатие в перпендикулярном направлении (рис. 4.3). Поперечная деформация при упругом растяжении или сжатии характеризуется *коэффициентом Пуассона* μ . Он равен отношению относительного изменения размера тела в поперечном направлении к относительному изменению его размера в продольном направлении. Для большинства твердых тел значение коэффициента Пуассона находится в пределах $0,25 \div 0,35$.

В соответствии со сказанным и с обозначениями на рис. 4.3 рассчитать значение коэффициента Пуассона можно по формуле

$$\mu = \frac{(r_0 - r_1)/r_0}{(l_0 - l_1)/l_0} = -\frac{dr/r_0}{dl/l_0}, \quad (4.6)$$

где r_0 и l_0 — соответственно радиус и длина цилиндрического образца до деформации растяжения,

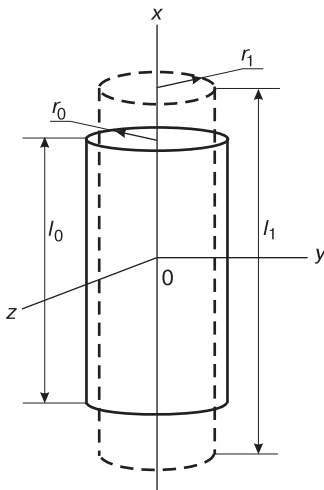


Рис. 4.3. Изменение размеров при одноосном растяжении цилиндрического образца [74]

а r_1 и l_1 — после.

4.1. Тензоры напряжений и деформаций

Реальные твердые тела часто анизотропны, поэтому их механические свойства зависят от направления приложения силы. Такие свойства называются тензорными. В этом случае закон Гука (4.5) уже недостаточен, и необходимо применять обобщенный закон Гука, который устанавливает линейную зависимость между компонентами тензора напряжений и тензора деформаций. Нашей задачей будет ввести понятия тензоров напряжений и деформаций и записать обобщенный закон Гука [57, 63].

Механическое напряжение есть мера внутренних сил, возникающих в деформированном под действием внешних сил теле.

Введем понятие *вектора механических напряжений* $\vec{\sigma}$. По модулю он равен отношению силы dF , действующей на элементарную площадку dS , окружающую некоторую произвольно выбранную внутри твердого тела точку M , через которую проведено сечение S , к величине этой площадки (рис. 4.4). Выделим $\vec{\sigma}_n$ — нормальную и $\vec{\sigma}_\tau$ — тангенциальную (касательную) составляющие вектора напряжения:

$$\sigma^2 = \sigma_n^2 + \sigma_\tau^2.$$

Различают *истинные* и *условные напряжения*. Истинные напряжения представляют собой отношение силы, приложенной к образцу, к фактическому значению площади сечения. Если такие силы способны вызвать деформацию, достаточную для изменения площади сечения, то будет меняться истинное напряжение (рис. 4.5).

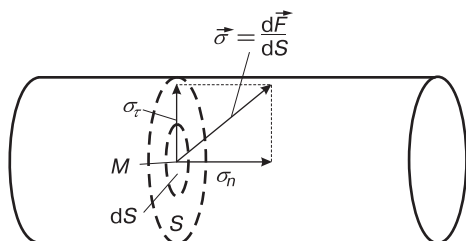


Рис. 4.4. К выводу тензора напряжений

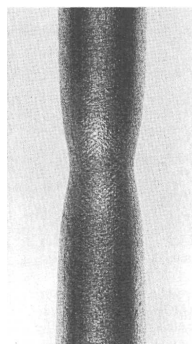


Рис. 4.5. Образование «шейки» при растяжении цилиндрического образца [98]

Условное напряжение — это отношение действующей силы к первоначальной площади сечения во всем интервале деформаций, вплоть до разрушения. Иначе говоря, если в выведенном из состояния равновесия твердом теле выделить элемент объема, то на его поверхность со стороны окружающих его частей тела будут действовать силы, пропорциональные площади поверхности этого элемента объема.

Будем считать, что кристалл представляет собой однородную, непрерывную, сплошную среду (континуум). Такое представление в физике твердого тела носит название *континуальной модели*. Рассмотрим случай, когда напряжения во всем теле однородны и все части тела находятся в состоянии статического равновесия. Выделим в таком теле единичный куб (рис. 4.6) с ребрами, параллельными осям координат.

Силы, действующие на противоположные грани куба в условиях равновесия, одинаковы, поэтому достаточно рассмотреть только те, которые действуют на непараллельные грани. Разложим каждую такую силу на одну нормальную к грани и две касательные составляющие.

Примем обозначение σ_{ij} — напряжения, действующие в направлении оси i на грань куба, перпендикулярную оси j . Через каждую грань во внутреннюю часть куба будет передаваться сила, действующая со стороны внешних частей. Будем считать, что положительные значения компонент $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ соответствуют положительному направлению для передних граней куба. Для задних граней силы, действующие на эти грани, должны быть равны и направлены противоположно указанным на рисунке силам. Тогда σ_{ii} — нормальные компоненты, а σ_{ij} — касательные или сдвиговые (при $i \neq j$).

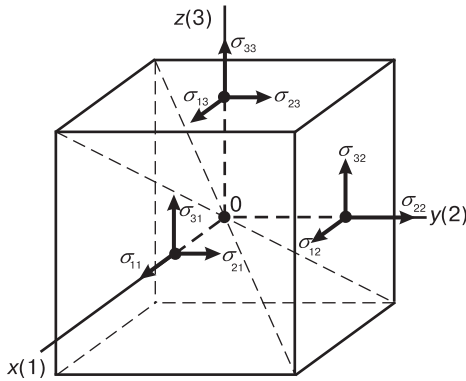


Рис. 4.6. Напряжения, действующие на грани элементарного куба (точка 0 находится в центре куба) [74]

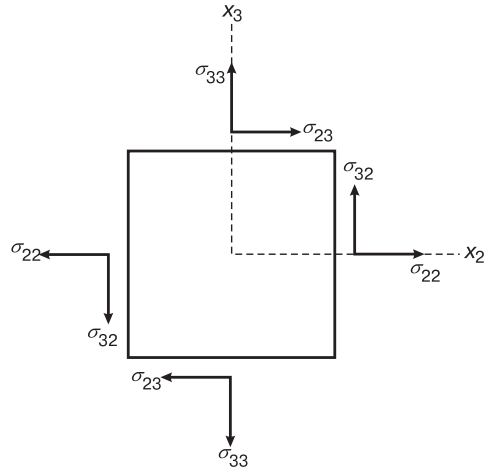


Рис. 4.7. Напряжения, действующие на плоскость x_2x_3 , проходящую через центр куба

Рассмотрим плоскость x_2x_3 (в обычном обозначении это плоскость yz), проходящую через центр куба (рис. 4.7).

Сумма сил, действующих вдоль оси x_2 , равна нулю, так же как и вдоль оси x_3 . Вращающий момент также равен нулю, если $\sigma_{23} = \sigma_{32}$. Поскольку мы рассматриваем тело в состоянии равновесия, то полный момент сил должен быть равен нулю, т. е. $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Совокупность величин σ_{ii} связывает компоненты двух векторов. Если \vec{P} — сила, действующая на единичную площадку и параллельная нормали \vec{N} к площадке, на которую эта сила действует, то, в соответствии со сказанным выше, эта сила представляет собой тензорную величину. Обозначив компоненты вектора силы \vec{P} через P_1, P_2 и P_3 , а компоненты вектора нормали \vec{N} — через l_1, l_2 и l_3 и учтя составляющие вектора напряжений вдоль соответствующих осей, для компонентов силы можно записать

$$\begin{aligned} P_1 &= \sigma_{11}l_1 + \sigma_{12}l_2 + \sigma_{13}l_3, \\ P_2 &= \sigma_{21}l_1 + \sigma_{22}l_2 + \sigma_{23}l_3, \\ P_3 &= \sigma_{31}l_1 + \sigma_{32}l_2 + \sigma_{33}l_3; \end{aligned} \tag{4.7}$$

$$T_{нап} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix}. \tag{4.8}$$

Таким образом, σ_{ij} — компоненты тензора напряжений $T_{напр}$. Это тензор второго ранга. Поскольку $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, то только шесть из девяти компонент независимы, т. е. тензор напряжений симметричен. Для случая всестороннего сжатия (например гидростатического) сдвиговые напряжения не возникают и σ_{ij} при $i \neq j$ равны нулю. В случае если по нормали к граням действует одинаковая сила P , тензор напряжений приобретает вид

$$\|\sigma_{ij}\| = \begin{vmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & -P \end{vmatrix}. \quad (4.9)$$

Если возникает линейное напряжение вдоль какой-либо оси, от нуля будет отличаться только компонента напряжения σ , направленная вдоль данной оси.

Важной характеристикой напряженного состояния твердого тела является *коэффициент мягкости*, равный отношению максимальных упругих касательных напряжений к максимальным нормальным. Коэффициент мягкости численно равен отношению $\sigma_{\tau}^{\max} / \sigma_n^{\max}$. Чем больше коэффициент мягкости, тем жестче напряженное состояние, т. е. тем больше сопротивление тела развитию пластической деформации. Касательные напряжения способствуют развитию пластической деформации, а нормальные — разрыву межатомных связей, т. е. хрупкому разрушению твердых тел.

Под действием внешних сил, приложенных к телу, атомы могут смещаться из своих положений равновесия и их взаимное расположение будет изменяться. При малых воздействиях искажения обратимы, и после снятия внешней нагрузки тело приобретает прежнюю форму. Такие деформации называются *упругими*. О них далее и пойдет речь.

Будем рассматривать только бесконечно малые деформации и одинаково обозначать адиабатические и изотермические деформации (изменения соответственно при постоянной энтропии и температуре). Небольшие различия между значениями изотермических и адиабатических упругих констант часто бывают несущественны при комнатной температуре и ниже.

При деформации твердое тело меняет свою форму и объем, т. е. меняются расстояния между его точками. Рассмотрим две какие-либо близкие точки тела, расстояние между которыми до одномерной деформации было Δx , а после — $\Delta x + \Delta U$. Тогда величина относительной деформации будет $\Delta U / \Delta x$, или в предельном случае деформация в каждой точке будет характеризоваться величиной

$$l = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta x} = \frac{\partial U}{\partial x}. \quad (4.10)$$

Таким образом, деформация в любой точке есть производная смещения по координате и представляет собой безразмерную величину.

Рассмотрим случай объемной деформации твердого тела (рис. 4.8). Пусть точка 0 после деформации осталась на месте, а все остальные точки изменили положение.

Определим положение точки $A(x, y, z)$ до деформации радиус-вектором \vec{r} . После деформации она перейдет в точку $A'(x', y', z')$ с радиус-вектором \vec{r}' .

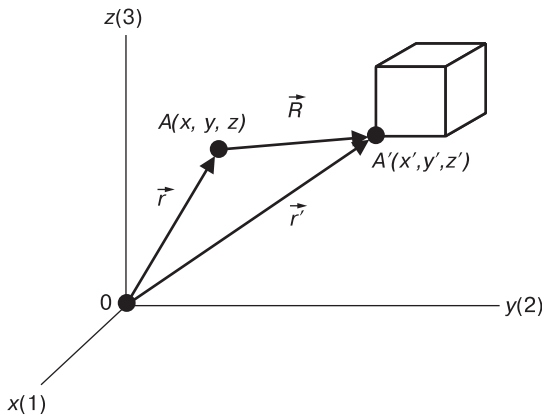


Рис. 4.8. Векторное описание смещения точек упругодеформированного тела

Вектор \vec{R} , соединяющий эти две точки и имеющий начало в точке A ,

$$\vec{AA'} = \vec{r'} - \vec{r} = \vec{R}(u, v, w),$$

называется *вектором смещения* $\vec{R}(u, v, w)$, где u, v, w — компоненты вектора смещения по осям x, y, z . Тогда координаты конца вектора смещения $x' = x + u$, $y' = y + v$, $z' = z + w$.

Нас будет интересовать не абсолютное смещение точек тела при деформации, а их относительное смещение. Определим деформацию отрезков $\Delta x, \Delta y, \Delta z$. В направлении оси x она будет $\Delta u/\Delta x$ или $\partial u/\partial x$ в пределе при $\Delta x \rightarrow 0$. Аналогично получим деформацию по двум оставшимся направлениям: в направлении y она будет $\partial v/\partial y$ и в направлении z — $\partial w/\partial z$. Поскольку компоненты u, v, w являются линейными функциями координат, то

$$\begin{aligned} \Delta u &= \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial u}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial u}{\partial z} \Delta z = l_{11} \Delta x + l_{12} \Delta y + l_{13} \Delta z, \\ \Delta v &= \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial v}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial v}{\partial z} \Delta z = l_{21} \Delta x + l_{22} \Delta y + l_{23} \Delta z, \\ \Delta w &= \frac{\partial w}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial w}{\partial y} \Delta y + \frac{\partial w}{\partial z} \Delta z = l_{31} \Delta x + l_{32} \Delta y + l_{33} \Delta z. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Девять величин l_{ij} образуют тензор второго ранга, который носит название *тензора деформации*.

Выясним физический смысл компонент тензора деформаций l_{ij} . Пусть деформация происходит только в направлении x , тогда $\Delta y = \Delta z = 0$,

$$\begin{aligned} \Delta u &= \frac{\partial u}{\partial x} \Delta x = l_{11} \Delta x, \\ \Delta v &= \frac{\partial v}{\partial x} \Delta x = l_{21} \Delta x, \\ \Delta w &= \frac{\partial w}{\partial x} \Delta x = l_{31} \Delta x. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Нетрудно увидеть, что $l_{11} = \frac{\partial u}{\partial x}$ представляет собой удлинение при растяжении отрезка Δx , спроецированное на ось x . Аналогично $l_{22} = \frac{\partial v}{\partial y}$, $l_{33} = \frac{\partial w}{\partial z}$ —

растяжения отрезка Δx , спроецированные на оси y и z соответственно. Компоненты $l_{21} = \partial v / \partial x$ и $l_{31} = \frac{\partial w}{\partial z}$ определяют поворот линейного элемента, параллельного оси x : в первом случае — вокруг оси z в сторону y (против часовой стрелки), а во втором — вокруг оси y в сторону оси z (против часовой стрелки). Поскольку $\Delta v = (\partial v / \partial x)\Delta x = l_{21}\Delta x$, то с учетом того, что при деформации отрезок Δx удлиняется на Δu , получим $l_{21} = \Delta v / (\Delta x + \Delta u) = \text{tg } \theta$, где θ — угол поворота линейного элемента. Из условия малости смещений следует, что u, v и w малы по сравнению с x , а следовательно, ΔU и ΔV малы относительно Δx . Тогда для угла поворота линейного элемента можно записать приближенное равенство $\theta \approx \Delta v / \Delta x = l_{21}$.

Компонента l_{12} определяет поворот линейного элемента, параллельного оси y вокруг оси z в направлении x (по часовой стрелке); l_{13} — поворот линейного элемента вокруг оси y в направлении оси x (по часовой стрелке). Компоненты l_{23} и l_{32} определяют повороты вокруг оси x : в первом случае в направлении оси y (по часовой стрелке), во втором — в направлении z (против часовой стрелки).

Определим суммарный, или полный, сдвиг, происходящий, например, в плоскости xy .

Пусть в недеформированном теле мы имеем квадрат $OABC$ (рис. 4.9). Под действием касательных напряжений он превращается в ромб $OA'B'C'$. При этом сторона OA поворачивается по часовой стрелке на угол $l_{12}/2$, а сторона OC — против часовой стрелки на угол $l_{21}/2$.

Обозначим через U смещение точки, расположенной на стороне OA , а через V — точки, расположенной на стороне OC . Поскольку смещение V зависит от координаты x и пропорционально ей, то $l_{21}/2 = \partial V / \partial x$, а $l_{12}/2 = \partial U / \partial y$. Следовательно, в плоскости xy суммарный сдвиг будет равен

$$\frac{1}{2} (l_{21} + l_{12}) = \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y}. \tag{4.13}$$

Аналогично

$$\frac{1}{2} (l_{23} + l_{32}) = \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial y}; \quad \frac{1}{2} (l_{13} + l_{31}) = \frac{\partial U}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial x}. \tag{4.14}$$

Теперь, когда выяснен смысл компонент деформации, можно составить тензор деформации, который определяет деформированное состояние в данной точке тела. Для того чтобы определить собственную деформацию тела, обычно тензор делят на симметричную и антисимметричную части. Антисимметричная часть $(l_{12} - l_{21})/2$ описывает вращение тела как целого. Симметричная часть $(l_{12} + l_{21})/2$ соответствует собственно деформации тела. Тензор деформации является симметричным тензором второго ранга и содержит девять компонент. Однако только шесть из них независимы, поскольку компоненты, симметричные относительно главной диагонали, равны между собой: $l_{ij} = l_{ji}$.

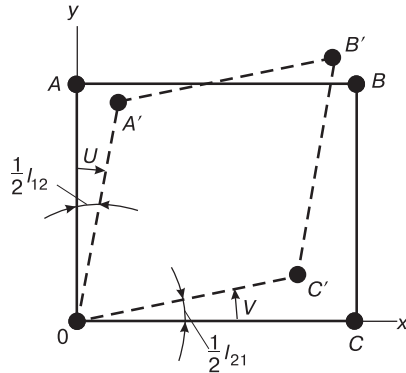


Рис. 4.9. Суммарная сдвиговая деформация под действием касательных напряжений [74]

$$T_{\partial \epsilon \phi} = \begin{vmatrix} l_{11} & \frac{1}{2}(l_{12} + l_{21}) & \frac{1}{2}(l_{13} + l_{31}) \\ \frac{1}{2}(l_{21} + l_{12}) & l_{22} & \frac{1}{2}(l_{23} + l_{32}) \\ \frac{1}{2}(l_{31} + l_{13}) & \frac{1}{2}(l_{32} + l_{23}) & l_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{vmatrix}. \quad (4.15)$$

Диагональные компоненты ϵ_{ii} описывают удлинение или сжатие, остальные шесть ϵ_{ij} — компоненты деформации сдвига.

Например, до деформации угол между осями x и y был $\pi/2$, после он становится $\pi/2 - 2\epsilon_{12}$, т. е. тензорная компонента деформации сдвига равна половине изменения угла между указанными элементами.

Симметричный тензор деформации можно привести к главным осям, т. е. к осям, остающимся после деформации взаимно перпендикулярными:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} \epsilon^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^{(3)} \end{vmatrix}. \quad (4.16)$$

Одинаковой особенностью тензоров напряжений и деформаций является то, что они зависят не только от самого тела, но и от воздействия на него. Так, тензор напряжений характеризует силы, действующие на тело, а тензор деформаций — реакцию тела на воздействие. Поэтому оба тензора необязательно согласовываются с симметрией тела. Такие тензоры называют полевыми.

Энергия деформированного кристалла

Рассмотрим произведенную за единицу времени работу внешних сил, действующих на тело и деформирующих его. Пусть кристалл до деформации имеет форму единичного куба, деформация однородна, и ее компоненты — ϵ_{ij} .

1. Найдем работу за счет растягивающих составляющих, действующих вдоль оси Ox . Пусть:

- а) ϵ_{11} возрастает от ϵ_{11} до $\epsilon_{11} + d\epsilon_{11}$;
- б) остальные компоненты не изменяются;
- в) центр куба остается на месте, при этом каждая из двух перпендикулярных оси Ox граней сместится на $d\epsilon_{11}/2$ от центра куба, а остальные четыре грани просто увеличатся по площади, не смещаясь от центра куба.

Тогда работа, связанная с последними четырьмя гранями, будет равна нулю.

Работа, произведенная силой, действующей на грани, перпендикулярные оси Ox , с учетом того, что площадь грани единична, будет равна произведению действия нормальной компоненты силы на суммарное перемещение обеих граней: $\sigma_{11} \cdot d\epsilon_{11}$.

2. Найдем работу за счет сдвиговых составляющих, действующих в направлении оси Oz . Пусть:

- а) две грани, перпендикулярные оси Ox , смещаются в противоположных направлениях, параллельных оси Oz , так что ϵ_{32} возрастает до $\epsilon_{32} + d\epsilon_{32}$;
- б) центры граней, перпендикулярных оси Oy , смещаются на расстояния $d\epsilon_{32}/2$;
- в) σ_{32} — компонента силы, действующей на грани в этих направлениях.

Тогда работа, производимая этими силами, будет иметь вид

$$2\sigma_{32} \cdot \frac{1}{2}d\varepsilon_{32} = \sigma_{32}d\varepsilon_{32}. \quad (4.17)$$

Рассмотрев аналогично действие остальных компонент, результирующее изменение энергии тела dW при деформации можно записать в виде:

$$dW = \sum_{ij} \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3). \quad (4.18)$$

При медленном протекании деформации, когда процесс является термодинамически обратимым, удельное изменение внутренней энергии dU можно считать суммой изменения энергии деформации dW и теплоты dQ , переданной телу:

$$dU = dW + dQ. \quad (4.19)$$

При обратимом процессе (т. е. при таком процессе, который может протекать в обратном направлении и исходное состояние системы будет достигаться без каких-либо остаточных изменений) для количества теплоты можно записать:

$$dQ = TdS, \quad (4.20)$$

где S — энтропия системы. Тогда

$$dU = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} + TdS. \quad (4.21)$$

Свободная энергия тела определяется из соотношения $F = U - TS$. Тогда удельная свободная энергия

$$dF = dU - TdS - SdT = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij} - SdT. \quad (4.22)$$

При изотермическом протекании процесса деформации $dT = 0$ и для единичного объема справедливо равенство

$$dF = dW = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}. \quad (4.23)$$

При адиабатическом протекании процесса не изменяется энтропия системы $dS = 0$, поэтому $dU = dW = \sigma_{ij}d\varepsilon_{ij}$. Следовательно, механическое напряжение, возникающее в деформированном твердом теле, можно определить из частных производных свободной энергии по деформации при постоянной температуре или внутренней энергии по деформации при постоянной энтропии:

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_S. \quad (4.24)$$

4.2. Закон Гука для анизотропных твердых тел и энергия упруго деформированного тела

Монокристаллы являются в общем случае анизотропными телами, т. е. любые произвольно выбранные направления в монокристалле неэквивалентны. Выше было показано, что однородные напряжение и деформация описываются тензорами второго ранга, каждый из которых определяется девятью компонентами деформации ε_{ij} и напряжений σ_{ij} .

Если деформация бесконечно мала и однородна, то каждая компонента тензора деформации линейно связана со всеми компонентами тензора напряжений, и наоборот [59]. Эта связь выражается законом Гука для анизотропных твердых тел. Математическая запись закона Гука для монокристаллов:

$$\varepsilon_{ik} = \sum_{l,m=1}^3 S_{iklm} \sigma_{lm} \quad \text{при } i, k = 1, 2, 3. \quad (4.25)$$

Справедлив и обратный закон:

$$\sigma_{ik} = \sum_{l,m=1}^3 C_{iklm} \varepsilon_{lm} \quad \text{при } i, k = 1, 2, 3. \quad (4.26)$$

В формулах (4.25) и (4.26) S_{iklm} — *постоянная упругой податливости*, а C_{iklm} — *постоянная упругой жесткости*.

В развернутом виде уравнения (4.25) и (4.26) представляются девятью уравнениями с 81 коэффициентом S и C . Совокупность S_{iklm} (C_{iklm}) образует тензор четвертого ранга. Поскольку тензоры деформаций и напряжений — симметричные тензоры второго ранга (т. е. $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$; $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), то независимых компонент в S и C будет не 81, а только 36:

$$\begin{aligned} S_{iklm} &= S_{kilm}, & C_{iklm} &= C_{kilm}, \\ S_{iklm} &= S_{ikml}, & C_{iklm} &= C_{ikml}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Кроме того, тензоры S и C симметричны и относительно перестановки пар индексов:

$$S_{iklm} = S_{lmik}, \quad C_{iklm} = C_{lmik}. \quad (4.28)$$

Это приводит к тому, что в общем случае число независимых компонент сокращается с 36 до 21. Именно 21 упругую константу имеет твердое тело, не обладающее никакой симметрией. Для сокращения числа индексов вводят так называемые матричные обозначения, согласно которым пары индексов заменяются однократными (замена показана символом \rightarrow):

$$11 \rightarrow 1; \quad 22 \rightarrow 2; \quad 33 \rightarrow 3; \quad \left. \begin{matrix} 32 \\ 23 \end{matrix} \right\} \rightarrow 4; \quad \left. \begin{matrix} 13 \\ 31 \end{matrix} \right\} \rightarrow 5; \quad \left. \begin{matrix} 21 \\ 12 \end{matrix} \right\} \rightarrow 6.$$

Исходя из этих обозначений, можно произвести замену индексов в тензоре напряжений:

$$\left| \begin{matrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{matrix} \right| \rightarrow \left(\begin{matrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{matrix} \right),$$

и в тензоре деформаций:

$$\left| \begin{matrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{matrix} \right| \rightarrow \left(\begin{matrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{matrix} \right).$$

Тогда закон Гука будет иметь вид

$$\varepsilon_p = \sum_{q=1}^6 S_{pq} \sigma_q \quad \text{при } (p = 1, \dots, 6), \quad \text{или} \quad (4.29)$$

$$\sigma_p = \sum_{q=1}^3 C_{pq} \varepsilon_q \quad \text{при } (p = 1, \dots, 6),$$

т. к. $\sigma_p = \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_q} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_q} \right)_S$.

Дифференцируя по ε_q , имеем

$$\frac{\partial \sigma_p}{\partial \varepsilon_q} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_q} \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_p} \right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_p \partial \varepsilon_q} = C_{pq} = C_{qp}. \quad (4.30)$$

Аналогично $S_{pq} = S_{qp}$.

Наличие симметрии кристалла также накладывает определенные условия на компоненты тензора модулей упругости C_{iklm} , в результате чего их становится меньше, чем 21.

Рассмотрим частный случай кубического кристалла.

1. Симметрия куба обуславливает одинаковость характеристик кубических кристаллов вдоль осей координат

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}.$$

2. Вдоль пространственных диагоналей направлены оси симметрии третьего порядка, т. е.

$$C_{yzyz} = C_{zxzx} = C_{xyxy} = C_{44} = C_{55} = C_{66};$$

и

$$C_{xxyy} = C_{yyzz} = C_{zzxx} = C_{12} = C_{23} = C_{13}.$$

3. Вращательные компоненты сил не могут привести к растяжению куба, поэтому

$$C_{41} = C_{51} = C_{61} = C_{42} = C_{52} = C_{62} = C_{43} = C_{53} = C_{63} = 0.$$

4. Силы, действующие на площадку, перпендикулярную оси z , не могут изменить угол между осями z и x , т. е.

$$C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0.$$

Следовательно, для кубической системы имеем следующую связь между компонентами тензоров напряжений и деформации.

	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	ε_5	ε_6
σ_1	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
σ_2	C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
σ_3	C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
σ_4	0	0	0	C_{44}	0	0
σ_5	0	0	0	0	C_{44}	0
σ_6	0	0	0	0	0	C_{44}

Таким образом, в кубической системе остается только три независимых модуля упругости и столько же постоянных упругой податливости.

Связь между C_{pq} и S_{pq} для кубического кристалла

Матрицы C_{pq} и S_{pq} взаимосвязаны, т. к. связывают компоненты тензора напряжений и деформаций:

$$\varepsilon_p = \sum_{q=1}^6 S_{pq} \sigma_q = \sum_{q=1}^6 \sum_{r=1}^6 S_{pq} C_{qr} \varepsilon_r. \quad (4.31)$$

Таким образом,

$$S_{pq} C_{qr} = \delta_{qr} = \begin{cases} 1, & \text{если } q = r, \\ 0, & \text{если } q \neq r, \end{cases}$$

где δ_{qr} — дельта-функция. Поэтому S_{pq} — матрица, обратная матрице C_{pq} , и наоборот. Если построить матрицу, обратную C_{pq} , то для кубических кристаллов получим следующие соотношения:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; & S_{11} &= \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; \\ C_{12} &= \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; & S_{12} &= \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; \\ C_{11} - C_{12} &= (S_{11} - S_{12})^{-1}; & C_{11} + 2C_{12} &= (S_{11} + 2S_{12})^{-1}; \\ C_{44} &= \frac{1}{S_{44}}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Энергия упругодеформированного тела и объемный модуль упругости

Было показано, что изменение энергии при деформации имеет вид

$$dW = \sum_{ik} \sigma_{ik} d\varepsilon_{ik} \quad \text{при } (i, k = 1, 2, 3), \quad (4.33)$$

а компоненты тензора напряжений определяются из формулы

$$\sigma_{ik} = \sum_{lm=1}^2 C_{iklm} \varepsilon_{lm} \quad \text{при } (i, k = 1, 2, 3). \quad (4.34)$$

Подставим выражение (4.34) в (4.33). Тогда получим:

$$dW = \sum_i \sum_k \sum_l \sum_m C_{iklm} \varepsilon_{lm} d\varepsilon_{ik}. \quad (4.35)$$

В сокращенной форме выражение (4.35) будет иметь вид

$$dW = C_{ik} \varepsilon_i d\varepsilon_k \quad \text{для } i = 1 \div 6, \quad k = 1 \div 6. \quad (4.36)$$

Интегрируя уравнение (4.36) и учитывая, что $C_{ik} = C_{ki}$, получим:

$$W = \frac{1}{2} C_{ik} \varepsilon_i \varepsilon_k. \quad (4.37)$$

В частности, для кубических кристаллов с учетом вида тензора деформаций ε имеем:

$$W = \frac{1}{2}C_{11} (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + \frac{1}{2}C_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xy}^2) + \frac{1}{2}C_{12} (\varepsilon_{yy}^2 \varepsilon_{zz}^2 + \varepsilon_{zz}^2 \varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{xx}^2 \varepsilon_{yy}^2). \quad (4.38)$$

Для однородного всестороннего растяжения $\varepsilon_{ij} = 0$; $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \delta/3$, тогда

$$W = \frac{1}{2}C_{11} \frac{\delta^2}{3} + C_{12} \frac{\delta^2}{3} = \frac{1}{6}\delta^2 (C_{11} + 2C_{12}) = \frac{1}{2}B\delta^2. \quad (4.39)$$

Здесь B — объемный модуль упругости, связывающий энергию упругой деформации и квадрат деформации:

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}). \quad (4.40)$$

Экспериментальные данные о коэффициентах упругой жесткости и упругой податливости для некоторых кристаллов приведены в табл. 4.1 [59, 78]. Коэффициенты упругой жесткости C_{ij} даны в единицах 10^{11} дин/см², а упругой податливости S_{ij} — в 10^{-13} см²/дин.

Таблица 4.1. Коэффициенты упругой жесткости и упругой податливости (C_{ij} и S_{ij}) для некоторых кристаллов

Кубическая сингония						
Вещество	C_{11}	C_{12}	C_{44}	S_{11}	S_{12}	S_{44}
Алмаз	103,6	12,5	57,6	0,95	-0,1	1,74
Ge	12,89	4,83	6,71			
Si	16,74	6,52	7,96			
GaAs	11,88	5,38	5,94	11,72	-3,65	16,83
ZnS	10,79	7,22	4,12	18,39	-7,07	21,69
KCl	4,03	0,66	0,62	26,2	-3,5	160
LiF	11,12	4,20	6,28	11,35	-3,1	15,9
NaCl	4,96	1,24	1,29	22,9	-4,6	79,4
α -Fe	24,2	14,65	11,2			
Na	0,603	0,459	0,586	6,03	-4,59	5,86
Al	10,73	6,09	2,83	15,7	-5,7	3,51
Cu	16,84	12,14	7,54	14,98	-6,29	13,26
W	51,26	20,58	15,27			
Гексагональная сингония						
Вещество	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	
Mg	5,65	5,87	1,68	2,32	1,81	
Zn	15,9	6,21	4,00	3,23	4,82	
CdS	8,16	8,08	1,43	4,95	4,79	
β -кварц	11,66	11,04	3,61	1,67	3,28	
Вещество	S_{11}	S_{33}	S_{12}	S_{13}	S_{44}	
CdS	20,69	16,97	-9,99	-5,81	66,49	
β -кварц	9,26	10,85	-0,80	-2,52	27,89	
Тетрагональная сингония						
Вещество	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
BaTiO ₃	27,51	16,49	5,43	11,31	17,90	15,16

Таблица 4.1 (окончание)

Вещество	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
Рутил	27,3	48,4	12,5	19,4	17,6	14,9
Вещество	S_{11}	S_{33}	S_{12}	S_{13}	S_{44}	S_{66}
ВаТiO ₃	8,05	15,7	-2,35	-5,24	18,4	8,84
Тригональная сингония						
Вещество	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	C_{14}
Кальцит	13,8	7,92	3,42	4,55	4,49	-2,07
α-кварц	8,68	10,59	5,83	0,71	1,19	-1,81
Корунд	49,7	49,8	14,7	16,4	11,1	-2,4
Теллур	3,59	7,64	3,41	0,90	2,75	1,37

4.3. Распространение акустических волн в кристаллах

Выделим внутри напряженного тела элементарный прямоугольный параллелепипед с центром в начале координат и ребрами длиной δx , δy , δz , параллельными осями координат x, y, z [59]. Пусть σ_{ij} — напряжение в начале координат. Найдем силы, действующие при растяжении в направлении Ox на выделенный параллелепипед. Для граней, перпендикулярных оси Ox и отстоящих от точки O на расстояние $\pm \delta x/2$, средние значения компонент напряжений будут равны

$$\sigma_{11} + \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \delta x \text{ и } \sigma_{11} - \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \delta x. \quad (4.41)$$

Соответственно силы, действующие на эти две грани в направлении Ox , равны

$$-\left(\sigma_{11} - \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \delta x\right) \cdot \delta y \cdot \delta z \text{ и } \left(\sigma_{11} + \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \cdot \frac{1}{2} \delta x\right) \cdot \delta y \cdot \delta z. \quad (4.42)$$

Сумма этих сил равна $(\partial \sigma_{11} / \partial x) \delta x$, а для трех направлений она составит

$$\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \delta x \delta y \delta z. \quad (4.43)$$

Аналогично для суммы сил, действующих в направлении x на две грани, перпендикулярные Oy , и в направлении x на две грани, перпендикулярные Oz , получим

$$\frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} \delta x \delta y \delta z \text{ и } \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} \delta x \delta y \delta z. \quad (4.44)$$

Исходя из вышесказанного, можно записать выражение для силы, действующей вдоль направления Ox и приходящейся на единицу объема тела:

$$F_x = \frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z}. \quad (4.45)$$

Поскольку на тело может действовать какая-либо потенциальная сила, например сила тяжести, то это необходимо учесть добавлением к выражению (4.45) соответствующего члена, тогда получим:

$$\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} + \rho g = \rho \ddot{x}, \quad (4.46)$$

где \ddot{x} — ускорение вдоль направления Ox , а ρ — плотность тела.

Проводя аналогичные рассуждения для двух оставшихся направлений Oy и Oz , можно получить уравнение движения элемента объема кристалла под действием внешних сил:

$$\rho \ddot{x}_i = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i \text{ при } i = 1, 2, 3. \quad (4.47)$$

В выражении (4.47) $x_1 = x$, $x_2 = y$ и $x_3 = z$.

Итак, мы приравняли силу внутренних напряжений к произведению ускорения на массу единицы объема тела. Учтем ранее полученные соотношения, в которых

$$\sigma_{ij} = \sum_{l,m} C_{ijlm} \varepsilon_{lm}, \quad \varepsilon_{lm} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_l}{\partial x_m} + \frac{\partial U_m}{\partial x_l} \right) \text{ и } \varepsilon_{lm} = \varepsilon_{ml}.$$

Тогда

$$\rho \ddot{U}_i = \sum_{jlm} C_{ijlm} \frac{\partial^2 U_l}{\partial x_j \partial x_m} \text{ при } i = 1, 2, 3. \quad (4.48)$$

Уравнение (4.48) — это дифференциальное уравнение второго порядка. Поскольку все деформации малы, то рассматриваемые в теории упругости движения представляют собой малые упругие колебания, или волны. Таким образом, уравнения (4.47) и (4.48) описывают колебательные процессы.

При распространении в твердом теле упругих волн их реальные скорости таковы, что процесс теплообмена пройти не успевает. В результате каждый участок тела можно считать теплоизолированным, т. е. процесс распространения упругих волн будет адиабатическим. Это значит, что коэффициенты C_{ijlm} являются адиабатическими упругими модулями. Решение уравнения (4.48) имеет вид бегущей продольной монохроматической волны:

$$U_i = U_{0i} \exp \left(i \left(\omega t - \vec{k} \vec{r} \right) \right), \quad (4.49)$$

где \vec{k} — волновой вектор упругой волны, равный по величине $\frac{2\pi}{\lambda}$ (λ — длина волны) и нормальный к плоскости постоянной фазы, U_{0i} — амплитуда волны, ω — ее циклическая частота, t — время распространения волны.

Найдем скорости распространения волн. Подставим (4.49) в (4.48):

$$-\omega^2 U_i \rho = - \sum_{j,l,m} C_{ijlm} k_j k_m U_l. \quad (4.50)$$

Учитывая, что $U_i = \sum_{l=1}^3 \delta_{il} U_l$ (δ_{il} — дельта-функция: $\delta = 0$ при $i \neq l$, $\delta = 1$ при $i = l$), запишем

$$\sum_{l=1}^3 \left\{ \sum_{j,m} C_{ijlm} k_j k_m - \rho \omega^2 \delta_{il} \right\} U_l = 0 \text{ при } i = 1, 2, 3. \quad (4.51)$$

Обозначим $\sum_{j,m} C_{ijlm} k_j k_m = L_{il}$ и, учитывая, что $L_{il} = L_{li}$, получим:

$$\begin{aligned}
(L_{11} - \rho\omega^2)U_1 + L_{12}U_2 + L_{13}U_3 &= 0, \\
L_{21}U_1 + (L_{22} - \rho\omega^2)U_2 + L_{23}U_3 &= 0, \\
L_{31}U_1 + L_{32}U_2 + (L_{33} - \rho\omega^2)U_3 &= 0.
\end{aligned} \tag{4.52}$$

Поскольку компоненты смещений U_1, U_2, U_3 независимы, нетривиальному решению системы отвечает обращение в нуль детерминанта:

$$\begin{vmatrix} L_{11} - \rho\omega^2 & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} - \rho\omega^2 & L_{23} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{4.53}$$

который называется *детерминантом Кристоффеля*. Коэффициенты L_{ij} для шестикомпонентной записи имеют вид

$$L_{11} = C_{11}k_1^2 + C_{66}k_2^2 + C_{55}k_3^2 + 2(C_{16}k_1k_2 + C_{15}k_1k_3 + C_{56}k_2k_3), \tag{4.54a}$$

$$L_{22} = C_{66}k_1^2 + C_{22}k_2^2 + C_{44}k_3^2 + 2(C_{26}k_1k_2 + C_{46}k_1k_3 + C_{24}k_2k_3), \tag{4.54б}$$

$$L_{33} = C_{55}k_1^2 + C_{44}k_2^2 + C_{33}k_3^2 + 2(C_{45}k_1k_2 + C_{35}k_1k_3 + C_{34}k_2k_3), \tag{4.54в}$$

$$\begin{aligned}
L_{12} = C_{16}k_1^2 + C_{26}k_2^2 + C_{46}k_3^2 + (C_{12} + C_{66})k_1k_2 + \\
+ (C_{14} + C_{56})k_1k_3 + (C_{46} + C_{25})k_2k_3, \tag{4.54г}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{13} = C_{15}k_1^2 + C_{46}k_2^2 + C_{35}k_3^2 + (C_{14} + C_{56})k_1k_2 + \\
+ (C_{13} + C_{55})k_1k_3 + (C_{36} + C_{45})k_2k_3, \tag{4.54д}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{23} = C_{56}k_1^2 + C_{24}k_2^2 + C_{34}k_3^2 + (C_{46} + C_{25})k_1k_2 + \\
+ (C_{36} + C_{45})k_1k_3 + (C_{23} + C_{44})k_2k_3. \tag{4.54е}
\end{aligned}$$

Формула (4.51) — это уравнение третьей степени относительно ω^2 , причем коэффициенты L_{il} зависят от компонент волнового вектора \vec{k} . Уравнение Кристоффеля, как всякое однородное линейное уравнение, определяет вектор \vec{U} лишь с точностью до общего множителя. В векторной форме уравнения Кристоффеля (4.52) записываются в виде $(\Lambda - \rho\omega^2)\vec{U} = 0$, где Λ — тензор L_{il} второго ранга. Решая уравнение Кристоффеля, мы можем найти направление векторов смещения и частоты ω_i^2 или фазовые скорости $V_i = \omega_i/k$ упругих волн, которые могут распространяться в кристалле. Фазовая скорость равна скорости распространения фазы монохроматической волны, т. е. скорости, с которой от точки к точке передается фаза колебания.

Исходя из вида L_{il} понятно, что каждому направлению волнового вектора соответствует свой тензор Λ . $\vec{K} = k \cdot \vec{n}$, где \vec{n} — единичный вектор нормали к фронту волны. Задача состоит в том, чтобы по заданным C_{ijklm} найти смещение U всех плоских волн, имеющих одно и то же произвольное направление \vec{n} .

Поскольку детерминант Кристоффеля симметричен, то он имеет вещественные положительные корни. Для каждого заданного значения волнового вектора k существуют три положительных значения частоты $\omega^{(1)}, \omega^{(2)}, \omega^{(3)}$. Этим частотам соответствуют три независимых упругих волны с фазовыми скоростями $V^{(1)} = \omega^{(1)}/k, V^{(2)} = \omega^{(2)}/k, V^{(3)} = \omega^{(3)}/k$.

Если затем подставить найденные значения частот в формулу (4.50), то с точностью до общего множителя можно найти компоненты вектора смещений $\vec{U}_1^{(i)}, \vec{U}_2^{(i)}, \vec{U}_3^{(i)}$ для каждой из упругих волн и в конечном счете сами векторы $\vec{U}^{(1)}, \vec{U}^{(2)}, \vec{U}^{(3)}$.

Оказалось, что лишь в некоторых направлениях, соответствующих наиболее симметричным направлениям в кристалле, упругие волны по отношению к направлению распространения \vec{k} являются чисто продольными или чисто поперечными. В то же время направления векторов $\vec{U}^{(1)}, \vec{U}^{(2)}, \vec{U}^{(3)}$ взаимно перпендикулярны.

Таким образом, в кристаллах в общем случае при любом заданном направлении волновой нормали \vec{n} могут распространяться три волны с различными фазовыми скоростями — *изонормальные волны*. Векторы смещения этих трех волн как собственные векторы тензора Λ взаимно перпендикулярны. Однако для некоторых значений \vec{n} тензора Λ из трех волн две будут иметь одинаковые фазовые скорости, а их векторы смещения могут иметь любое направление в плоскости, перпендикулярной вектору смещения третьей волны.

Например, в изотропных системах тензор Λ одноосен для любого \vec{n} . Волновая нормаль \vec{n} в этом случае является осью этого тензора. В этом случае один из собственных векторов $\vec{U}^{(i)}$ одноосного тензора совпадает с \vec{n} по направлению, т. е. в соответствующий волне вектор смещений $\vec{U}^{(1)}$ будет совершать колебания вдоль волновой нормали. Таким образом, волна является продольной. Два других линейно независимых вектора смещения $\vec{U}^{(i)}$ ($i \neq 1$) могут быть выбраны произвольно в плоскости, перпендикулярной \vec{n} . Это будут смещения поперечных волн с одинаковыми фазовыми скоростями.

В кристаллах в общем случае ни одна из трех волн, имеющих заданную в каком-либо направлении нормаль \vec{n} , не является чисто продольной или чисто поперечной. Для чисто продольной волны должно выполняться условие равенства нулю векторного произведения $[\vec{U} \vec{n}] = 0$, для чисто поперечной должно быть равно нулю скалярное произведение $(\vec{U} \vec{n}) = 0$. В кристаллах для подавляющего большинства направлений это не выполняется. Однако в любом случае одна из волн будет иметь наименьший угол между векторами \vec{n} и $\vec{U}^{(i)}$. Эта волна называется *квазипродольной*, а две другие — *квазипоперечными*.

Свойства упругих волн, распространяющихся вдоль направлений, определенным образом связаны с элементами симметрии кристалла. Например, ось симметрии с порядком выше второго является во всем кристалле *продольной нормалью*, т. е. вдоль нее может распространяться чисто продольная волна, а значит, и две чисто поперечных. Направление волновой нормали, для которой фазовые скорости двух изонормальных волн совпадают, называется *акустической осью*.

Распространение упругих волн в кристаллах кубической системы

Для кубического кристалла коэффициенты L_{il} в формуле (4.52) имеют вид [59]

$$\begin{aligned} L_{11} &= C_{11}k_1^2 + C_{44}k_2^2 + C_{44}k_3^2 = \alpha k_1^2 + C_{44}|\vec{k}^2|, \\ L_{22} &= C_{44}k_1^2 + C_{11}k_2^2 + C_{44}k_3^2 = \alpha k_2^2 + C_{44}|\vec{k}^2|, \\ L_{33} &= \alpha k_3^2 + C_{44}|\vec{k}^2|, \\ L_{12} &= (C_{12} + C_{44})k_1k_2 = \beta k_1k_2, \\ L_{13} &= \beta k_1k_3, \\ L_{23} &= \beta k_2k_3, \end{aligned} \tag{4.55}$$

где $\alpha = C_{11} - C_{44}$, а $\beta = C_{12} + C_{44}$.

Обозначим $\Gamma = C_{44}|\vec{k}^2| - \rho\omega^2$. Тогда

$$\Gamma^3 + \alpha k^2 \Gamma^2 + (\alpha^2 - \beta^2) P \Gamma + (\alpha - \beta)^2 (\alpha + 2\beta) Q = 0, \tag{4.56}$$

где $P = k_1^2 k_2^2 + k_1^2 k_3^2 + k_2^2 k_3^2$, а $Q = k_1^2 k_2^2 k_3^2$.

В кристаллах кубической системы имеются два направления — [100] и [110], для которых вектор смещения \vec{U} строго перпендикулярен или параллелен волновому вектору \vec{k} . При распространении волны вдоль направления [111] вектор смещения и волновой вектор \vec{k} не совпадают по направлению, и волны, распространяющиеся в этом направлении, называют квазипродольными и квазипоперечными.

1. Рассмотрим распространение упругих волн в направлении [100], т. е. случай, когда волновой вектор \vec{k} параллелен [100]. Тогда $k_1 = k, k_2 = k_3 = 0$, отсюда следует, что $P = Q = 0$. Тогда $\Gamma^3 + \alpha k^2 \Gamma^2 = 0$ или $\Gamma^2 (\Gamma + \alpha k^2) = 0$.

Учтем вид величины Γ , тогда $(C_{44}k^2 - \rho\omega^2) (C_{11}k^2 - \rho\omega^2) = 0$. Отсюда частоты и фазовые скорости будут равны

$$\begin{aligned} \omega^{(1)} &= \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}k, & \omega^{(2)} = \omega^{(3)} &= \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}k, \\ V^{(1)} &= \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, & V^{(2)} = V^{(3)} &= \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \end{aligned} \tag{4.57}$$

Подставим полученные в (4.57) частоты в систему уравнений Кристоффеля (4.52), чтобы найти смещения U_i . Учтем, что для направления [100] в кубическом кристалле выполняются равенства

$$L_{11} = C_{11}k^2, \quad L_{22} = C_{44}k^2, \quad L_{33} = C_{44}k^2, \quad L_{12} = L_{13} = L_{23} = 0,$$

$$\begin{aligned} \omega = \omega^{(1)} &= \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}k, \quad (C_{11}k^2 - C_{11}k^2)U_1 + 0 \cdot U_2 + 0 \cdot U_3 = 0, \\ (C_{11}k^2 - C_{11}k^2)U_1 &+ 0 \cdot U_2 + 0 \cdot U_3 = 0, \\ 0 \cdot U_1 + (C_{44} - C_{11})k^2U_2 &+ 0 \cdot U_3 = 0, \\ 0 \cdot U_1 + 0 \cdot U_2 + (C_{44} - C_{11})k^2U &= 0. \end{aligned} \tag{4.58}$$

Из уравнений (4.58) следует, что $U_1 \neq 0$ или $U_1 = U$, $U_2 = U_3 = 0$. Последнее есть признак того, что волна с частотой $\omega^{(1)}$ является продольной. Аналогично для волн с частотами $\omega^{(2)}$ и $\omega^{(3)}$ будем иметь $U_1 = 0$, $U_2 = U_3 = U$. Таким образом, волны с такими частотами будут поперечны.

2. Рассмотрим далее упругую волну с волновым вектором, параллельным направлению [110]. В этом случае

$$k_1 = k_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}k, \quad k_3 = 0. \quad (4.59)$$

С учетом этого уравнение (4.56) примет вид

$$\Gamma^3 + \alpha k^2 \Gamma^2 + \frac{\alpha^2 - \beta^2}{4} k^4 \Gamma = 0. \quad (4.60)$$

Решая его с учетом вида Γ , α и β , получим:

$$\begin{aligned} \omega^{(1)} &= \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}k, & \omega^{(2)} &= \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}k, & \omega^{(3)} &= \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}k. \\ V^{(1)} &= \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}, & V^{(2)} &= \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}, & V^{(3)} &= \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \end{aligned} \quad (4.61)$$

Аналогично пункту 1 подставим в (4.61) частоты и получим для волн с частотой $\omega^{(1)}$ $U_1 = U_2$, $U_3 = 0$. Таким образом, такая волна будет продольной.

Для волн с частотой $\omega^{(2)}$ соответственно найдем $U_1 = -U_2$, $U_3 = 0$. Это означает, что волна с такой частотой поперечна. Аналогично можно убедиться в поперечности волны с частотой $\omega^{(3)}$.

Подобным образом возможно получить и характеристики упругих волн, распространяющихся вдоль направления [111].

Для изотропных твердых тел, приравняв фазовые скорости поперечных волн, распространяющихся вдоль [110], получим $(C_{11} - C_{12})/2 = C_{44}$. Тогда в изотропном кристалле частота и фазовая скорость для продольных волн $\omega_{np} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}k$, $V_{np} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$, а для поперечных — $\omega_{noner} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}k$, $V_{noner} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$.

Для анизотропных твердых тел отношение $\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = A$ называется *константой анизотропии*. Значения константы анизотропии для некоторых металлов приведены в табл. 4.2 [59].

Таблица 4.2. Значения константы анизотропии для некоторых металлов

Вещество	Al	Cu	Pb	Fe	K
A	1,2	3,3	3,9	2,4	6,3

В табл. 4.3 [88] приведены данные о типе кристаллической структуры, длине связи, плотности, объемном модуле упругости, теоретических и экспериментальных значениях скорости звука в некоторых материалах.

4.3.1. Поверхностные акустические волны

Анизотропные свойства кристаллов и границы раздела кристалла с соседствующей средой используются в технических приложениях, представляющих собой

Таблица 4.3. Характеристики упругих свойств материалов

Вещество	Структурный тип	Наименьшее межатомное расстояние r_0 (Å)	Плотность ρ (кг/м ³)	Модуль упругости $B \cdot 10^{10}$ (Н/м ²)	Теоретическая скорость распространения звука $V = (B/\rho)^{1/2}$ (м/с)	Экспериментальная скорость звука (м/с)
Натрий	ОЦК	3,71	970	0,52	2320	2250
Медь	ГЦК	2,55	8960	13,4	3880	3830
Цинк	ГПУ	2,66	7130	8,3	3400	3700
Алюминий	ГЦК	2,86	2700	7,35	5200	5110
Свинец	ГЦК	3,49	11340	4,34	1960	1320
Никель	ГЦК	2,49	8900	19,0	4650	4970
Германий	Алмаза	2,44	5360	7,9	3830	5400
Кремний	Алмаза	2,35	2330	10,1	6600	9150
SiO ₂	Гексагональный	1,84	2650	5,7	4650	5720
NaCl	NaCl	2,82	2170	2,5	3400	4730
LiF	NaCl	2,01	2600	6,7	5100	4950
CaF ₂	Флюорит	2,36	3180	8,9	5300	5870

акустоэлектронные устройства. В этих устройствах акустические волны распространяются вдоль поверхности кристалла и анизотропия кристалла должна обеспечивать минимальное рассеяние энергии для этих направлений. Возбуждение и преобразование поверхностных акустических волн (ПАВ) наиболее приемлемым методом реализуется в пьезоэлектрических кристаллах. Таким образом, для акустоэлектронных устройств наиболее подходящими являются пьезоэлектрические кристаллы с ярко выраженной анизотропией тензоров упругой жесткости и упругой податливости. Классическим примером таких материалов являются кристаллы ниобата лития.

Поверхностные акустические волны — это упругие волны, распространяющиеся вдоль свободной поверхности твердого тела или вдоль границы твердого тела с другими средами и затухающие при удалении от границ. ПАВ бывают двух типов: с вертикальной поляризацией, когда вектор колебательного смещения частиц среды в волне расположен в плоскости, перпендикулярной к граничной поверхности (вертикальная плоскость), и с горизонтальной поляризацией, когда вектор смещения параллелен граничной поверхности и перпендикулярен направлению распространения волны.

Простейшими и наиболее часто встречающимися на практике ПАВ с вертикальной поляризацией являются *волны Рэлея*, распространяющиеся вдоль границы твердого тела с вакуумом или достаточно разреженной газовой средой [12, 19]. Энергия их локализована в поверхностном слое толщиной от λ до 2λ , где λ — длина волны. Частицы в волне движутся по эллипсам, большая полуось w которых перпендикулярна границе, а малая u параллельна направлению распространения волны (рис. 4.10, а). Фазовая скорость волн Рэлея $c_k \approx 0,9c_t$, где c_t — фазовая скорость плоской поперечной волны.

Если твердое тело граничит с жидкостью и скорость звука в жидкости $c_{ж}$ меньше скорости c_k в твердом теле, что справедливо практически для всех реаль-

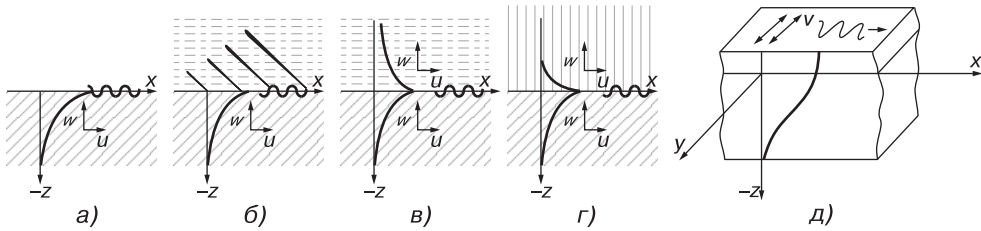


Рис. 4.10. Схематическое изображение поверхностных волн различного типа (сплошной штриховкой обозначены твердые среды, прерывистой — жидкость; x — направление распространения волны; u , v и w — компоненты смещения частиц в данной среде; кривые изображают примерный ход изменения амплитуды смещений с удалением от границы раздела сред): а) — волна Рэлея на свободной границе твердого тела; б) — затухающая волна типа рэлеевской на границе твердое тело—жидкость (наклонные линии в жидкой среде изображают волновые фронты отходящей волны, толщина их пропорциональна амплитуде смещений); в) — незатухающая поверхностная волна на границе твердое тело—жидкость; г) — волна Стоунли на границе раздела двух твердых сред; д) — волна Лява на границе твердое полупространство — твердый слой [147–149]

ных сред, то на границе твердого тела и жидкости возможно распространение затухающей волны рэлеевского типа. Эта волна при распространении непрерывно излучает энергию в жидкость, образуя в ней отходящую от границы неоднородную волну (рис. 4.10, б).

Фазовая скорость данной ПАВ с точностью до процентов равна c_k , а коэффициент затухания на длине волны приблизительно составляет величину 0,1, т. е. на пути 10λ волна затухает примерно в e раз. Распределение по глубине смещений и напряжений при такой волне в твердом теле подобно распределению в рэлеевской волне.

Помимо затухающей ПАВ, на границе жидкости и твердого тела всегда существует незатухающая ПАВ, бегущая вдоль границы с фазовой скоростью, меньшей скорости $c_{жс}$ волны в жидкости и скоростей продольных c_l и поперечных c_t волн в твердом теле. Эта поверхностная акустическая волна, являясь волной с вертикальной поляризацией, имеет совершенно другую структуру и скорость, нежели рэлеевская волна. Она состоит из слабо неоднородной волны в жидкости, амплитуда которой медленно убывает при удалении от границы (рис. 4.10, в), и двух сильно неоднородных волн в твердом теле (продольной и поперечной). Благодаря этому энергия волны и движение частиц локализованы в основном в жидкости, а не в твердом теле. На практике подобный тип волны используется редко.

Если две твердые среды граничат между собой вдоль плоскости и их плотности и модули упругости отличаются незначительно, то вдоль границы может распространяться ПАВ *Стоунли* (рис. 4.10, г). Эта волна состоит из двух рэлеевских волн (по одной в каждой среде). Вертикальная и горизонтальная компоненты смещений в каждой среде убывают при удалении от границы так, что энергия волны оказывается сосредоточенной в двух граничных слоях, толщиной близких к длине волны λ . Фазовая скорость волн Стоунли меньше значений c_l и c_t в обеих граничных средах.

Волны с вертикальной поляризацией могут распространяться на границе твердого полупространства с жидким или твердым слоем или даже с системой таких слоев. Если толщина таких слоев много меньше длины волны, то движение в полупространстве примерно такое же, как в рэлеевской волне, а фазовая скорость ПАВ близка к c_k . В общем случае движение может быть таким, что энергия волны будет перераспределяться между твердым полупространством и слоями, а фазовая скорость будет зависеть от частоты и толщины слоев.

Кроме ПАВ с вертикальной поляризацией (в основном это волны рэлеевского типа), существуют волны с горизонтальной поляризацией — *волны Лява*, которые могут распространяться на границе твердого полупространства с твердым слоем (рис. 4.10, *д*). Это чисто поперечные волны: в них имеется только одна компонента смещения v , а упругая деформация в волне представляет собой чистый сдвиг. Смещения в слое (индекс 1) и в полупространстве (индекс 2) описываются следующими выражениями:

$$v_1 = \frac{A}{\cos s_1 h} \cos s_1 (h - z) \cdot \sin(\omega t - kx), \quad v_2 = A \exp(s_2 z) \sin(\omega t - kx), \quad (4.62)$$

где t — время; ω — круговая частота, $s_1 = \sqrt{k_{t_1}^2 - k^2}$, $s_2 = \sqrt{k^2 - k_{t_2}^2}$, k — волновое число волны Лява, k_{t_1} , k_{t_2} — волновые числа поперечных волн в слое и в полупространстве соответственно, h — толщина слоя, A — произвольная постоянная. Из выражения (4.62) видно, что смещения в слое распределены по косинусу, а в полупространстве экспоненциально убывают с глубиной. Глубина проникновения волны в полупространство меняется от долей λ до многих λ в зависимости от толщины слоя h , частоты ω и параметров сред. Само существование волны Лява как поверхностной акустической волны связано с наличием слоя на полупространстве: при $h \rightarrow 0$ глубина проникновения волны в полупространство стремится к бесконечности и волна переходит в объемную.

Фазовая скорость c волны Лява заключена в пределах между фазовыми скоростями поперечных волн в слое и полупространстве $c_{t_1} < c < c_{t_2}$ и определяется из уравнения

$$\operatorname{tg} \frac{\omega}{c_{t_2}} \sqrt{\frac{c_{t_2}^2}{c_{t_1}^2} - \eta^2} = \frac{c_{t_2}^2}{c_{t_1}^2} \frac{\rho_2}{\rho_1} \sqrt{\frac{c_{t_2}^2}{c_{t_1}^2} - \eta^2}, \quad (4.63)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности слоя и полупространства соответственно, $\eta^2 = c_{t_2}^2/c^2$. Из уравнения (4.63) видно, что волны Лява распространяются с дисперсией: их фазовая скорость зависит от частоты. При малых толщинах слоя, когда $\omega h/c_{t_2} \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$, т. е. фазовая скорость волны Лява стремится к фазовой скорости объемной поперечной волны в полупространстве. При $\omega h/c_{t_2} \gg 1$ волны Лява существуют в виде нескольких модификаций, каждая из которых соответствует нормальной волне определенного порядка.

На границах кристаллов могут существовать все те же типы ПАВ, что и в изотропных твердых телах, только движение в волнах усложняется. Вместе с тем анизотропия твердого тела может вносить некоторые качественные изменения в структуру волн. Так, на некоторых плоскостях кристаллов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, волны типа волн Лява, подобно волнам Рэля, могут существовать на свободной поверхности (без присутствия твердого слоя). Это

так называемые электрозвуковые волны Гуляева–Блюштейна. Наряду с обычными волнами Рэлея в некоторых образцах кристаллов вдоль свободной границы может распространяться затухающая волна, излучающая энергию вглубь кристалла (вытекающая волна). Наконец, если кристалл обладает пьезоэффектом и в нем имеется поток электронов (пьезополупроводниковый кристалл), то возможно взаимодействие поверхностных волн с электронами, приводящее к усилению этих волн (*акустоэлектронное взаимодействие*).

На свободной поверхности жидкости упругие ПАВ существовать не могут, но на частотах ультразвукового диапазона и ниже могут возникать поверхностные волны, в которых определяющими являются не упругие силы, а поверхностное натяжение — это так называемые *капиллярные волны*.

Ультра- и гиперзвуковые ПАВ широко используются в технике для всестороннего неразрушающего контроля поверхности и поверхностного слоя образца (*дефектоскопия*), для создания микроэлектронных схем обработки электрических сигналов и т. д. Если поверхность твердого образца свободная, то применяются рэлеевские волны. В тех случаях, когда образец находится в контакте с жидкостью, с другим твердым образцом или твердым слоем, рэлеевские волны заменяются другим соответствующим типом ПАВ.

Акустоэлектронные устройства позволяют производить различные операции над сигналами: преобразования во времени (задержку сигналов, изменение их длительности), частотные и фазовые (сдвиг фаз, преобразования частоты и спектра), изменение амплитуды (усиление, модуляция), а также более сложные функциональные преобразования (интегрирование, кодирование и декодирование, получение функций свертки, корреляции сигналов и т. д.). Выполнение таких операций часто необходимо в радиолокации, технике дальней связи, системах автоматического управления, вычислительных и других радиоэлектронных устройствах.

Всякое акустоэлектронное устройство состоит из электроакустических преобразователей и звукопроводов. Кроме того, применяются отражатели, резонаторы, многополосковые электродные структуры, акустические волноводы, концентраторы энергии и фокусирующие устройства, а также активные, нелинейные и управляющие элементы [3].

Для возбуждения и приема ПАВ используются главным образом *встречно-штыревые преобразователи* (рис. 4.11, а), представляющие собой периодическую структуру металлических электродов, нанесенных на пьезоэлектрический кристалл. В качестве звукопроводов применяются монокристаллы диэлектриков, пьезоэлектриков, полупроводников — в зависимости от назначения и характеристик устройства (кварц, сапфир, ниобат лития и др.). Для изменения направления распространения акустического пучка применяют отражатели: для объемных волн — хорошо отполированные свободные плоские поверхности звукопровода, для ПАВ — решетки с периодом d

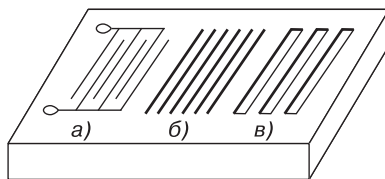


Рис. 4.11. Элементы акустоэлектроники: а) — встречно-штыревой преобразователь ПАВ; б) — металлическая отражающая решетка; в) — система отражающих канавок [147]

из металлических или диэлектрических полосок или канавок в звукопроводе (рис. 4.11, б, в), установленные перпендикулярно или наклонно к падающей волне.

4.4. Пластические свойства кристаллов

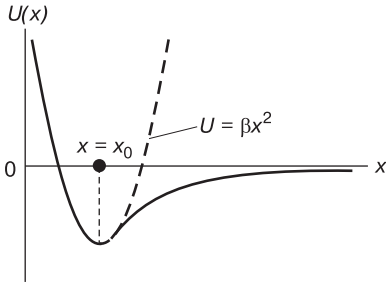


Рис. 4.12. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между атомами

При наложении механической нагрузки на кристалл, как уже было сказано выше, вначале наблюдается очень небольшая область упругих деформаций, для которой справедлив закон Гука. При упругой деформации твердого тела каждый атом лишь слегка смещается из своего положения в направлении приложенной нагрузки. Линейная зависимость между упругой деформацией и силой означает, что кривую потенциальной энергии взаимодействия атомов при малых смещениях можно аппроксимировать параболой $U = \beta x^2$ (рис. 4.12).

Следовательно, сила

$$F = -\frac{dU}{dx} = -2\beta x. \quad (4.64)$$

При значительных напряжениях выше предела упругости σ_y (рис. 4.2) кристалл переходит в область, где закон Гука не выполняется. В результате возникает остаточная, или пластическая, деформация. Резкого перехода от упругой к пластической деформации нет.

4.4.1. Деформация скольжением и двойникованием

В кристаллических твердых телах реализуются два основных типа пластической деформации: *двойникование* и *скольжение*. Двойникование наиболее часто имеет место в ГПУ- и ОЦК-кристаллах [74]. При двойниковании происходит сдвиг определенных областей кристалла в положение, отвечающее зеркальному отражению несдвинутых областей (рис. 4.13). Сдвиг происходит относительно какой-либо благоприятным образом ориентированной к положительному напряжению τ кристаллографической плоскости, которая называется *плоскостью двойникования*.

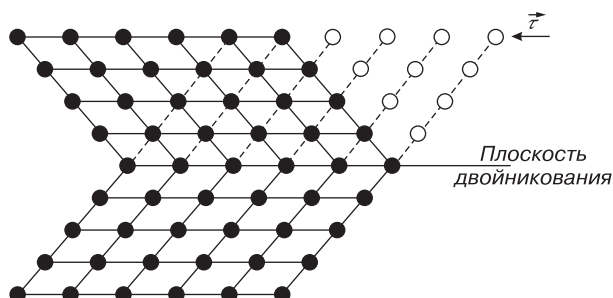
Областью сдвига является вся сдвинутая часть кристалла. При двойниковании в области сдвига перемещение большинства атомов происходит на расстояния меньше межатомных, но в каждом атомном слое атомы сдвигаются на одно и то же расстояние по отношению к атомам нижележащего слоя.

При деформации путем скольжения одна часть кристалла перемещается в определенном направлении относительно другой вдоль какой-либо кристаллографической плоскости (рис. 4.14). Плоскость и направление скольжения образуют *систему скольжения*.

Для каждой кристаллической решетки может существовать несколько плоскостей скольжения. Скольжение происходит так, что атомные слои не отделя-

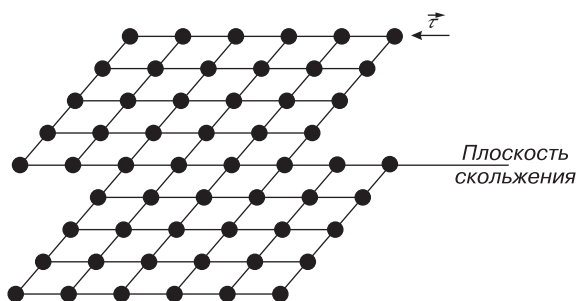
ются друг от друга, т. е. атомы в плоскости скольжения перемещаются на целое число трансляций и атомная структура сохраняется.

Рис. 4.13. Пластическая деформация двойникованием



Эксперименты показали, что процесс скольжения является анизотропным, т. е. смещение атомных слоев в кристалле происходит не в направлении действующей силы, а по кристаллографическим плоскостям и направлениям, определенной геометрией структуры. В плоскостях скольжения наблюдается, как правило, наиболее плотная упаковка атомов. Элементарные смещения при скольжении в плотноупакованных структурах требуют наименьшей силы, поскольку они являются меньшими из возможных смещений в кристалле.

Рис. 4.14. Пластическая деформация скольжением



Рассмотрим пример ГЦК-структуры. В ней существуют четыре плотноупакованные плоскости типа (111) (рис. 4.15, *a*). В каждой из них лежит по три направления скольжения. Следовательно, имеется 12 основных систем скольжения.

В кристаллах с ОЦК-структурой (рис. 4.15, *б*) основными плоскостями возможного скольжения являются плоскости типа (110) и имеется два направления скольжения с индексами $[147]$ в этих плоскостях. Нетрудно видеть, что общее число основных систем скольжения так же, как и в случае ГЦК-структуры, составляет 12.

В кристаллах, имеющих ГПУ-структуру (рис. 4.15, *в*), плоскостями скольжения являются плоскости базиса (0001) , а преимущественными направлениями скольжения — направления $[11\bar{2}0]$. Таким образом, в ГПУ-кристаллах имеет место только одна плоскость и три направления скольжения, что в совокупности образует три основные системы скольжения.

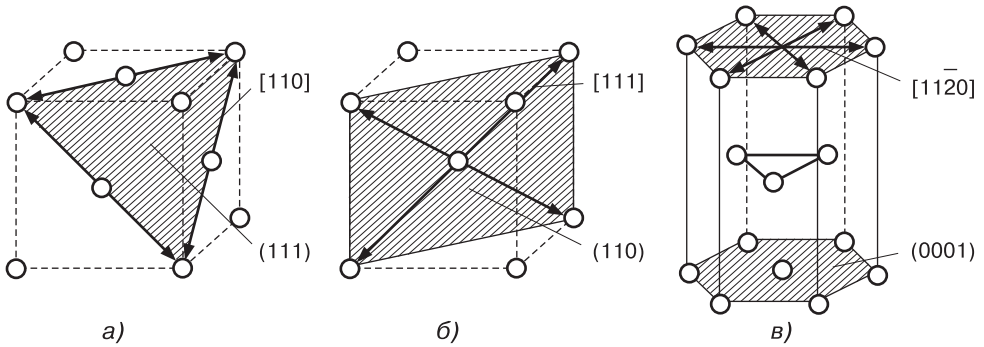


Рис. 4.15. Основные плоскости и направления скольжения в решетках: а) — ГЦК; б) — ОЦК; в) — ГПУ [74]

Если в кристалле нет четкой направленности связей, то в них имеется большее число систем возможного скольжения, чем объясняется их значительная пластичность. Это справедливо для металлов с ГЦК-решеткой, таких как алюминий Al, медь Cu, никель Ni, серебро Ag и др.

При нагружении монокристаллического образца, имеющего несколько систем возможного скольжения, пластическая деформация начнется в той системе, которая наиболее благоприятным образом ориентирована относительно направления действующих напряжений. Если известна ориентация кристалла относительно направления действующих напряжений, то можно вычислить касательную (скальвающую) составляющую напряжений, при которой начинается пластическая деформация в некотором из возможных направлений.

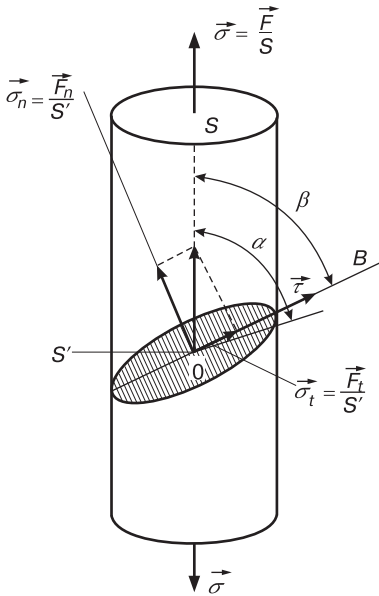


Рис. 4.16. К выводу касательной составляющей напряжений

Рассмотрим монокристалл в виде цилиндра с площадью сечения S , к которому по оси приложено растягивающее напряжение σ (рис. 4.16). Пусть скольжение происходит в плоскости S' . Площадь сечения цилиндра этой плоскостью составит величину $S' = S/\sin \alpha$, где α — угол между осью цилиндра и плоскостью скольжения.

Разложим силу на нормальную и тангенциальную составляющие (F_n и F_t соответственно) и вычислим касательное напряжение $\tau = F_t/S'$. Пусть направление вектора $\vec{\tau}$ совпадает с направлением возможного скольжения OB . Тогда скальвающее напряжение, приведенное к направлению скольжения OB , будет

$$\tau = \frac{F}{S} \sin \alpha \cos \beta = \sigma \sin \alpha \cos \beta. \quad (4.65)$$

Из формулы (4.65) видно, что скалывающее напряжение τ максимально, когда плоскость и направление скольжения составляют с осью цилиндра углы 45° .

Из вышесказанного следует, что нормальные напряжения практически не оказывают влияние на пластическую деформацию. Она происходит под действием касательных (скалывающих) напряжений. Пластическая деформация начинается в том случае, когда скалывающее напряжение τ превышает некоторое критическое значение, характерное для данного материала и данной системы скольжения. Критические напряжения деформации скольжения обычно значительно меньше критических напряжений деформации двойникования, поэтому первая встречается значительно чаще второй.

4.4.2. Хрупкое разрушение

В отличие от вязкого разрушения твердых тел, где этому процессу предшествует образование «шейки» малого сечения (рис. 4.5), хрупкое разрушение возникает после малой пластической деформации или вообще без нее. Такое разрушение наблюдается у неметаллов или у металлов при очень низких температурах. Оно должно происходить в идеальном случае в результате мгновенного разрыва межатомных связей по плоскости, перпендикулярной действующему нормальному напряжению. Теоретическая прочность на разрыв

$$\sigma_{теор} = \sqrt{\frac{\gamma_S B}{a}}, \quad (4.66)$$

где γ_S — удельная поверхностная энергия; B — модуль упругости Юнга; a — межатомное расстояние. Оценка этой величины по формуле (4.66) для стекла дает значение $\sigma = 8 \cdot 10^9$ Па, однако реальная прочность оказывается $\sigma = 8 \cdot 10^7$ Па. Такая ситуация имеет место для большинства твердых тел. Гриффитс дал объяснение этому различию. Он предположил, что в твердом теле существуют микротрещины, которые могут концентрировать вокруг себя большие напряжения. Пусть к пластинке единичной толщины приложено растягивающее напряжение σ (рис. 4.17). Тогда в единичном объеме пластины без трещины запасается упругая энергия:

$$\frac{\sigma \varepsilon}{2} = \frac{\sigma^2}{2B}, \quad \text{т. к.} \quad B = \frac{\sigma}{\Delta l/l} = \frac{\sigma}{\varepsilon}. \quad (4.67)$$

Если в пластине возникает поперечная трещина длиной L , то в зоне этой трещины высвобождается упругая энергия. Если трещина имеет плоскую эллипсоидальную форму с полуосями L и $L/2$, то в зоне такой трещины, т. е. в области объемом $\pi L^2/2$, упругая энергия пластины уменьшается на величину W :

$$W = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{B} \frac{\pi L^2}{2} = \frac{\pi \sigma^2 L^2}{4B}. \quad (4.68)$$

Возникновение трещины сопровождается появлением двух новых поверхностей с поверхностной энергией:

$$U = 2\gamma_S L. \quad (4.69)$$

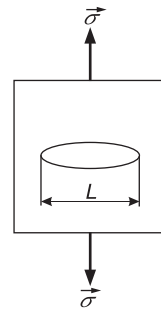


Рис. 4.17. Образование трещины по Гриффитсу [74]

С учетом (4.68) и (4.69) полное изменение энергии пластины T будет

$$T = U - W = 2\gamma_S L - \frac{\pi\sigma^2 L^2}{4B}. \quad (4.70)$$

Если длина трещины такова, что $\partial T/\partial L = 0$, то она находится в состоянии неустойчивого равновесия. Трещина большего размера быстро распространяется, т. к. упругая энергия при увеличении L уменьшается быстрее, чем увеличивается поверхностная. Трещина меньшего размера расти не будет и вовсе закроется.

Найдем критический размер трещины $L_{кр}$ из условия $\partial T/\partial L = 0$. Тогда

$$L_{кр} = \frac{4\gamma_S B}{\pi\sigma^2}. \quad (4.71)$$

Отсюда можно оценить напряжение, достаточное для того, чтобы тело, содержащее трещину размером $L_{кр}$, разрушилось:

$$\sigma = 2 \left(\frac{\gamma_S B}{\pi L} \right)^{1/2}. \quad (4.72)$$

Условие нестабильного роста трещины (4.72) было найдено Гриффитсом без учета напряженного состояния у кончика трещины, вблизи которого концентрируются напряжения. Острая трещина с радиусом в вершине, равным межатомному расстоянию a , приводит к локальному повышению напряжения до значения

$$\sigma_{\max} = \sigma \left(1 + 2\sqrt{\frac{L}{2a}} \right). \quad (4.73)$$

Комбинируя формулы (4.73) и (4.66) при $\sigma_{\max} = \sigma_{теор}$, получим

$$\sigma = \left(\frac{\gamma_S B}{2L} \right)^{1/2}. \quad (4.74)$$

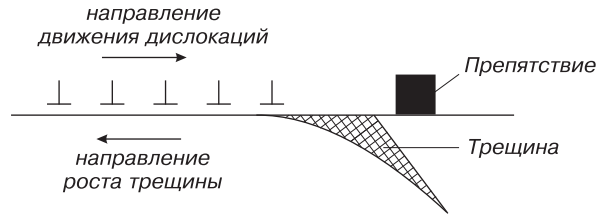
Это значит, что если в твердом теле имеется трещина длиной L с радиусом у вершины, равным межатомному расстоянию a , то при достижении величины приложенного напряжения σ значения, соответствующего формуле (4.74), локальное напряжение у вершины трещины достигнет $\sigma_{теор}$ и трещина будет распространяться вплоть до разрушения пластины. Если трещину притупить, то ее распространение прекращается.

Трещины могут возникать в процессе изготовления и механической обработки, чаще в последнем случае.

Существует несколько возможных механизмов зарождения трещины при приложении к твердому телу механического напряжения. Один из них — дислокационный. Представим, что к кристаллу приложено растягивающее напряжение, вызывающее в нем скольжение краевых дислокаций вдоль какой-либо плоскости скольжения (рис. 4.18).

Пусть на пути движущихся дислокаций встречается препятствие (граница зерен, места пересечения плоскостей скольжения). Если процесс происходит при низкой температуре, то головная дислокация у препятствия остановится. Следующая дислокация «наваливается» на нее, и головная испытывает давление. Оно растёт по мере подхода следующих дислокаций.

Рис. 4.18. Образование трещины под действием нормальных напряжений



Напряжение может оказаться таким большим, что вблизи головной дислокации возникает клиновидная трещина. Она представляет собой объединение ближайших к препятствию дислокаций.

На прочность твердых тел большое влияние оказывает состояние их поверхности. Иоффе показал, что после погружения кристаллов поваренной соли в воду их прочность на разрыв возрастает с $4,9 \cdot 10^6$ Па до $1,6 \cdot 10^9$ Па, т. е. становится близкой к теоретической. Присутствие в окружающей среде активных веществ, способных адсорбироваться, снижает поверхностную энергию. Частицы, адсорбированные на поверхности тела, проникают вглубь, распирают зародышевые трещинки и уменьшают разрывную прочность тела.

Для уменьшения влияния трещин и царапин их необходимо, как говорят, «залечивать» либо как-то от них избавляться. Один из способов — удаление приповерхностного слоя травлением в растворе. Другой способ — облучение ускоренными ионами (ионная имплантация).

Достижение теоретической прочности твердых тел является далекой перспективой и очень важной задачей физики твердого тела. Необходимо развивать количественную теорию дислокаций, разгадать механизм образования «усов», изучить влияние примесей на процессы деформации и разрушения. К этому классу задач относятся также проблемы получения особо чистых материалов.

На рис. 4.19 приведена схематическая диаграмма, иллюстрирующая области, в которых находятся показатели прочности некоторых материалов, применяемых в технике, а в табл. 4.4 [98] даны характеристики конструкционных сплавов, полученные экспериментально при испытании их на разрыв.

Таблица 4.4. Характеристики некоторых сплавов по испытанию на разрыв

Сплав (марка)	B , ГПа	Разрушающее растяжение, %
Углеродистая сталь (1040)	200	17
Низкоуглеродная сталь (8630)	193	22
Нержавеющая сталь (304)	200	40
Нержавеющая сталь (410)	200	22
Тугоплавкая сталь (410)	200	22
Алюминий (3003-Н14)	70	8–16
Магний в слитках (AM100A)	45	2
Алюминиевая бронза	110	34
Монель 400 (никелевый сплав)	179	39,5

Одной из важнейших характеристик материала является его твердость. Твердостью называется свойство материала оказывать сопротивление пластической

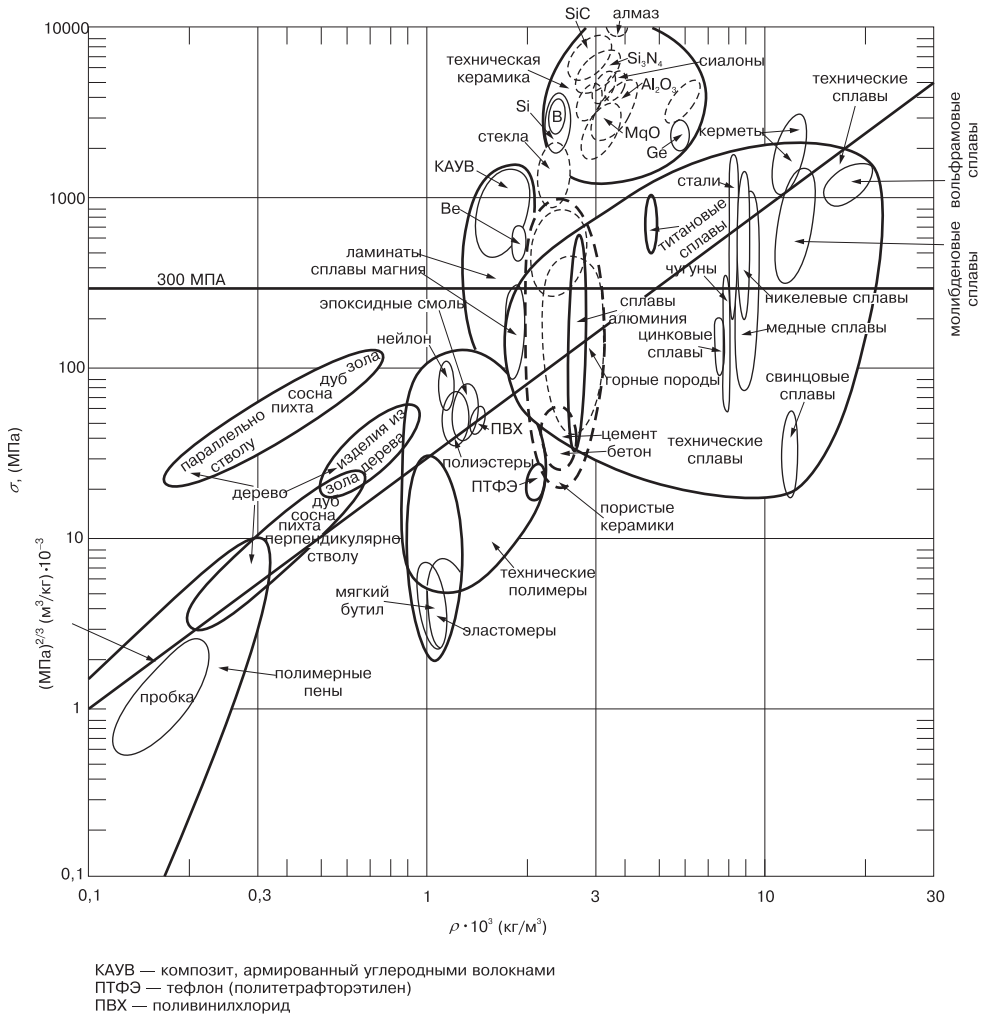


Рис. 4.19. Прочность в зависимости от плотности $\sigma(\rho)$ некоторых материалов [102]

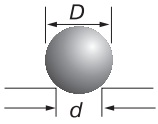
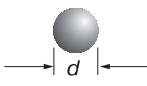
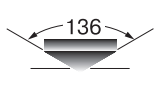
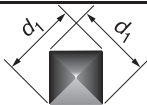
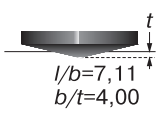
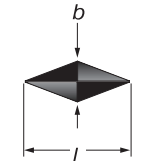
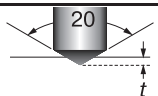

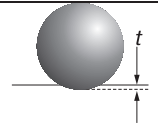

деформации при контактном воздействии в поверхностном слое. Твердость зависит от структуры, химического состава, напряженного состояния материала.

Измерение твердости осуществляется быстро и просто, при этом материал не подвергается разрушению. Вследствие быстроты и простоты измерение твердости получило широкое применение для контроля качества изделий из металлов и сплавов. Твердость, определяемая в микроскопически малых объемах, называется микротвердостью [72, 99].

Определение микротвердости необходимо для испытания тонких покрытий, отдельных структурных составляющих — зерен, отдельных фаз и т. д. Для опытного определения твердости материала имеются различные методы, такие как методы Бринелля, Роквелла, Виккерса. Практически все они основаны на дефор-

мации отполированной поверхности исследуемого материала с помощью специальных инденторов с заранее известными размерами, изготовленных из твердых материалов (алмазные пирамидки, стальные шарики и конусы) (табл. 4.5).

Таблица 4.5. Основные методы определения микротвердости [34, 99]

Метод	Индентор	Форма отпечатка		Нагрузка	Формула для расчета микротвердости
		вид сбоку	вид сверху		
Бринелля	сфера диаметром 10 мм из стали или карбида вольфрама			P	$BHN = \frac{2P}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$
Виккерса	алмазная пирамидка			P	$VHN = 1,72 \frac{P}{d_1^2}$
микротвердость	алмазная пирамидка			P	$KHN = 14,2 \frac{P}{l^2}$
Роквелла	алмазный конус				$\left. \begin{matrix} R_A = \\ R_C = \\ R_D = \end{matrix} \right\} 100 - 500t$
A } C } D }				60 кг	
				150 кг	
				100 кг	
B } F } G } E } H }	стальная сфера диаметром 1/16 дюйма			100 кг	$\left. \begin{matrix} R_B = \\ R_F = \\ R_G = \\ R_E = \\ R_H = \end{matrix} \right\} 130 - 500t$
				стальная сфера диаметром 1/8 дюйма	
	150 кг				
	100 кг				
	60 кг				

Прикладывая определенную нагрузку к индентору, получают отпечаток на поверхности твердого тела. Измеряя под микроскопом размеры получившихся отпечатков, по специальным таблицам можно установить твердость или микротвердость исследуемого материала.

4.5. Космический лифт

Важнейшие приложения, вытекающие из оценок теоретической прочности твердых тел, будут использованы при освоении космического пространства. Истощение ресурсов Земли приведет к тому, что наиболее выгодным бизнесом в недалеком будущем должны стать перевозки с орбиты и на орбиту. Та страна, которая станет контролировать эти грузоперевозки, будет контролировать и экономику всей планеты. В настоящее время несомненным лидером в этой области является Россия. Например, в 2004 году из всех отправленных на орбиты ракет-носителей 42,6 % приходится на нашу страну, 29,6 % — на США, 14,8 % — на Китай, 5,6 % — на Европейское космическое агентство, 1,9 % — на Индию и 5,6 % — на программу «Морской старт». Сейчас стоимость доставки на орбиту килограмма груза обходится примерно в 10–15 тысяч долларов. Однако существуют проекты, позволяющие снизить эту стоимость в сотни раз. Основным из них является проект космического лифта.

В 1894 году Константин Циолковский предложил идею канатной дороги на орбиту. С космической станции, находящейся на геостационарной орбите с высотой порядка 100 000 км, на Землю будет опущен «трос», представляющий собой своеобразный монорельс, который в натянутом состоянии соединит планету и космическую станцию в жесткую систему. По канату будет двигаться платформа, доставляющая груз с поверхности Земли на космическую станцию. Большую часть пути (выше 36 тысяч километров) платформа будет подниматься за счет центробежной силы вращения Земли без затрат энергии. Для начального старта капсулы потребуются усилия, но, как только она будет приближаться к конечной станции, ее скорость будет увеличиваться из-за центростремительного ускорения всей системы. На конечной станции, если это необходимо, капсула отсоединяется от лифта и выходит в открытый космос. Скорость капсулы при этом будет составлять 11 км/с. Этой скорости достаточно для того, чтобы начать путешествие к Марсу и другим планетам. Таким образом, затраты на пуск капсулы будут только в начале ее пути на орбиту. Спуск может производиться в обратном порядке — в конце спуска капсулу будет ускорять гравитационное поле Земли. Можно использовать космический лифт в качестве «пусковой платформы» для космических кораблей, запускаемых к другим планетам (Марсу, Венере), спутникам и астероидам. Это поможет сократить расходы, связанные с традиционным запуском ракет. Также можно построить лифт грузоподъемностью до 100 тонн, что позволит создать на орбите большие колонии и орбитальные станции.

Проведем оценку верхнего предела прочности нити, состоящей из одномерной цепочки одинаковых атомов (мононити) и связывающей Землю и космическую станцию. Пусть H_0 — высота геостационарной орбиты. На элемент мононити длиной dH , находящийся на расстоянии H от поверхности Земли, действует сила тяжести dP , равная

$$dP = \frac{m_0 g_0}{\langle a \rangle} \left(\frac{R}{R + H} \right)^2 dH, \quad (4.75)$$

поскольку ускорение свободного падения g зависит квадратично от расстояния до поверхности Земли. В формуле (4.75) m_0 — масса атома в цепочке, g_0 — ускорение свободного падения у поверхности Земли, $\langle a \rangle$ — среднее межатомное расстояние в цепочке.

За счет центростремительного ускорения сила натяжения нити dN уменьшится на величину

$$\frac{m_0 \omega^2}{\langle a \rangle} (R + H) dH, \quad (4.76)$$

где ω — угловая скорость вращения Земли.

После интегрирования получаем, что сила натяжения мононити определяется следующим выражением:

$$N = \frac{m_0 g_0 R^2}{\langle a \rangle} \left(1 - \frac{R}{R + H_0} \right) - \frac{m_0 \omega^2 R^2}{2 \langle a \rangle} \left[\left(\frac{H_0 + R}{R} \right)^2 - 1 \right]. \quad (4.77)$$

Представляя модель мононити как цепочку из атомов углерода С с межатомным расстоянием $a = 1,39 \text{ \AA}$, характерным для углеродных нанотрубок, получаем, что на высоте около 140 000 км от поверхности Земли сила тяжести компенсируется центробежной силой. Максимальное значение силы натяжения составляет $6,7 \cdot 10^{-9} \text{ Н}$, что в 5 раз меньше силы, необходимой для разрыва химической связи между атомами углерода. Таким образом, моноатомная нить может обеспечить подъем груза, вес которого в 3–5 раз больше, чем ее собственный вес.

Главной проблемой, затрудняющей и делающей невозможной практическую реализацию идеи космического лифта, до последнего времени являлась недостаточная механическая прочность материала для монорельса. При использовании стального троса при его диаметре на уровне Земли в 1 см на уровне спутника этот трос должен обладать диаметром в несколько сот километров. Это означает, что сталь и прочие привычные нам материалы непригодны для строительства лифта.

Как уже было отмечено в § 1.7, углеродные нанотрубки обладают достаточно высокой прочностью, и решение проблемы создания космического лифта сейчас связывают именно с этим материалом. Однослойные углеродные нанотрубки прочнее стали в 100 раз и теоретически в несколько раз прочнее, чем необходимо для постройки лифта. Исследователи из NASA предложили использовать не нить, а ленту, толщина которой не будет превышать нескольких десятков микрон. При этом нет необходимости делать всю ленту длиной 100 тысяч километров из цельных нанотрубок. Отдельные фракции, состоящие из нанотрубок длиной до 2 см, будут иметь такую же прочность разрыва, как и длинные. Лента, как предполагается, будет представлять собой полимерную структуру с включениями нанотрубок. К настоящему времени уже создана ткань, состоящая из нанотрубок длиной 1 м и шириной 5 см. Как и ожидалось, лента обладает высокой прочностью, и ее структура приведена на рис. 4.20 [28, 33].

На рис. 4.21 приведен вариант устройства космического лифта, реализующий основные идеи Циолковского [33].

В большинстве проектов космического лифта применяются однослойные нанотрубки. У многослойных нанотрубок выше прочность на разрыв, но они тяжелее, и их отношение прочности к плотности ниже. Возможный вариант — использование соединения однослойных нанотрубок под высоким давлением. При этом, хотя и теряется прочность на разрыв из-за замещения sp^2 -связи (графит, нанотрубки) на sp -связь (алмаз), они будут лучше удерживаться в одном волокне

силами Ван-дер-Ваальса и дадут возможность производить волокна произвольной длины [28].

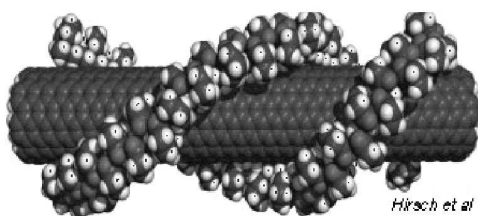
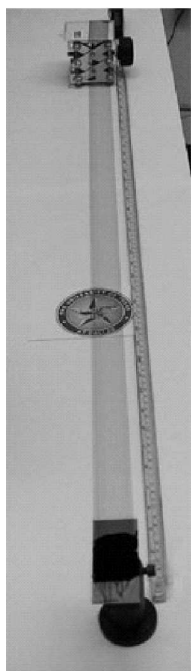


Рис. 4.20. Лента из нанотрубок и нанотрубка, покрытая белками-маркерами

Несомненно, строительство космических лифтов обойдется дорого. Однако их операционные расходы невелики, поэтому их разумнее всего использовать в течение длительного времени для очень больших объемов грузов. В настоящее время рынок запуска грузов может быть недостаточно велик, чтобы оправдать строительство лифта, но резкое уменьшение цены должно привести к большому разнообразию грузов. Таким же образом оправдывает себя прочая транспортная инфраструктура — шоссе и железные дороги.

Задачи

4.1. Германий имеет ГЦК кубическую элементарную ячейку с периодом a , в которой атомы занимают следующие положения:

$$\begin{aligned}
 & 1. [000]; \quad 2. \left[\left[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right] \right]; \quad 3. \left[\left[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \right] \right]; \quad 4. \left[\left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right]; \\
 & 5. \left[\left[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right] \right]; \quad 6. \left[\left[\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \right] \right]; \quad 7. \left[\left[\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} \right] \right]; \quad 8. \left[\left[\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \right] \right].
 \end{aligned}$$

Ближайшими соседями 5-го атома являются четыре атома, так что атом находится в центре правильного тетраэдра, образованного первыми четырьмя

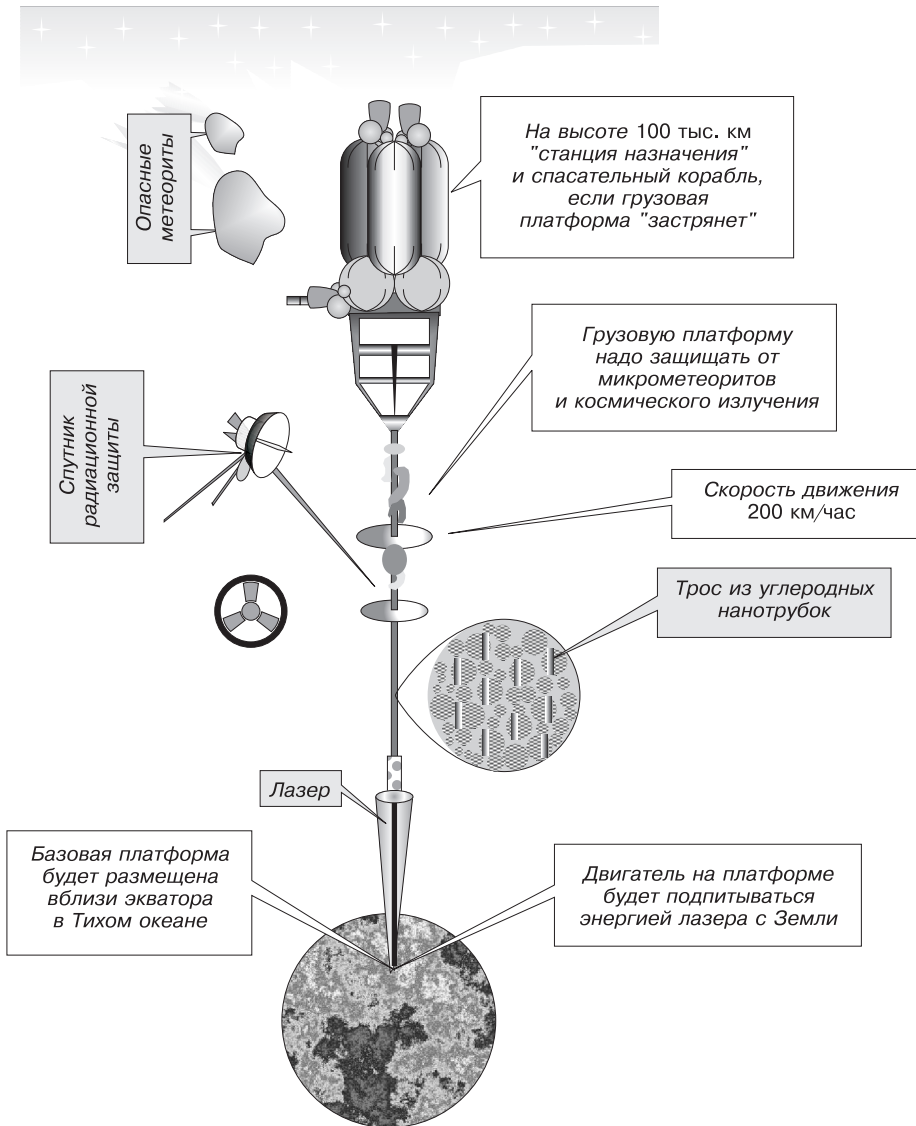


Рис. 4.21. Вариант устройства космического лифта [28, 33]

атомами. Кристалл подвергнут деформации, при которой тензор конечной деформации имеет вид

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}.$$

Вычислить длины связей между 5-м атомом и окружающими четырьмя атомами и углы между направлениями этих связей в деформированном состоянии, при-

нимая во внимание, что расстояния и углы элементарной ячейки изменяются в соответствии с макроскопической деформацией.

- 4.2. Решить уравнение распространения упругих волн бесконечно малой амплитуды для пьезоэлектрического твердого тела кубической симметрии, если направление распространения

а) $[100]$; б) $[110]$.

Были получены следующие результаты для скорости акустических волн в кристалле InSb при 20°C (табл. 4.6):

Таблица 4.6

Направление распространения	Направление поляризации	Скорость, $10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$
$[110]$	$[110]$	$3,7664 \pm 0,0003$
$[110]$	$[1\bar{1}0]$	$1,6251 \pm 0,0002$
$[110]$	$[001]$	$2,2862 \pm 0,0002$
$[100]$	$[100]$	$3,4068 \pm 0,0003$
$[100]$	$[010]$	$2,2864 \pm 0,0002$

Показать, что хотя InSb и не является пьезоэлектриком, приведенные результаты согласуются в пределах экспериментальной ошибки с результатом, который можно ожидать для пьезоэлектрического кристалла. Определить три упругие постоянные, характеризующие этот материал (плотность InSb можно принять равной $5,7747 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$).

ГЛАВА 5

ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В твердом теле атомы при любой температуре непрерывно совершают колебания около среднего положения равновесия. Если амплитуды таких колебаний малы, то их можно считать гармоническими. При повышении температуры амплитуда колебаний растёт. Поскольку, как было уже показано выше, атомы в твердом теле связаны между собой силами межатомной связи, то возбуждение колебания одного атома передается ближайшим соседям и т. д. Такой процесс сравним с распространением звуковых волн в среде. Все возможные колебания связанных атомов можно представить как совокупность взаимодействующих упругих волн различной длины, распространяющихся по всему объему кристалла. При этом, т. к. твердое тело ограничено по размеру, при данной температуре устанавливается стационарное состояние колебаний, которые представляют собой суперпозицию стоячих волн.

Теория колебаний атомов кристаллической решетки лежит в основе объяснения многих физических явлений, таких как теплоемкость, теплопроводность, тепловое расширение, электропроводность и др. Но прежде чем рассматривать основы теории тепловых колебаний атомов в кристалле, полезно ознакомиться с более простым случаем — распространением упругих волн в однородной непрерывной среде. Моделью такой среды можно считать однородную струну.

5.1. Одномерные колебания однородной струны

Рассмотрим однородную бесконечную струну с линейной плотностью ρ , вдоль которой может распространяться продольная волна [59]. Обозначим σ нормальные упругие напряжения, возникающие в струне. Тогда на элемент струны длиной Δx и площадью поперечного сечения S (рис. 5.1) действуют силы: $S\sigma(x)$ слева и $S\sigma(x + \Delta x)$ справа. Результирующая сила, действующая на этот элемент струны, будет

$$F = S\sigma(x + \Delta x) - S\sigma(x). \quad (5.1)$$

Результат действия силы F заключается в смещении центра масс элемента Δx , которое обозначим $u(x, t)$. Тогда, приняв $\rho S \Delta x = m$

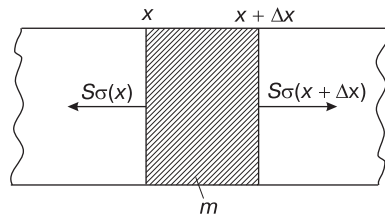


Рис. 5.1. К выводу уравнения распространения упругих волн в однородной струне

массу элемента, где ρ — плотность материала струны, в соответствии со вторым законом Ньютона можно записать уравнение движения:

$$\rho S \Delta x \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = S \sigma(x + \Delta x) - S \sigma(x), \quad (5.2)$$

где $\partial^2 u / \partial t^2$ — ускорение.

Поделив обе части уравнения (5.2) на Δx и приняв условие малости этого элемента $\Delta x \rightarrow 0$, получим

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x}. \quad (5.3)$$

Как было показано в главе 4, закон Гука для изотропных твердых тел имеет вид

$$\sigma = B \varepsilon, \quad (5.4)$$

где B — модуль Юнга (отношение силы F , действующей на тело, к величине относительного удлинения $\Delta l / l$), а ε — деформация. Поскольку $\varepsilon = \partial u / \partial x$, то можно записать

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = B \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = B \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (5.5)$$

Окончательно уравнение движения для смещения $u(x, t)$ примет вид

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{B}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (5.6)$$

Уравнение (5.6) соответствует упругой волне, распространяющейся вдоль однородной струны. Решение этого уравнения можно найти в виде продольной монохроматической волны:

$$u = u_0 \sin(kx - \omega t), \quad (5.7)$$

где u_0 — амплитуда колебаний; k — волновое число, равное $2\pi/\lambda$ (λ — длина волны); ω — циклическая частота колебаний; t — время.

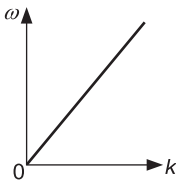
Найдем зависимость частоты от волнового числа, подставив решение (5.7) в уравнение движения (5.6):

$$\omega = k \sqrt{\frac{B}{\rho}} = kv, \quad (5.8)$$

где v — скорость распространения волны вдоль струны.

Из формулы (5.8) следует, что для упругой волны, распространяющейся вдоль бесконечной однородной упругой струны, частота колебаний линейно зависит от волнового числа (рис. 5.2).

Рис. 5.2. Вид зависимости частоты колебаний непрерывной однородной струны от волнового числа



Скорость распространения волны $v = \sqrt{B/\rho}$ для данного материала струны — величина постоянная, поскольку модуль упругости B и плотность ρ характеризуют конкретный материал. Например, в железной струне с $B = 2,1 \cdot 10^{11}$ Па и $\rho = 7,8 \cdot 10^3$ кг/м³ скорость волны составит значение $v = 5 \cdot 10^3$ м/с.

5.2. Гармоническое приближение

Перейдем от рассмотрения колебаний в модели непрерывной однородной среды к колебаниям системы дискретных частиц. Такой системой является кристаллическая решетка.

Модель неподвижных атомов в кристалле противоречит основным постулатам квантовой теории. В частности, она противоречит *принципу неопределенности Гейзенберга*, который заключается в том, что если точно определена координата частицы, то импульс ее не определен, и наоборот [57, 64]. В математическом представлении этот принцип в случае одномерного движения частицы выглядит так:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar. \quad (5.9)$$

Соотношение (5.9) означает, что квантовая частица не может находиться в покое ($p_x = 0$; $\Delta p_x = 0$) в определенном месте пространства ($\Delta x = 0$). Локализация частицы в какой-либо точке означает определенность ее координаты ($\Delta x \rightarrow 0$), что должно привести к росту неопределенности ее импульса Δp_x и соответственно кинетической энергии $(\Delta p_x)^2/(2m)$, что является энергически невыгодным. Кроме того, увеличение Δx приведет к росту потенциальной энергии $\beta (\Delta x)^2/2$ (β — коэффициент квазиупругой силы), что также является невыгодным.

Будем исходить из зависимости потенциальной энергии взаимодействия атомов от межатомного расстояния (рис. 2.1), характер которой обусловлен совокупностью ион-ионных, ион-электронных и электрон-электронных взаимодействий, определяющих силы межатомного взаимодействия. Минимум кривой отвечает балансу сил притяжения и отталкивания и имеет место при $r = r_0$, что отвечает равновесному расстоянию между частицами. При $r < r_0$, как видно из рис. 2.3, преобладают силы отталкивания, а при $r > r_0$ — силы притяжения. Силы, действующие на атом, связаны с потенциальной энергией межатомного взаимодействия соотношением

$$\vec{F} = -\text{grad } U = -\frac{\partial U}{\partial r} \frac{\vec{r}}{r}, \quad (5.10)$$

где \vec{r} — радиус-вектор, связывающий атом в начале координат с взаимодействующим с ним соседним атомом.

Таким образом, при $r < r_0$ производная энергии $\partial U/\partial r < 0$ и сила взаимодействия \vec{F} направлена так же, как и радиус-вектор \vec{r} . При $r > r_0$ производная $\partial U/\partial r > 0$ и направление силы \vec{F} противоположно направлению вектора \vec{r} . И, наконец, при $r = r_0$ производная $\partial U/\partial r = 0$ и $F = 0$.

Для малых отклонений от точки равновесия, как было показано в гл. 2, потенциальную энергию системы взаимодействующих атомов $U(r)$ можно разложить в ряд Тейлора вблизи точки $r = r_0$:

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} \cdot (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} \cdot (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_{r=r_0} \cdot (r - r_0)^3 + \dots \quad (5.11)$$

Из кривой зависимости потенциальной энергии от расстояния между атомами (рис. 2.2) следует, что первая производная $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$, а вторая производная $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} > 0$. Если, как чаще и бывает, вблизи точки $r = r_0$ силы отталкивания меняются быстрее, чем силы притяжения, то третья производная $\left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_{r=r_0} < 0$.

Обозначим в формуле (5.11) $U(r_0) = U_0$, $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r=r_0} = \beta$, $\left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3}\right)_{r=r_0} = 2\gamma$, а смещение из положения равновесия $r - r_0 = u$, тогда

$$U(r) + U_0 = \frac{1}{2}\beta u^2 - \frac{1}{3}\gamma u^3. \quad (5.12)$$

В результате сила, действующая на атом при его движении вдоль оси,

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\beta u + \gamma u^2. \quad (5.13)$$

В гармоническом приближении ограничиваются линейной зависимостью силы от смещения:

$$F = -\beta u. \quad (5.14)$$

Формула (5.14) отвечает закону Гука, поэтому при рассмотрении колебаний атомов в гармоническом приближении силу F называют *квазиупругой*.

Колебания под действием возвращающей силы, пропорциональной смещению, называют *гармоническими колебаниями*.

Итак, основные положения гармонического приближения заключаются в следующем:

- средние равновесные расстояния между соседними атомами отвечают минимуму кривой потенциальной энергии $U(r)$ и соответствуют статической модели кристалла;
- атомы колеблются относительно средних положений своих центров тяжести, причем если амплитуды колебаний достаточно малы, то можно ограничиться учетом только квадратичного члена в разложении (5.11).

Гармоническая модель согласуется со многими экспериментальными данными. Однако некоторые свойства кристаллов, например тепловое расширение, могут быть объяснены лишь при учете кубического слагаемого в выражении для энергии (5.11). Такое приближение называют *ангармоническим*.

5.3. Колебания одномерной моноатомной цепочки атомов

Основные качественные особенности тепловых колебаний атомов кристаллической решетки можно выяснить, рассматривая гармонические колебания атомов в двух простейших одномерных моделях: моноатомной и двухатомной цепочек [59].

Рассмотрим модель колебаний одинаковых атомов массой m , находящихся в одномерной цепочке в гармоническом приближении. Пусть в этой цепочке находится N атомов. Обозначим смещение n -го атома u_n , а атома, отстоящего от

него на p узлов, — u_{n+p} . Примем в качестве положительных смещения атомов вправо от положения равновесия, а отрицательных — влево (рис. 5.3).

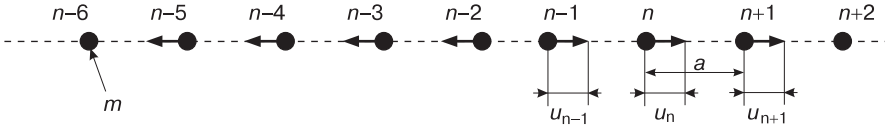


Рис. 5.3. Одномерная цепочка атомов

Каждый атом смещается только вдоль цепочки, что следует из требования одномерности модели. Такие смещения характерны для продольной волны.

Пусть атомы связаны между собой *квазиупругой* силой F с коэффициентом упругости β . Найдем уравнение движения n -го атома в цепи. В равновесном положении силы, действующие на атомы, равны нулю. При произвольных смещениях на каждый n -й атом будет действовать сила со стороны других атомов, отстоящих от него на p межатомных расстояний. В соответствии с элементарным законом Гука эту силу для пары атомов с номерами n и p можно представить в виде

$$F_{n,p} = -\beta_p (u_n - u_{n+p}), \quad (5.15)$$

где β_p — коэффициент квазиупругой силы, действующей между атомами, находящимися на расстоянии pa .

Суммарная сила, действующая на n -й атом со стороны всех атомов цепочки, будет

$$F_n = \sum_p \beta_p (u_{n+p} - u_n). \quad (5.16)$$

Уравнение движения n -го атома под действием силы F_n :

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \sum_p \beta_p (u_{n+p} - u_n). \quad (5.17)$$

Решение этого уравнения будем искать в виде суперпозиции волн:

$$u_{n+p} = u_0 \cdot \exp(i(n+p)ka) \exp(-i\omega t), \quad (5.18)$$

где u_0 — смещение атома с $n = 0$ в момент времени $t = 0$; ω — частота колебаний волны; k — волновое число. По аналогии с (5.18) для n -го атома

$$u_n = u_0 \cdot \exp(inka) \exp(i\omega t). \quad (5.19)$$

Подставив формулы (5.19) и (5.18) в (5.17), получим:

$$-m\omega^2 u_n = \sum_p \beta_p (\exp(ikpa) - 1) u_n, \quad -m\omega^2 = \sum_p \beta_p (\exp(ikpa) - 1). \quad (5.20)$$

В выражении (5.20) суммирование ведется по всем целым p от $-N/2$ до $+N/2$. Если принять, что $p > 0$, то, т. к. все атомы в цепочке одинаковы, $\beta_p = \beta_{-p}$ и выражение (5.20) можно записать в виде

$$m\omega^2 = 2 \sum_{p>0} \beta_p (-\cos(pka) + 1). \quad (5.21)$$

Таким образом:

- колебания атомов в дискретной цепочке (и кристалле) отличаются от колебаний в континууме и могут рассматриваться как движение N связанных между собой осцилляторов;
- можно перейти от рассмотрения колебаний совокупности взаимодействующих атомов к совокупности невзаимодействующих волн, распространяющихся по цепочке в результате колебательных движений атомов.

Будем считать в первом приближении, что имеют место только короткодействующие силы, а значит, существенны только взаимодействия между соседними атомами. Итак, $\beta_1 = \beta$, а β_p при $p > 1$ равно нулю. Тогда уравнение (5.21) преобразуется к виду

$$m\omega^2 = 2\beta(1 - \cos ka) = 4\beta \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right), \quad (5.22)$$

$$\omega = \pm 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \sin \frac{ka}{2}. \quad (5.23)$$

В выражении (5.23) в правой части присутствует знак минус, однако т. к. частота не может быть отрицательной, то этот знак относится к направлению волнового вектора, т. е. при отрицательных значениях волнового числа $\sin \frac{ka}{2} < 0$, следовательно, $\omega > 0$.

Проанализируем формулу (5.23):

1. Принимая ряд допущений мы пришли к тому, что частота колебаний не зависит от номера атома в цепочке, а это значит, что все атомы в ней колеблются с одной и той же частотой.
2. Поскольку $\sin(ka/2) \leq 1$, то максимальное значение частоты $\omega_{\max} = 2\sqrt{\beta/m}$ (при $\sin(ka/2) = 1$). Это условие выполняется при $ka/2 = \pm\pi/2$. Отсюда следует, что максимальное значение частоты соответствует волновому числу $k_{\max} = \pi/a$. Длину волны Λ_{\min} , имеющей максимальную частоту, можно определить из условия $2\pi/\Lambda_{\min} = \pi/a$, откуда $\Lambda_{\min} = 2a$. Таким образом, минимальная длина волны, распространяющейся вдоль одномерной цепочки одинаковых атомов, равна удвоенному периоду цепочки.

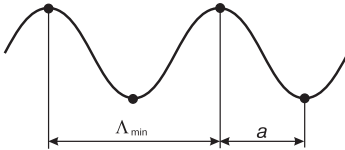


Рис. 5.4. Мгновенный профиль поперечной волны

Наиболее интересно здесь существование нижнего предела Λ_{\min} , т. к. в непрерывной упругой среде он отсутствует. Причина существования Λ_{\min} состоит в том, что в дискретной среде волны с длиной меньше $2a$ распространяться не могут. Это видно на изображении мгновенного профиля поперечной волны (рис. 5.4), где соседние атомы, обозначенные кружками, движутся в противофазе.

3. Максимальная частота ω_{\max} определяет собственную частоту колебаний атомов под действием силы $F = -4\beta \cdot u$, как следует из уравнения

$$m\omega_{\max}^2 u = F', \quad \text{где} \quad F' = -m \frac{4\beta}{m} u = -4\beta u.$$

Эта сила действует на атом в цепочке в том случае, когда соседние атомы колеблются в противофазе с одинаковой амплитудой.

4. При малых значениях волнового числа ($k \rightarrow 0$)

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega = \lim_{k \rightarrow 0} 2 \sqrt{\frac{\beta}{m} \frac{ka \sin \frac{ka}{2}}{ka/2}} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} k. \quad (5.24)$$

Из формулы (5.24) следует, что при $k \rightarrow 0$ частота колебаний линейно зависит от волнового вектора. Эта зависимость аналогична рассмотренной выше зависимости частоты от волнового вектора для звуковых волн, распространяющихся в непрерывной упругой среде (в однородной струне). Как было показано для однородной струны, скорость распространения упругой (звуковой) волны $v = \sqrt{B/\rho}$.

Установим аналогичную зависимость для рассматриваемого здесь случая одномерной монокристаллической цепочки. Пусть $f_{n,n+1}$ — сила, действующая на n -й атом со стороны $n+1$ -го. В соответствии с формулой (5.15) $f_{n,n+1} = -\beta(u_n - u_{n+1})$. Относительное смещение атомов будет равно $\frac{u_{n+1} - u_n}{a}$, тогда

$$F = \frac{-\beta(u_n - u_{n+1}) \cdot a}{u_{n+1} - u_n} = \beta a. \quad (5.25)$$

Плотность монокристаллической цепочки равна m/a , таким образом, скорость распространения звуковой волны в этом случае

$$v = \sqrt{\frac{\beta a^2}{m}} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}}. \quad (5.26)$$

Следовательно, в случае низких частот дискретность цепочки не сказывается и частота зависит от волнового числа k с коэффициентом пропорциональности, равным скорости v звуковой волны, распространяющейся в цепочке $\omega = vk$. Тогда цепочку можно рассматривать как однородную упругую струну или стержень. С возрастанием волнового вектора k наблюдается отклонение от линейного закона — *дисперсия частоты*. Поэтому зависимость $\omega(k)$ называется дисперсионной (рис. 5.5).

Цепочка из одинаковых атомов ведет себя в отношении распространения акустических волн как упругая струна только тогда, когда длины этих волн значительно превышают удвоенный период цепочки $2a$. Короткие волны, которым соответствует более высокая частота колебаний частиц, распространяются медленнее, чем длинные, вследствие инерции масс частиц, образующих цепочку.

5.3.1. Зоны Бриллюэна

Из формулы (5.23) следует, что частота ω является периодической функцией волнового числа k , причем область периодичности заключена в пределах $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$. $\sin(\pm ka/2) = 1$ принимает значения 0 или 1 при $\pm ka/2 = \pi n/2$ ($n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$). Поскольку n — целое число, то разрешены не все значения волновых чисел k . Таким образом, в цепочке из N атомов могут распространяться колебания не с любыми значениями длины волны, следовательно, имеется

дискретный набор волн, соответствующий разрешенным значениям волнового вектора k . Найти этот набор можно, если задать циклические граничные условия (*граничные условия Борна – Кармана*), которые позволяют рассматривать процесс распространения упругих волн без учета эффектов отражения на границах кристалла.

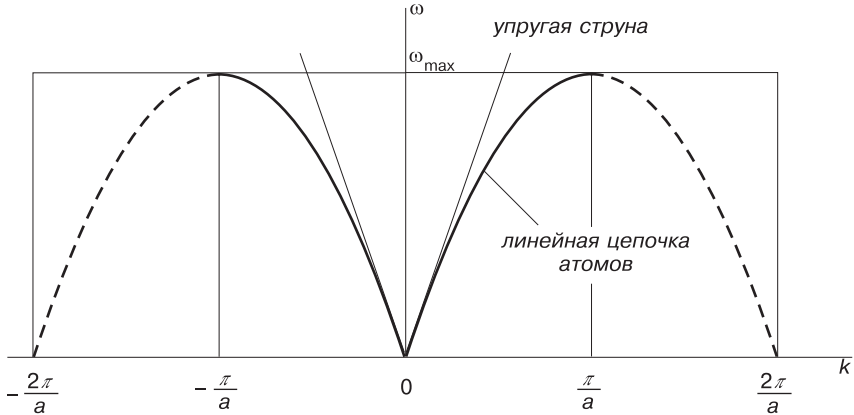


Рис. 5.5. Дисперсионная кривая для линейной цепочки одинаковых атомов [78]

Ясно, что силы, действующие на атомы в середине моноатомной цепочки, отличаются от сил, действующих на ее концах, это приводит к тому, что положения равновесия на концах цепочки нарушаются. Неэквивалентность в положении атома внутри цепочки и на ее границах исчезает, если соединить противоположные концы цепочки в кольцо. В этом случае смещение n -го атома будет эквивалентно смещению $n + N$ -го (полный оборот цепочки). Эту эквивалентность можно продолжать до бесконечности. Для цепочки из N атомов циклические граничные условия записываются в виде

$$u_n = u_{n+N} = \exp(ik(n + N)a). \tag{5.27}$$

$\exp(ikNa) = 1$, следовательно, $\cos(kNa) = 1$. Отсюда следует, что равенство (5.27) выполняется при условии, что $kNa = 0, 2\pi, 4\pi, \dots, 2\pi n$, где n — целое число.

Таким образом, $k = \frac{2\pi}{Na} \cdot n = \frac{2\pi}{L} \cdot n$, где L — длина цепочки. Следовательно, волновые числа меняются дискретно с шагом $2\pi/L$, или *квантуются*.

Определив n_{\max} из условия $\pm\pi/a = 2\pi/Na \cdot n_{\max}$, видим, что область изменения значений n лежит в пределах $-N/2 \leq n \leq N/2$. Число же разрешенных значений длин волн (n) равно полному числу атомов в цепочке. Набор волновых чисел k_n определяет полный набор мод нормальных колебаний, распространяющихся в рассматриваемой цепочке. Каждому волновому числу соответствует определенная частота ω_k .

Для получения полного набора частот ω_k достаточно рассмотреть область значений волновых чисел k от нуля до π/a . Полученные значения частот ω , лежащие в пределах от нуля до ω_{\max} , образуют *квазинепрерывный частотный спектр колебаний одномерной цепочки атомов*.

Следовательно, колебательное движение частиц одномерной монокристаллической цепочки может быть описано значениями частот ω и волновых чисел k , находящимися в области $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$, которую называют *первой зоной Бриллюэна*, а предельные значения k_{\max} — *границей зоны*. Внутри зоны Бриллюэна сосредоточены все физически реальные значения частот и волновых чисел.

Максимальное значение длины волны Λ_{\max} , распространяющейся в цепочке, можно найти из разности между соседними значениями волновых чисел k :

$$\frac{2\pi}{Na} = \frac{2\pi}{\Lambda_{\max}}, \quad \text{следовательно,} \quad \Lambda_{\max} = Na = L. \quad (5.28)$$

Таким образом, все возможные значения длины волны лежат в пределах от $\Lambda_{\min} = 2a$ до $\Lambda_{\max} = Na$.

Подводя итог вышесказанному, можно констатировать, что зависимость частоты ω колебаний от волнового числа k для дискретной цепочки атомов является нелинейной и периодической, причем границе зоны Бриллюэна соответствуют предельные значения частоты. Если учесть, что частоты волн пропорциональны их энергии, то из существования области разрешенных частот следует существование областей разрешенных энергий волн.

Рассмотрим вопрос о скоростях распространения волны: фазовой, определяющей скорость смещения фазы, и групповой, определяющей перенос вещества (энергии).

Фазовая скорость определяется соотношением

$$v_{\phi} = \frac{\Lambda}{T} = \frac{\omega}{k} = \frac{2}{k} \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad (5.29)$$

где T — период колебаний.

Рассмотрим случай малых значений волнового числа ($k \rightarrow 0$), или больших длин волн

$$\lim_{k \rightarrow 0} v_{\phi} = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \frac{a \sin \frac{ka}{2}}{ka/2} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} = v, \quad (5.30)$$

где v — скорость распространения акустической волны в однородной упругой среде (струне). Уравнение (5.30) показывает, что при уменьшении волнового числа k фазовая скорость стремится к постоянной величине, равной скорости распространения звука в упругой однородной среде.

На границе зоны Бриллюэна при значении волнового числа $k = \pi/a$

$$v_{\phi} = \frac{2}{\pi} a \sqrt{\frac{\beta}{m}} = \frac{2}{\pi} v. \quad (5.31)$$

Таким образом, в пределах изменения волнового числа k от 0 до π/a фазовая скорость убывает от $a\sqrt{\beta/m}$ до $\frac{2}{\pi}a\sqrt{\beta/m}$, т. е. изменяется незначительно.

Теперь перейдем к рассмотрению групповой скорости распространения волны, которая определяется равенством

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}. \quad (5.32)$$

Учитывая зависимость частоты колебаний от волнового вектора (5.23), получим

$$v_z = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \cos \frac{ka}{2} \right| \frac{a}{2} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \cos \frac{ka}{2} \right|. \quad (5.33)$$

Вновь рассмотрим предельные случаи. При малых значениях волновых чисел k ($k \rightarrow 0$) получим аналогичную фазовой скорости зависимость $v_z = a\sqrt{\beta/m} = v_{\text{ф}} = v$, т.е. при малых значениях волновых чисел фазовая и групповая скорости волн, распространяющихся в одномерной моноатомной цепочке атомов, одинаковы и равны скорости звука.

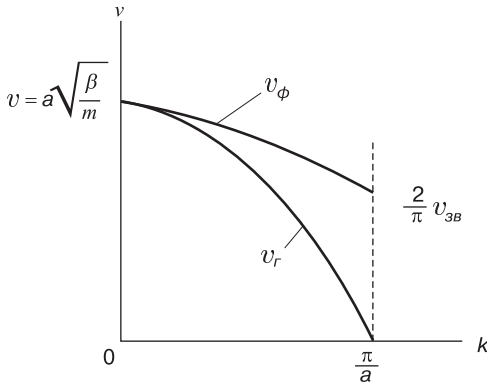


Рис. 5.6. Зависимости фазовой и групповой скоростей от волнового числа [57]

Совершенно иначе, нежели фазовая скорость, ведет себя групповая скорость при приближении к границе зоны Бриллюэна. При $k \rightarrow \pi/a$ групповая скорость стремится к нулю и на самой границе $v_z = 0$. Следовательно, при малых k значения фазовой и групповой скоростей совпадают и равны скорости распространения акустической волны v . На границе зоны Бриллюэна групповая скорость обращается в нуль (рис. 5.6), переноса вещества нет, что соответствует возникновению стоячей волны, когда соседние атомы движутся в противофазе.

Из формулы (5.23) следует, что зависимость частоты от волнового вектора есть функция периодическая с периодом $2\pi/a$. Можно показать, что в пределах первой зоны Бриллюэна заключены не только все возможные значения частот ω волн, распространяющихся в решетке, но и то, что смещения атомов при распространении волны всегда можно описать с помощью значений волновых векторов, заключенных в пределах первой зоны.

Из формулы (5.23) следует, что зависимость частоты от волнового вектора

Пусть k' — волновой вектор, лежащий вне первой зоны Бриллюэна. Тогда в этой зоне ему будет соответствовать вектор $k' = k + \frac{2\pi}{a}n'$, где n' — целое число, показывающее, на сколько периодов k' удален от k . Рассмотрим смещение двух соседних атомов цепочки под действием волны с волновым вектором k' :

$$\frac{u_{n+1}}{u_n} = \frac{e^{i(n+1)k'a}}{e^{ink'a}} = e^{ik'a} = \exp\left[i\left(k + \frac{2\pi}{a}n'\right)a\right] = \exp(ika) \cdot \exp(i2\pi n') = \exp(ika),$$

т. к. $\exp(i2\pi n') = \cos(2\pi n') + i \sin(2\pi n') = 1$. Аналогично

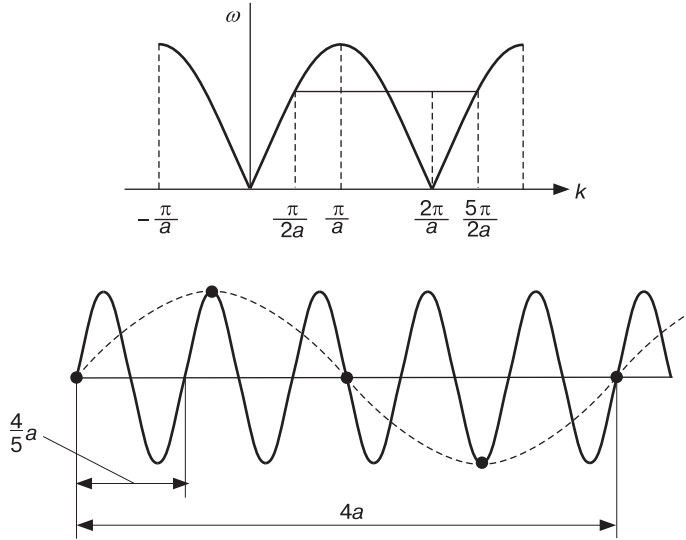
$$\begin{aligned} u_n &= u_0 \exp i(k'na) = u_0 \exp \left[i \left(k + \frac{2\pi}{a}n' \right) na \right] = \\ &= u_0 \exp(ikna) \cdot \exp(i2\pi n'n) = \exp i(kna) u_0. \end{aligned}$$

Полученное выражение для смещения n -го атома под действием упругой волны с волновым числом k' совпадает с уравнением (5.19), полученным для смещения n -го атома под действием волны с волновым числом k . Таким образом,

смещения атомов всегда можно описать с помощью значений k , лежащих в пределах первой зоны Бриллюэна.

В качестве доказательства приведенного утверждения рассмотрим пример (рис. 5.7).

Рис. 5.7. Волна, изображенная сплошной линией, содержит ту же информацию, что и волна, изображенная пунктиром [59]



Пусть $k = \pi/2a$; $k' = \pi/2a + 2\pi/a = 5\pi/2a$ при $n' = 1$. Вектору k соответствует длина волны $\Lambda_k = 2\pi/k = 2\pi/\pi \cdot (2a) = 4a$. Для вектора k' длина волны $\Lambda_{k'} = 2\pi/k' = 2\pi/5\pi/2a = 4a/5$.

Таким образом, волна с длиной, равной $4a$, содержит ту же информацию о смещениях, что и волна с длиной, равной $4a/5$. Об этом же фактически свидетельствует и существование Λ_{\min} -волны, при распространении которой соседние атомы колеблются в противофазе и с одинаковыми амплитудами. Итак, область значений от $-\pi/a$ до π/a включает в себя все независимые значения $\exp(ika)$.

5.4. Колебательный спектр двухатомной одномерной цепочки. Акустическая и оптическая ветви колебаний

Рассмотрим продольные колебания атомов одномерной решетки с базисом, когда на одномерную элементарную ячейку Бравэ с периодом $2a$ приходится два атома разных сортов, массы которых обозначим M_1 и M_2 (рис. 5.8). Силы, действующие между парами различных атомов, одинаковы [59]. Пусть вдоль прямой линии располагается N ячеек. Система обладает $2N$ степенями свободы.

Обозначим $2n$ четное положение равновесия атомов с массой M_1 , а $2n + 1$ — нечетное для атомов с массой M_2 .

Пусть u_{2n} — смещение атомов с массой M_1 вдоль направления x в момент времени t относительно его положения равновесия. Соответственно u_{2n+2} — смещение атома с массой M_2 из его положения равновесия. Пусть (вновь, как и для

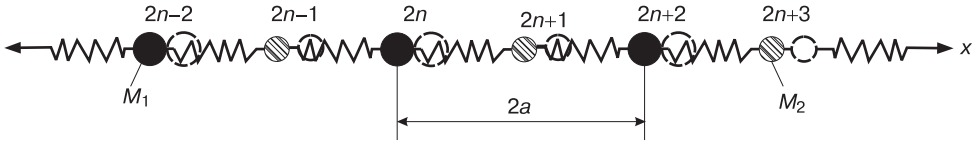


Рис. 5.8. Двухатомная линейная цепочка

моноатомной цепи) смещения малы относительно межатомного расстояния a , а силы взаимодействия квазиупругие. Будем учитывать взаимодействие только соседних атомов. Тогда на выбранные атомы будут действовать силы

$$\begin{aligned} F_{2n} &= \beta(u_{2n+1} - u_{2n}) - \beta(u_{2n} - u_{2n-1}) = \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}), \\ F_{2n+1} &= \beta(u_{2n+2} - u_{2n+1}) - \beta(u_{2n+1} - u_{2n}) = \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}). \end{aligned} \quad (5.34)$$

Воспользуемся вторым законом Ньютона для записи уравнения движения атомов обоих типов:

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} &= \beta(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}), \\ M_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} &= \beta(u_{2n+2} + u_{2n} - 2u_{2n+1}). \end{aligned} \quad (5.35)$$

Учтем, что колебания атомов разных масс могут происходить с разными амплитудами — u_1 и u_2 . Решение системы уравнений (5.35) будем искать в виде плоских монохроматических волн, как и в случае одномерной цепочки:

$$u_{2n} = u_1 \exp(i(2nka - \omega t)), \quad u_{2n+1} = u_2 \exp(i([2n + 1]ka - \omega t)). \quad (5.36)$$

Подставим эти решения в уравнения (5.35) и сократим общий множитель $\exp(i(2nka - \omega t))$ в каждом из уравнений. Получим систему уравнений относительно амплитуд смещений u_1 и u_2 :

$$\begin{cases} (2\beta - M_1\omega^2) u_1 - 2\beta \cos ka \cdot u_2 = 0, \\ -2\beta \cos ka \cdot u_1 + (2\beta - M_2\omega^2) u_2 = 0. \end{cases} \quad (5.37)$$

Ненулевым значениям амплитуд u_1 и u_2 соответствует обращение в нуль определителя из коэффициентов системы уравнений (5.37):

$$\begin{vmatrix} 2\beta - M_1\omega^2 & -2\beta \cos ka \\ -2\beta \cos ka & 2\beta - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (5.38)$$

и

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2\beta(M_1 + M_2)\omega^2 - 4\beta^2(1 - \cos^2 ka) = 0. \quad (5.39)$$

Отсюда получим уравнение, связывающее частоту колебаний ω и волновое число k :

$$\omega^4 - 2\beta \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \omega^2 - \frac{4\beta^2}{M_1 M_2} \sin^2 ka = 0. \quad (5.40)$$

Корни этого биквадратного уравнения

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 ka}. \quad (5.41)$$

Уравнение (5.41) также можно записать как

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \cdot \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 ka} \right\}.$$

Частота колебаний ω не может быть отрицательной величиной, поэтому далее рассматриваются только положительные значения. Из формулы (5.41) следует, что каждому волновому числу k соответствуют два значения частоты ω , а значит, две различные ветви спектра частот $\omega_+(k)$ и $\omega_-(k)$ (*моды колебаний*), причем как частоты ω_+ , так и частоты ω_- не зависят от номера атома в цепочке n . И так, эти частоты являются частотами собственных колебаний любого из атомов цепочки.

Рассмотрим поведение ветвей частот ω_+ и ω_- в зависимости от волнового числа k .

При малых волновых числах k (вблизи центра зоны Бриллюэна), т. е. когда $ka \ll 1$, справедливо приближенное равенство $\sin^2 ka \approx (ka)^2$. Подставляя этот результат в уравнение (5.41), получим

$$\omega^2 = \beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} k^2 a^2} \right\}. \quad (5.42)$$

При $k \rightarrow 0$ для ветви частот ω_+ получим

$$\omega_+^2 = 2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right), \quad (5.43)$$

поскольку в этом случае вторым слагаемым под корнем в уравнении (5.42) можно пренебречь.

Рассмотрим ветвь колебаний ω_- . В этом случае вторым слагаемым под корнем в уравнении (5.42) пренебречь нельзя. Обозначим $\frac{4M_1M_2}{(M_1+M_2)^2} k^2 a^2 = x$ и разложим $\sqrt{1-x}$ в ряд, ограничиваясь двумя первыми слагаемыми разложения:

$$\sqrt{1-x} = 1 - \frac{1}{2}x - \frac{1}{2 \cdot 4}x^2 - \frac{1}{3} \frac{1}{6} \frac{1}{9}x^3 - \dots \approx 1 - 2 \frac{M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} k^2 a^2.$$

Тогда в силу малости членов более высокого порядка по x получим для ω_- выражение:

$$\omega_-^2 = \beta \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1M_2} \right) 2 \frac{M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} k^2 a^2 = 2\beta \frac{k^2 a^2}{M_1 + M_2}. \quad (5.44)$$

Таким образом, при малых значениях волнового числа частоты колебаний ω_+ и ω_- записываются в виде:

$$\omega_+ = \sqrt{2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}, \quad \omega_- = a \sqrt{\frac{2\beta}{M_1 + M_2}} k. \quad (5.45)$$

Если принять, что массы колеблющихся атомов одинаковы ($M_1 = M_2$), то в этом случае выражение ω_- совпадает с частотой колебаний цепочки из одинаковых атомов. Значение скорости звука для этой ветви

$$v = a \sqrt{\frac{2\beta}{M_1 + M_2}}. \quad (5.46)$$

Наряду с ω_- в одномерной цепочке атомов двух сортов, в отличие от одномерной монокристаллической цепочки, присутствует дополнительная ω_+ -ветвь колебаний. При малых значениях волнового числа k частоты колебаний ω_+ определяются величиной коэффициента квазиупругой силы β и приведенной массой атомов цепочки $\left(\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}\right) = \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^{-1}$.

Чтобы выяснить физический смысл $\omega_+(k)$ -ветви, сопоставим значения амплитуд колебаний ветвей ω_+ и ω_- при малых значениях волнового числа k .

Подставим формулу (5.45) для ω_+ в (5.37):

$$u_1 \left(2\beta - M_1 2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right) - u_2 2\beta = 0,$$

и найдем отношение амплитуд смещений атомов разного сорта:

$$\frac{u_1}{u_2} = -\frac{M_2}{M_1}. \tag{5.47}$$

Из уравнения (5.47) следует, что при малых волновых числах k амплитуды смещений для моды ω_+ обратно пропорциональны массам атомов, а знак «-» показывает, что соседние атомы (т. е. атомы разного сорта) колеблются в противофазе (рис. 5.9).

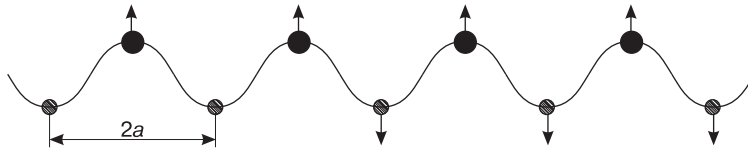


Рис. 5.9. При малых значениях волнового числа k атомы разного сорта колеблются в противофазе

Центр масс системы имеет амплитуду смещений $\frac{M_2 u_2}{M_1 + M_2} = 0$ (т. к. из формулы (5.47) следует, что $M_1 u_1 = -M_2 u_2$). Следовательно, центр масс системы при колебаниях с частотами ω_+ остается фиксированным. Подобные колебания могут быть, например, возбуждены в ионных кристаллах электрическим полем световой волны. Поэтому ω_+ -ветвь колебаний получила название *оптической*.

Подстановка ω_- из (5.45) в (5.37) приводит к выражению

$$u_1 \left(2\beta - M_1 a^2 k^2 \frac{2\beta}{M_1 + M_2} \right) - u_2 2\beta = 0,$$

и отношение амплитуд смещений атомов разного сорта в этом случае имеет вид

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{1}{1 - a^2 k^2 M_1 / (M_1 + M_2)}. \tag{5.48}$$

Вблизи центра зоны Бриллюэна (при $k \rightarrow 0$) знаменатель в правой части выражения (5.48) стремится к единице и отношение амплитуд также становится равным единице:

$$\frac{u_1}{u_2} \approx 1. \tag{5.49}$$

Равенство (5.49) показывает, что в данном случае колебания происходят в фазе и имеют приблизительно одинаковые амплитуды. Это характерно для аку-

стической волны, что и было причиной названия ветви колебаний ω_- *акустической ветвью*.

Таким образом, характер колебаний атомов в двухатомной одномерной цепочке оказывается значительно более сложным, чем в моноатомной.

5.4.1. Дисперсионные кривые для двухатомной одномерной цепочки

Построим дисперсионные кривые для оптических $\omega_+(k)$ и акустических $\omega_-(k)$ колебаний двухатомной одномерной цепочки атомов.

При малых значениях волнового числа $\pm k$ значения ω_- возрастают пропорционально модулю волнового числа $|k|$.

Пользуясь уравнением (5.41), легко установить, что максимальное значение частоты для акустической ветви колебаний достигается при $\sin^2 ka = 0$, т. е. на границе зоны Бриллюэна, где $k = \pm\pi/(2a)$. Тогда значение $\omega_{-\max} = \sqrt{2\beta/M_1}$. При этом групповая скорость обращается в нуль: $v_g = \left(\frac{\partial\omega}{\partial k}\right)\Big|_{k=\pm\frac{\pi}{2a}} = 0$. Таким образом, поведение дисперсионной кривой $\omega_-(k)$ полностью аналогично таковому для моноатомной цепочки, рассмотренной выше, и описывается нижней (*акустической*) ветвью (рис. 5.10, а).

Для оптической ветви при значениях волновых чисел k , близких к нулю, частота имеет максимальное значение, равное $\omega_{+\max} = \sqrt{2\beta(1/M_1 + 1/M_2)}$. С ростом волнового числа значение ω_+ уменьшается (рис. 5.10, а), достигая при $k = \pm\pi/2a$ своего минимального значения $\omega_{+\min} = \sqrt{2\beta/M_2}$. При $k \rightarrow 0$ фазовая скорость оптических колебаний $v_\phi = \omega_+/k$ стремится к бесконечности, а групповая $v_{gp} = d\omega_+/dk$ равна нулю.

Таким образом, весь спектр разрешенных частот для цепочки, состоящей из чередующихся атомов двух сортов с массами M_1 и M_2 (причем $M_1 > M_2$), заключен в интервалах:

- от 0 до $\sqrt{2\beta/M_1}$ для ω_- акустических частот;
- от $\sqrt{2\beta/M_2}$ до $\sqrt{2\beta(1/M_1 + 1/M_2)}$ для ω_+ оптических частот.

Между этими интервалами расположена полоса запрещенных частот в пределах от $\sqrt{2\beta/M_1}$ до $\sqrt{2\beta/M_2}$ (рис. 5.10).

При большой разнице в массах атомов в цепочке ($M_2 \ll M_1$) интервал частот оптических колебаний очень узок. Все частоты оптических колебаний в этом случае близки к предельному значению частоты

$$\omega_{+\max} = \sqrt{2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \approx \sqrt{\frac{2\beta}{M_2}} \left(1 + \frac{M_2}{2M_1} \right),$$

что следует из разложения подкоренного выражения в ряд и пренебрежения всеми слагаемыми со степенью выше 1:

$$\sqrt{2\beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \approx \sqrt{\frac{2\beta}{M_2}} \cdot \sqrt{\left(1 + \frac{M_2}{M_1} \right)} = \sqrt{\frac{2\beta}{M_2}} \cdot \left[1 + \frac{1}{2} \frac{M_2}{M_1} - \frac{1}{8} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 + \dots \right].$$

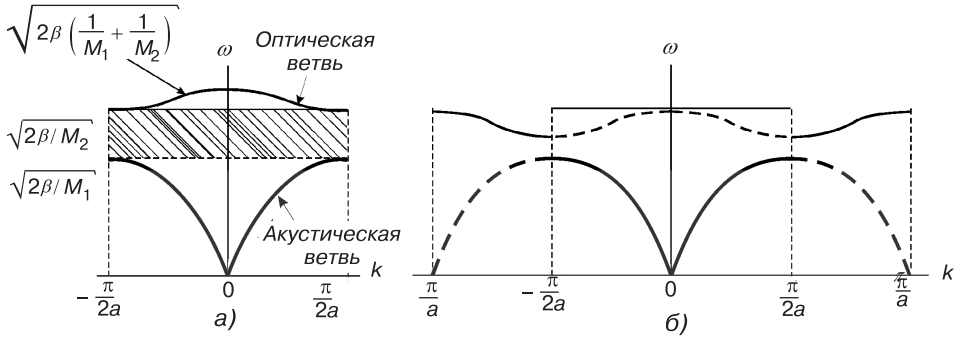


Рис. 5.10. Дисперсионные кривые для двухатомной линейной цепочки в случаях: а) — приведенной зоны Бриллюэна (полоса запрещенных частот выделена штриховкой); б) — расширенной зоны Бриллюэна [65]

Дискретный набор длин волн Λ , распространяющихся в цепочке, состоящей из чередующихся атомов двух сортов, может быть найден из условий цикличности $u_{2n+N} = u_{2n}$.

При этом должно выполняться равенство

$$U_{2n+N} = U_1 \exp i[(2n + N)ka - \omega t] = U_1 \exp i(2nka - \omega t) \cdot \exp i(Nka),$$

что имеет место, когда $\exp i(Nka) = 1$. Последнее приводит к выражению $Nka = 2\pi n$, где n — целое число. Отсюда

$$k = \frac{2\pi}{Na} n \text{ для } n = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N}{4} \quad \left(\text{т. к. } k_{\max} = \frac{\pi}{2a} \right). \quad (5.50)$$

Из условия (5.50) можно найти интервал длин волн Λ . При $n = 1$ значение максимальной длины волны, способной распространяться в рассматриваемой цепочке, будет равно длине этой цепочки: $\Lambda_{\max} = L = Na$. Минимальная длина волны при $n = N/4$ будет $\Lambda_{\min} = 4a$. Следовательно, минимальная длина волны Λ_{\min} , распространяющейся в цепочке из атомов двух сортов, вдвое больше, чем в monoатомной цепочке. Число различных длин волн Λ в каждой ветви спектра определяется числом дискретных значений волнового числа k , расположенных в интервале от $-\pi/2a$ до $\pi/2a$, и равно $\frac{\pi/a}{2\pi/(Na)} = N/2$. Поскольку ветвей колебаний в рассматриваемом случае две, то полное число различных состояний, соответствующих акустической и оптической ветвям спектра, как и в случае monoатомной цепочки, равно N — полному числу атомов в цепочке.

Дискретный (или, точнее, квазидискретный, поскольку расстояния между соседними значениями частот очень малы) спектр частот ω определяется набором модулей волновых чисел, заключенных в пределах от $-\pi/2a$ до $\pi/2a$, внутри которых находится первая зона Бриллюэна для двухатомной цепочки.

В обеих ветвях колебаний каждому значению частоты ω соответствуют две волны с волновыми числами $+k$ и $-k$, поэтому зависимость $\omega(k)$ обычно представляется кривыми, расположенными симметрично относительно оси ω в зоне Бриллюэна, и называется *приведенной зоной Бриллюэна* (рис. 5.10, а). Вместе с тем период решетки, равный в данном случае $2a$, определяет период функции

$\omega(k)$, равный размерам зоны Бриллюэна: $2\pi/(2a) = \pi/a$. Это позволяет транслировать кривую $\omega(k)$ по оси k на произвольное число периодов π/a и строить *расширенную зону Бриллюэна* (рис. 5.10, б).

Рассмотрим, как меняется характер акустических (ω_-) и оптических (ω_+) колебаний при приближении к границе зоны Бриллюэна ($k \rightarrow \pi/(2a)$). Вблизи этой границы (т. е. при $ka = \pi/2 - \delta$, где $\delta \ll 1$) отношения амплитуд колебаний тяжелых и легких атомов имеют вид:

– для акустической ветви

$$\left(\frac{u_2}{u_1}\right)_- \simeq \frac{\delta}{1 - M_2/M_1} > 0, \quad (5.51)$$

– для оптической ветви

$$\left(\frac{u_1}{u_2}\right)_+ \simeq -\frac{\delta}{M_1/M_2 - 1} < 0. \quad (5.52)$$

Выражения (5.51) и (5.52) показывают, что по мере приближения к границе зоны Бриллюэна (т. е. при $\delta \rightarrow 0$) происходит уменьшение амплитуды u_2 колебаний легких атомов в акустической ветви и амплитуды u_1 колебаний тяжелых атомов в оптической. При этом, как и при малых значениях волнового числа k , в акустической ветви соседние атомы колеблются в фазе, а в оптической — в противофазе.

При переходе от цепочки, состоящей из атомов двух сортов, к моноатомной цепочке ($M_1 \rightarrow M_2$) область запрещенных частот между ветвями ω_+ и ω_- исчезает. При этом оптические ветви в интервалах $\pi/(2a) \leq k \leq \pi/a$ и $-\pi/a \leq k \leq -\pi/(2a)$ переходят в акустические ветви в интервалах $0 \leq k \leq \pi/(2a)$ и $-\pi/(2a) \leq k \leq 0$ соответственно. Так как при этом меняется период трансляции, исчезают оптические ветви в интервале $-\pi/(2a) \leq k \leq \pi/(2a)$ и акустические ветви в интервалах $-\pi/a \leq k \leq -\pi/(2a)$ и $\pi/(2a) \leq k \leq \pi/a$. Таким образом, при сближении масс атомов в цепочке спектр акустических и оптических колебаний вырождается в две акустические ветви (рис. 5.5).

5.5. Колебания атомов трехмерной решетки

Количественный анализ колебаний атомов в трехмерной решетке представляет собой очень сложную задачу. Допустим, что трехмерная решетка состоит из одинаковых атомов массой M и на объем V кристалла приходится N элементарных ячеек (примитивных). Поскольку каждый атом в решетке имеет три степени свободы, то весь кристалл имеет $3N$ степеней свободы. Вектор смещения j -го атома

$$\vec{u}_j = A_\kappa \vec{\varepsilon}_\nu(\vec{k}) \exp \left[i \left(\vec{k} \vec{R}_j^0 - \omega t \right) \right], \quad (5.53)$$

где A_κ — амплитуда колебаний; $\vec{\varepsilon}_\nu(\vec{k})$ — единичный вектор поляризации нормальной моды, описывающий направление, в котором движутся атомы; \vec{R}_j^0 — радиус-вектор j -го атома, находящегося в равновесии.

Решая систему из $3N$ уравнений движения и подставляя в них решения (5.53), относительно A_k для каждого значения волнового вектора \vec{k} можно получить три моды колебаний, которые определяют три ветви дисперсионных соотношений.

Одна из трех мод L соответствует продольной волне, а две другие — T_1 и T_2 — поперечным волнам (рис. 5.11). Для нахождения интервала изменения и определения числа допустимых значений k пользуются периодическими граничными условиями.

Предположим, что кристалл имеет форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами $N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2, N_3 \vec{a}_3$ (где $\vec{a}_1 = \vec{a}, \vec{a}_2 = \vec{b}, \vec{a}_3 = \vec{c}, \vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ — векторы трансляций кристаллической решетки). N_1, N_2, N_3 — большие целые числа. Тогда для смещения вдоль j -й оси можно записать:

$$u_j \left(\vec{R}_j^0 + N_j \vec{a}_j \right) = u_j \left(\vec{R}_j^0 \right). \quad (5.54)$$

Следовательно, разрешенные значения векторов должны удовлетворять условию

$$\exp [i (N_j k a_j)] = 1, \quad (5.55)$$

а разрешенные значения волновых чисел вдоль i -й оси —

$$k = \frac{2\pi n_j}{N_j a_j}, \quad (5.56)$$

где n_j — целое число.

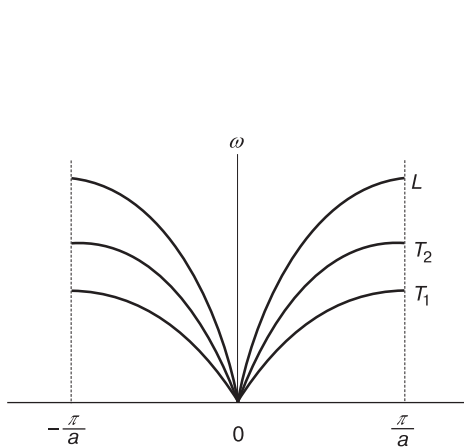


Рис. 5.11. Дисперсионная кривая для примитивной трехмерной решетки Бравэ [59]

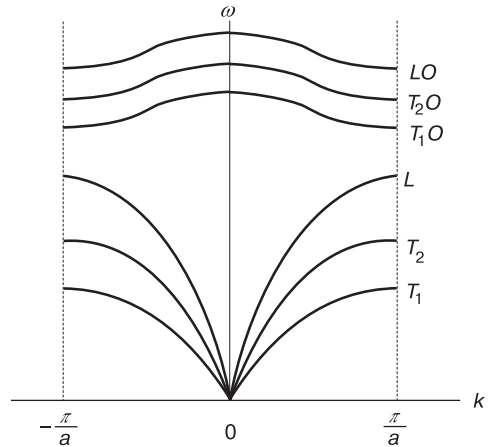


Рис. 5.12. Дисперсионные кривые для трехмерной решетки с базисом [59]

Разрешенные значения волновых векторов, пользуясь формулой (5.56), можно представить в виде

$$\vec{k} = 2\pi \left(\frac{n_1}{N_1} \vec{a}^* + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}^* + \frac{n_3}{N_3} \vec{c}^* \right), \quad (5.57)$$

где $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ — вектора элементарных трансляций обратной решетки кристалла ($\vec{a}^* = 1/\vec{a}; \vec{b}^* = 1/\vec{b}; \vec{c}^* = 1/\vec{c}$). Число допустимых значений волновых векторов в пределах первой зоны Бриллюэна равно числу элементарных ячеек

N в кристалле. При этом разрешенные значения волновых чисел k равномерно распределены в k -пространстве с плотностью $V/(2\pi)^3$.

Для колебаний трехмерной решетки с базисом, где на элементарную ячейку приходится r атомов и система имеет $3rN$ степеней свободы, решение системы из $3rN$ уравнений приводит к существованию $3r$ ветвей колебаний. В этом случае дисперсионное соотношение этих ветвей будет иметь вид

$$\omega = \omega_{k\nu}^G \quad (\nu = 1, 2, 3; \quad G = 1, 2, \dots, r). \quad (5.58)$$

Три нижние ветви называют акустическими, а остальные $(3r - 3)$ являются оптическими (рис. 5.12). Среди оптических колебаний также имеется ветвь продольных LO - и две ветви поперечных T_1O - и T_2O -колебаний. Таким образом, в случае решетки с базисом движения атомов могут быть представлены в виде суперпозиции $3rN$ колебаний, или мод.

5.6. Упругие волны смещений атомов. Фононы

Наиболее простой и физически наглядной моделью тепловых колебаний решетки является волновая модель. В ней нормальные колебания атомов твердого тела заменяются соответствующим набором бегущих упругих волн, удовлетворяющих циклическим граничным условиям. Циклические граничные условия, определяющие, как было показано выше для моделей моноатомной и двухатомной одномерных цепочек атомов, набор разрешенных значений волновых чисел, позволяют рассматривать процесс распространения упругих волн без учета эффектов отражения на границах кристалла.

Замена нормальных колебаний совокупностью бегущих волн позволяет, с одной стороны, находить соответствующие им значения частот, а с другой, используя идею квантово-волнового дуализма в квантовой механике, — ввести понятие квазичастиц, описывающих элементарные тепловые возбуждения в твердом теле, и приписать каждой такой квазичастице определенную энергию и импульс. Такая модель предполагает, что энергия колебаний решетки, или энергия упругой волны, является квантовой величиной.

Квант энергии упругой волны называют *фононом* (по аналогии с фотоном). В применении к фононам справедливы все концепции корпускулярно-волнового дуализма.

Возникновение тепловых колебаний атомов в кристаллах можно рассматривать как процесс термического возбуждения фононов по аналогии с термическим возбуждением фотонов, а теплопередачу — как процесс распространения фононов (так же, как процесс распространения электромагнитных волн можно связать с процессом распространения фотонов).

Одним из экспериментальных доказательств квантования упругих волн является взаимодействие их с рентгеновскими лучами и нейтронами: энергия и импульсы рентгеновских квантов и нейтронов изменяются в результате взаимодействия таким образом, что эти изменения в точности соответствуют поглощению одного или нескольких фононов. Измерение этих эффектов позволяет определить зависимость частоты от волнового вектора, т. е. закон дисперсии.

В соответствии с принципами квантовой механики энергию стационарных состояний осциллятора, которая соответствует энергии фонона, можно рассчитать из уравнения Шредингера [64, 74]:

$$\hat{H}\psi = E_k\psi, \quad (5.59)$$

где \hat{H} — оператор Гамильтона, имеющий вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega_k^2}{2}\hat{x}^2, \quad (5.60)$$

ψ — волновая функция; E_k — полная энергия осциллятора. В формуле (5.60) $\hat{p}_x = i\hbar\frac{d}{dx}$ — оператор импульса; \hat{x} — оператор координаты; m — масса частицы; ω_k — собственная частота осциллятора; \hbar — постоянная Планка.

Решением уравнения Шредингера являются *собственные значения энергии*

$$E_k = \hbar\omega_k \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (5.61)$$

где n — *главное квантовое число*, которое может принимать целые неотрицательные значения. Формула (5.61) показывает, что энергия фонона может иметь только дискретные значения. Полная энергия системы, представляющей собой одномерную цепь одинаковых атомов, с учетом потенциальной энергии в состоянии равновесия U_0 может быть записана в виде

$$E = U_0 + \sum_k E_k = U_0 + \sum_k \hbar\omega_k \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (5.62)$$

Как видно из выражения (5.61), энергия осциллятора состоит из двух частей: *энергии нулевых колебаний* $E_k^0 = \hbar\omega_k/2$ ($n = 0$) и энергии $n\hbar\omega_k$, характеризующей возбужденное состояние осциллятора. Наличие энергии E_k^0 связано с тем, что даже при температуре абсолютного нуля атомы совершают колебательные движения. Это утверждение связано с правилом неопределенности Гейзенберга для координаты x и импульса p : $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$. Согласно этому соотношению локализация атома в какой-либо точке пространства ($\Delta x \rightarrow 0$) вызывает большую неопределенность в его импульсе, а значит, и кинетической энергии $(\Delta p)^2/(2m)$ и является энергетически невыгодной. С другой стороны, увеличение области Δx локализации частицы приводит к росту потенциальной энергии $\beta(\Delta x)^2/2$ и также невыгодно энергетически. Таким образом, энергия E_k^0 нулевых колебаний представляет собой минимальное значение энергии, которую может иметь частица.

У твердых тел (металлов, полупроводников или диэлектриков) амплитуда нулевых колебаний значительно меньше межатомных расстояний. Вероятность делокализации атомов при этом пренебрежимо мала, так что каждый атом можно рассматривать локализованным в определенной области пространства, малой по сравнению с объемом элементарной ячейки.

Поскольку частота колебаний оптических фононов всегда выше частоты акустических, то и энергия первых выше, чем вторых. Поэтому при очень низких температурах возбуждаются только акустические фононы.

5.6.1. Фононные спектры в кристаллах

Энергетические спектры фононов в реальных веществах, как правило, очень сложны, и для их описания необходимо знать детальный вид поверхностей постоянной частоты $\omega(k) = \text{const}$ в зоне Бриллюэна для всех ветвей спектра. Поверхности постоянной частоты определяют очень важную характеристику фононного спектра — функцию $D(\omega)$ спектральной плотности фононов, которая задает число волн, или мод, приходящееся на интервал частот от ω до $\omega + d\omega$. Если обозначить количество волн в спектральном интервале $d\omega$ через dn , то спектральная плотность колебаний одномерной монокристаллической цепочки определяется формулой

$$D(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = \frac{2N}{\pi\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}, \quad (5.63)$$

где N — число колеблющихся атомов, ω_{\max} — максимальная частота колебаний в спектральном интервале. При низких частотах $D(\omega) \sim \omega^2$, а вблизи $\omega \sim \omega_{\max}$ функция $D(\omega)$ имеет особенность корневого типа.

При наличии нескольких ветвей дисперсионных кривых, как это имеет место для реального кристалла, где число базисных атомов равно r и общее число ветвей колебаний — $3r$, плотность состояний определяется суммой

$$D(\omega) = \sum_i D_i(\omega) = \sum_{i=1}^{3r} \frac{\partial n_i(\omega)}{\partial \omega}. \quad (5.64)$$

На рис. 5.13 показаны кривые спектральной плотности фононов для продольной и поперечных ветвей и суммарный спектр для алюминия. Значения частот, при которых кривые $D(\omega)$ имеют резкие перегибы и острые пики, называются критическими точками или *сингулярностями Ван Хова*. Этим значениям частот ω соответствуют нулевые групповые скорости ($v_g = 0$) волн в некоторых направлениях. Параболический характер фононного спектра при малых частотах аналогичен спектру колебаний атомов одноатомной одномерной цепочки при малых частотах. Плотность состояний в этом случае имеет вид

$$D(\omega) = \frac{2N}{\pi\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}} \approx \frac{2N}{\pi\omega_{\max}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\omega^2}{\omega_{\max}^2} \right). \quad (5.65)$$

Резкий максимум на суммарной зависимости $D(\omega)$ может быть связан с максимальной частотой некоторых типов фононов. В кристаллах со сложной многоатомной решеткой подобные особенности спектра могут быть связаны и с оптическими ветвями колебаний. На рис. 5.14 изображен фононный спектр кристалла кремния, где функцией является коэффициент оптического поглощения.

Резкие максимумы на представленной кривой связаны с возбуждением различных мод колебаний атомов кристалла кремния.

Знание фононных спектров необходимо для анализа и расчета многих физических свойств твердых тел — оптических, тепловых, электрических и т. д. В экспериментах определяют дисперсионные кривые продольных и поперечных волн в направлениях высокой симметрии. Затем эта информация используется для численного расчета плотности состояний $D(\omega)$. При интерпретации спектров колебаний очень важным этапом является анализ критических точек.

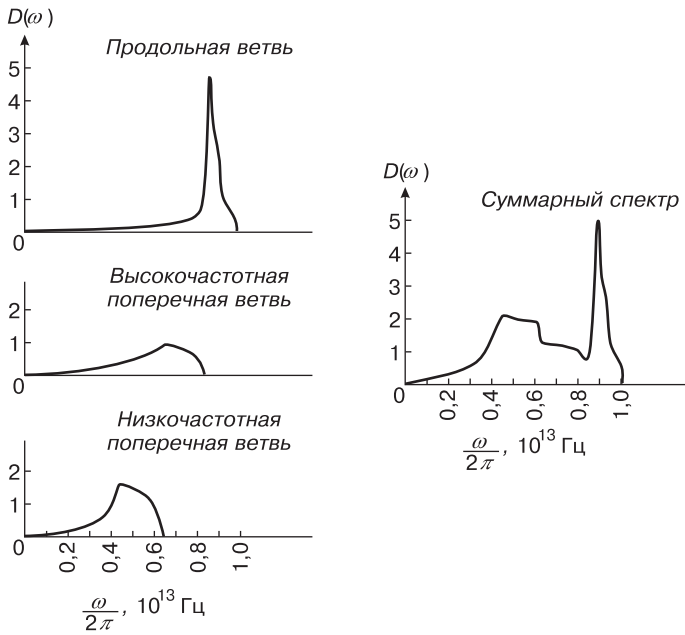


Рис. 5.13. Спектр колебаний в решетке алюминия [59]

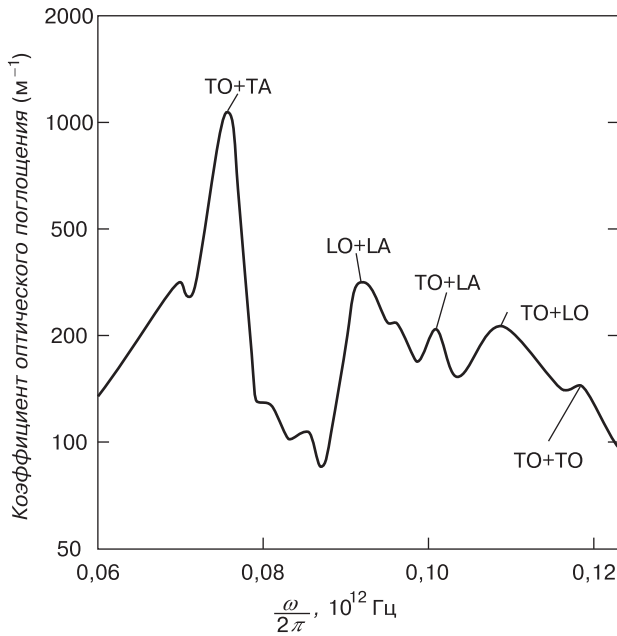


Рис. 5.14. Вид фононного спектра в кристалле кремния (Si) [88]

5.7. Локальные фононные моды

Фононный спектр кристалла может изменяться в присутствии дефектов решетки и примесных атомов. Заменяем атом цепочки, находящийся в начале координат, более легким атомом. Тогда под влиянием колебаний этого атома близлежащие атомы будут колебаться несколько иначе, нежели атомы, расположенные вдали от него [69]. Пусть масса «дефектного» атома M' , а всех остальных — M ($M' < M$). Покажем, что одно из нормальных колебаний решетки локализуется в районе более легкого атома и соответствующая частота увеличивается по сравнению с максимальной частотой колебаний ω_{\max} ненарушенной (исходной) решетки. Учтем взаимодействие только ближайших соседних атомов и предположим, что оно одинаково для всех сортов атомов, а примесный атом находится в нулевом положении в цепи. Тогда уравнения движения атомов решетки будут иметь вид

$$M' \frac{d^2 u_0}{dt^2} = \beta(u_1 + u_{-1} - 2u_0), \quad M \frac{d^2 u_1}{dt^2} = \beta(u_2 + u_0 - 2u_1) \quad \text{и т. д.} \quad (5.66)$$

Поскольку при удалении от примесного атома деформация затухает, то решение будем искать в виде «затухающей» функции, которая в пределе $M' \rightarrow M$ приближается к форме нормального колебания максимальной частоты для решетки без дефекта. Нумеруя координату атома символом n , получим решение у границы зоны Бриллюэна для невозмущенного колебания в виде

$$u_n = u_0 \cos \pi n \cdot e^{-i\omega t} = u_0 (-1)^n e^{-i\omega t}. \quad (5.67)$$

В случае наличия дефекта и появления возмущенного состояния решение будет иметь вид

$$u_n = u_0 (-1)^n e^{-i\omega t} e^{-|n|\alpha}, \quad (5.68)$$

где α — коэффициент, который должен быть определен. Подставляя (5.68) в (5.66), получим

$$\omega^2 = \frac{\beta}{M} (2 + e^{-\alpha} + e^{\alpha}), \quad (5.69)$$

и в то же время

$$\omega^2 = \frac{\beta}{M'} (2 + 2e^{-\alpha}). \quad (5.70)$$

Поскольку волны в цепочке объединяют колебания всех атомов, то можно приравнять (5.69) к (5.70). В результате получим

$$1 + e^{\alpha} = \frac{2M}{M'}, \quad \text{и отсюда} \quad \omega^2 = \frac{2\beta}{M'} \left(1 + \frac{M'}{2M - M'} \right). \quad (5.71)$$

Учитывая, что максимальная частота колебаний для невозмущенной решетки, в которой $M' = M$, определяется как $\omega_{\max} = 2\sqrt{\beta/M}$, получим

$$\omega^2 = \omega_{\max}^2 \frac{M}{2M'}. \quad (5.72)$$

Этот результат свидетельствует о том, что частоты колебаний при наличии дефекта могут оказаться в области запрещенных частот. Это приводит к дополнительным частотам в фононном спектре, а значит, и дополнительным энергиям мод колебаний. Например, это наблюдается при замене в кристалле KCl иона хлора Cl^- на ион йода I^- .

Определенные виды примесей, особенно очень тяжелые, могут приводить к локализованным колебаниям, чьи частоты лежат в области разрешенных фоновых частот чистого исходного кристалла. Такие колебания характеризуются сильно увеличивающейся амплитудой колебания примесного атома, т. е. возникает *резонансное квазилокализованное состояние*. Этот эффект наблюдается, например, когда ион Ag^+ замещает ион K^+ в кристалле KI .

Рассмотренные нами локализованные состояния называются *локальными фоновыми модами*.

Задачи

- 5.1. Найти зависимость среднеквадратичных смещений атомов при тепловых колебаниях от массы атомов и температуры тела.
- 5.2. Вывести выражение для групповой скорости волн в линейной двухатомной цепочке в центре и на границе зоны Бриллюэна.
- 5.3. Определить приближенно скорость звука в алмазе, зная, что дебаевская температура алмаза равна 1860 К, а кратчайшее межатомное расстояние между атомами углерода С равно 1,54 Å.

ГЛАВА 6

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

6.1. Теплоемкость твердых тел

Наиболее важными следствиями поглощения тепловой энергии твердым телом являются:

- увеличение интенсивности колебаний атомов;
- увеличение энергии поступательного движения электронов;
- увеличение вращательной энергии молекул.

Первый механизм присущ всем твердым телам. Этот механизм наиболее важен из всех трех. Другие эффекты могут преобладать только в узких температурных интервалах.

Общая энергия твердого тела, как было показано в предыдущей главе, складывается из трех слагаемых. Одним из них является энергия связи атомов, другим — энергия, которой обладают твердые тела при абсолютном нуле температуры, и третьим — тепловая энергия. Сумма этих величин является внутренней энергией U . Эта величина может быть точно определена из эксперимента. Однако исторически сложилось так, что большее внимание уделялось величине теплоемкости твердого тела.

Теплоемкость тела при постоянном объеме C_V ($V = \text{const}$) или постоянном давлении C_p ($p = \text{const}$) определяется как производная от энергии тела по температуре. При изучении твердых тел из эксперимента обычно определяется теплоемкость при постоянном давлении C_p , однако более фундаментальной величиной в физике твердого тела является теплоемкость при постоянном объеме C_V , связанная с C_p соотношением

$$C_p - C_V = 9\alpha^2 BVT, \quad (6.1)$$

где α — линейный коэффициент теплового расширения; B — модуль объемной упругости (всестороннего сжатия). Относительная величина разности (6.1) невелика, и при температурах ниже комнатной ею обычно можно пренебречь.

Будем в дальнейшем рассматривать теплоемкость при постоянном объеме C_V , которую можно определить по формуле

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (6.2)$$

где S — энтропия вещества.

6.1.1. Закон Дюлонга и Пти

В 1918 году французские ученые Дюлонг и Пти экспериментально установили, что для подавляющей массы неорганических твердых тел при комнатных температурах значение теплоемкости C_V есть величина постоянная и она близка к значению $25 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ (рис. 6.1). Это означает, что при нагревании любого твердого тела на один кельвин каждый его атом поглощает одно и то же количество тепловой энергии.

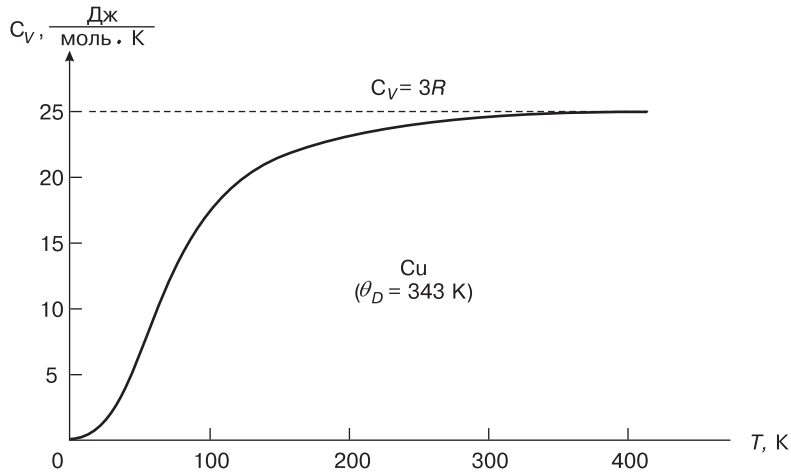


Рис. 6.1. Зависимость теплоемкости от температуры для меди [74]

Объяснение этому факту можно дать на основе классической физики. Одно из элементарных следствий теории идеального газа и классической статистической механики: средняя энергия классической системы равна $\frac{1}{2}k_B T$ (где k_B — постоянная Больцмана, равная $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$), умноженному на число степеней свободы системы. Такой результат верен для системы невзаимодействующих частиц, каковой и является идеальный газ. Если же частицы между собой взаимодействуют, причем силы взаимодействия подчиняются гармоническому закону, т. е. пропорциональны смещению, а вся система представляет собой ансамбль взаимодействующих гармонических осцилляторов, то на одну степень свободы приходится энергия $k_B T$. (Средняя кинетическая энергия остается той же самой $\frac{1}{2}k_B T$, а средняя потенциальная равна средней кинетической.) Кроме того, как мы видели в предыдущей главе, каждому атому можно сопоставить совокупность трех линейных гармонических осцилляторов.

Пусть система (кристалл) состоит из N_A атомов ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$ — число Авогадро). Тогда полная внутренняя энергия системы N_A гармонических осцилляторов будет равна $U = 3N_A k_B T$. Это приводит к выражению для теплоемкости такой системы (закон Дюлонга и Пти):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B = 3R, \quad (6.3)$$

где $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — молярная газовая постоянная. Таким образом,

из формулы (6.3) следует, что $C_V \approx 25$ Дж/(моль · К), что совпадает с результатами измерений при комнатной температуре и выше. Однако эксперименты показали, что при низких температурах закон Дюлонга и Пти не выполняется и температурная зависимость теплоемкости C_V для твердых тел имеет вид, показанный на рис. 6.1.

Дальнейшие экспериментальные исследования зависимости теплоемкости от температуры $C_V(T)$ привели к обнаружению ряда особенностей, которые было невозможно объяснить на основе классической теории. Перечислим некоторые из них:

- при низких температурах ($T \rightarrow 0$ К) теплоемкость C_V заметно уменьшается и в области абсолютного нуля температур приближается к нулю по закону $\sim T^3$ для диэлектриков и $\sim T$ для металлов. Если металл способен переходить в сверхпроводящее состояние, то уменьшение теплоемкости C_V оказывается более резким;
- в твердых магнетиках вклад, связанный с упорядочением магнитных моментов, составляет достаточно большую долю теплоемкости C_V в той области температур, где такое упорядочение имеет место;
- ниже температуры 0,1 К значительный вклад в теплоемкость C_V может вносить упорядочение ядерных моментов.

Кроме того, эффекты упорядочения в многокомпонентных твердых телах всегда ведут к изменению энтропии, а значит, и к изменению теплоемкости C_V .

6.2. Энергия тепловых колебаний решетки

Для объяснения первого из перечисленных фактов рассмотрим основы квантовой теории теплоемкости, в которой колебания атомов в кристалле описываются совокупностью квазичастиц — фононов, энергия которых E_i подчиняется законам квантовой статистики.

Каждому кванту энергии упругой волны удобно сопоставить фонон с энергией $E_i = h\nu_i = \hbar\omega_i$. Тепловая энергия тела будет суммой энергий фононов:

$$U = \sum E_k(\omega_k). \quad (6.4)$$

Суммирование в формуле (6.4) проводится по всем разрешенным значениям частот, заключенных в первой зоне Бриллюэна. С учетом функции распределения фононов по частотам $D(\omega) = \frac{\partial n}{\partial \omega}$ (частотный спектр фононов) тепловая энергия тела в интегральной форме будет иметь вид

$$E_T = \int \langle E(\omega) \rangle D(\omega) d\omega, \quad (6.5)$$

где $\langle E(\omega) \rangle$ — среднее значение энергии фонона.

Следовательно, для определения тепловой энергии кристалла, а затем и его теплоемкости необходимо знать функцию распределения $D(\omega)$ и среднюю энергию тепловых колебаний атомов.

В гл. 5 было показано (формула (5.61)), что энергия гармонического квантового осциллятора может быть представлена в виде двух слагаемых: энергии

нулевых колебаний атомов $E_k^0 = \frac{\hbar\omega_k}{2}$ и энергии $n\hbar\omega_k$. Нулевые колебания не несут тепловой энергии и без учета теплового расширения (в гармоническом приближении) от температуры не зависят, а второе слагаемое характеризует возбужденное состояние системы. Квант энергии возбужденного состояния называют фононом.

Число возбужденных фононов n , имеющих энергию $\hbar\omega_k$, зависит от величины возбуждающей энергии. Если это тепловая энергия, то каждый раз, когда температура возрастает на $\Delta T = \frac{\hbar\omega_k}{k_B}$, амплитуда колебаний Δx_k возрастает на величину, определяемую из условия $k_B \Delta T = \hbar\omega_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\omega_k^2 \Delta x_k^2$ и равную

$$\Delta x_k = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_k}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m\omega_k^2}}. \quad (6.6)$$

Энергия колебаний с частотой ω_k возрастает при этом на величину энергии фонона.

Очевидно, что при данной температуре число возбужденных фононов будет максимально у наиболее низкочастотных колебаний. Это число убывает при увеличении частоты ω_k .

Заметим, что величина одного кванта энергии $\hbar\omega_{\max}$, т. е. минимальная величина энергии, необходимая для возбуждения наиболее высокочастотных колебаний в кристаллической решетке, не является малой величиной. Сравнивая $\hbar\omega_{\max}$ с энергией классического осциллятора при некоторой температуре T^* , т. е. приравнивая $\hbar\omega_{\max} = k_B T^*$ и подставляя табличные величины и $\omega_{\max} \approx 10^{13}$ Гц, находим, что $T^* \approx 100$ К.

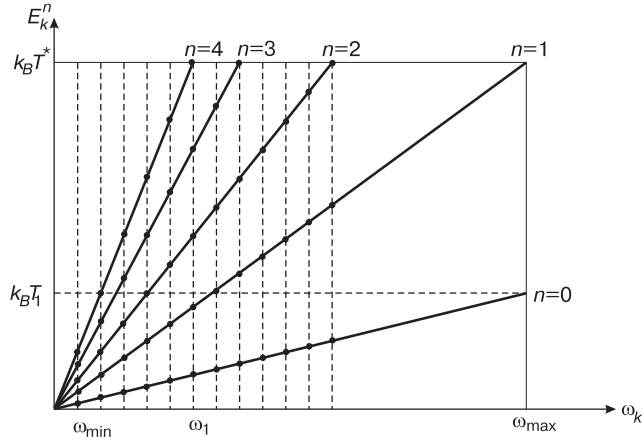
Общая картина энергетического спектра колебаний кристаллической решетки, определяемого формулой (5.61), изображена на рис. 6.2. Вертикальные линии соответствуют разрешенным значениям частот. Разрешенные значения энергии задаются точками пересечения наклонных прямых с вертикальными, а сами наклонные прямые соответствуют различным значениям квантовых чисел n . Расстояние между точками на вертикальных прямых равно кванту энергии $\hbar\omega_k$.

При температуре, равной нулю, в спектре присутствуют только нулевые колебания, значения которых даны точками на наклонной прямой $n = 0$. Возбужденным при T_1 квантам энергии отвечают точки, расположенные ниже горизонтальной пунктирной прямой $E = k_B T_1$. При температуре $T = T_1$ возбуждаются колебания с частотами $\omega_k < \omega_1$, а более высокочастотные колебания в спектре отсутствуют. При дальнейшем повышении температуры возбуждаются колебания с более высокими частотами и одновременно растет число квантов низкочастотных колебаний. Из рис. 6.2 следует, что при некотором значении температуры $T = T^*$ возбуждаются все возможные колебания системы с частотами от ω_{\min} до ω_{\max} . Дальнейшее повышение температуры не приводит к появлению волн с новыми частотами ω_k , а ведет лишь к увеличению амплитуды колебаний (числа возбужденных квантов) с каждой частотой ω_k .

При повышении температуры в первую очередь возбуждаются низкочастотные колебания. Экспериментальным путем было установлено, что минимальная частота ω_{\min} для кристалла объемом приблизительно 1 см составляет около 10^5 Гц, т. е. на восемь порядков меньше максимальной частоты. Тогда $\hbar\omega_{\min} \approx$

$\approx k_B \cdot 10^{-6}$, т. е. низкочастотные колебания возбуждаются уже при температуре около 10^{-6} К.

Рис. 6.2. Зависимость энергии колебаний от частоты $E_k(\omega_k)$



Макроскопические тела представляют собой совокупность очень большого числа частиц, движущихся по законам классической или квантовой механики. В таких системах свойства подчиняются статистическим закономерностям.

Найдем среднее значение энергии фонона как гармонического квантового осциллятора. Распределение фононов по состояниям при тепловом возбуждении в гармоническом приближении подчиняется *статистике Больцмана*. В гармоническом приближении рассматривается система невзаимодействующих фононов, т. е. ее можно представить как *идеальный фононный газ*. Согласно статистике Больцмана, вероятность нахождения осциллятора в n -м квантовом состоянии с энергией E_k^n равна [59]

$$p_n = A_k \exp\left(-\frac{E_k^n}{k_B T}\right). \quad (6.7)$$

Коэффициент A_k определяется из условия нормировки $\sum_n p_n = 1$. Следовательно, $A_k \sum_n \exp\left(-\frac{E_k^n}{k_B T}\right) = 1$. Таким образом,

$$A_k = \frac{1}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_k^n}{k_B T}\right)}. \quad (6.8)$$

Из статистической физики известно, что средняя энергия осциллятора $\langle E_k \rangle$ при заданной температуре будет равна сумме произведений возможных энергий осциллятора E_k^n на их вероятность p_n :

$$\langle E_k \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_k^n p_n = A_k \sum_n E_k^n \exp\left(-\frac{E_k^n}{k_B T}\right) = \frac{\sum_n E_k^n \exp\left(-\frac{E_k^n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_k^n}{k_B T}\right)}. \quad (6.9)$$

Обозначим в формуле (6.9) $\sum_n \exp\left(-\frac{E_k^n}{k_B T}\right) = g$, тогда при помощи прямого дифференцирования можно убедиться, что

$$\langle E_k \rangle = -\frac{d(\ln g)}{dx}, \quad (6.10)$$

где $x = \frac{1}{k_B T}$. Найдем величину g , подставив в (6.9) выражение для энергии осциллятора в данном состоянии $E_k^n = \hbar\omega_k \left(n + \frac{1}{2}\right)$:

$$\begin{aligned} g &= \exp\left(-\frac{\hbar\omega_k}{2k_B T}\right) \sum_n \exp\left(-\frac{n\hbar\omega_k}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_k}{2} \cdot x\right) \cdot \sum_n \exp(-n\hbar\omega_k x) = \\ &= \exp\left(-\frac{\hbar\omega_k}{2} \cdot x\right) g', \end{aligned}$$

где g' — бесконечно убывающая геометрическая прогрессия со знаменателем $q = \exp(-\hbar\omega_k/(k_B T))$ и первым слагаемым $a_1 = 1$. Таким образом, учитывая, что $g' = a_1/(1 - q)$, получим

$$g' = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right)}, \quad (6.11)$$

отсюда

$$g = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_k}{2} x\right) \cdot \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_k x)}. \quad (6.12)$$

Подставляя выражение (6.12) в (6.10), получим

$$\langle E_k \rangle = \frac{\hbar\omega_k}{2} + \frac{\hbar\omega_k \exp(-\hbar\omega_k x)}{1 - \exp(-\hbar\omega_k x)} = \frac{\hbar\omega_k}{2} + \frac{\hbar\omega_k}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) - 1}. \quad (6.13)$$

Первое слагаемое в формуле (6.13) соответствует нулевой энергии осциллятора, а второе слагаемое можно рассматривать как произведение энергии фонона $\hbar\omega_k$ на среднее число фононов $\langle n_k \rangle$, находящихся в рассматриваемом квантовом состоянии

$$\langle E_k \rangle = \frac{\hbar\omega_k}{2} + \langle n_k \rangle \hbar\omega_k, \quad (6.14)$$

где $\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) - 1}$.

Значит, фонон — это возбуждение кристалла над нулевым уровнем энергии, соответствующим нулевым колебаниям атомов, совершающимся при температуре абсолютного нуля.

Оценим количество атомов, находящихся на возбужденных уровнях при $T = T^*$. Поскольку каждый атом в решетке совершает одновременно колебания со всеми частотами ω_k , возбужденными при данной температуре, то при $T = T^*$ на первом энергетическом уровне ($n = 1$) для атомов, колеблющихся с частотой $\omega = \omega_{\max}$, энергия колебаний $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega_{\max}$. Тогда $\hbar\omega_k = k_B T^*$, и вероятность нахождения атома в состоянии с данным квантовым числом n будет $p_n = (1 - e^{-1}) \cdot e^{-n}$. Пользуясь этим соотношением, для различных n получим значения вероятности p_n (табл. 6.1).

Следовательно, p_n показывает, что на каждом энергетическом уровне при температуре T^* возбуждаются не все атомы: с энергией первого возбужденного уровня, соответствующей частоте ω_{\max} , колеблется только приблизительно 23 % атомов, с энергией второго — 8,5 % и третьего — 3,1 % от общего числа атомов кристалла. Таким образом, при температуре $T = T^*$ значительная часть атомов совершает только нулевые колебания с частотой ω_{\max} .

Число атомов, возбужденных на первом энергетическом уровне при частоте ω_{\max} , экспоненциально быстро уменьшается с понижением температуры. Так, при $T = T^*/2$ оно составляет около 12 %; при $T = T^*/3$ — около 5 % от общего числа атомов в элементарной ячейке; при $T = T^*/50$ (несколько кельвинов) это число составляет около $N \cdot 10^{-20}$ (N — число атомов в ячейке), т. е. в решетке практически отсутствуют возбужденные на частоте ω_{\max} атомы. Следовательно, температуру T^* можно рассматривать как граничную *характеристическую температуру*, при достижении которой в кристалле возбуждаются колебания со всеми возможными частотами. При увеличении температуры выше T^* число возбужденных на частоте ω_{\max} атомов быстро возрастает, так что при $T \approx 1,4 \cdot T^*$ возбуждаются колебания с частотой ω_{\max} практически у всех атомов. Характеристическую температуру обычно называют *температурой Дебая* и обозначают θ_D ($T^* = \theta_D$).

Используя полученную выше зависимость для средней энергии фонона (6.14), запишем выражение для среднего значения энергии тепловых колебаний всей решетки:

$$\langle E_T \rangle = \int \frac{\hbar\omega_k}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) - 1} D(\omega) d\omega. \quad (6.15)$$

Поскольку нулевые колебания тепловой энергии не несут, то в (6.15) отсутствует эта часть энергии.

Для расчета $\langle E_T \rangle$ необходимо знать функцию распределения фононов по частотам $D(\omega)$. Однако даже для простой трехмерной структуры получить аналитическое выражение для $D(\omega)$ очень сложно. Поэтому вычисление энергии колебаний производится для конкретных моделей, в которых вводится предположение о виде функции $D(\omega)$. Существуют два основных приближения: Эйнштейна (1907) и Дебая (1912).

6.2.1. Приближение Эйнштейна

Эйнштейн для объяснения поведения теплоемкости в зависимости от температуры (рис. 6.1) исходил из следующих предположений:

- твердое тело представляет собой совокупность гармонических осцилляторов, совершающих колебания с одинаковой частотой в трех взаимно перпендикулярных направлениях;
- энергия осцилляторов изменяется порциями (квантами) в соответствии с постулатами Планка.

Таблица 6.1

n	p_n	Количество ат. % от общего числа
1	0,232	23
2	0,0855	8,5
3	0,031	3,1

Итак, в приближении Эйнштейна предполагается, что все $3N$ осцилляторов в системе колеблются с одинаковыми частотами ω_E так, что

$$D(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E), \quad (6.16)$$

где ω_E — так называемая *эйнштейновская частота* колебаний, а δ — дельта-функция Дирака, обладающая тем свойством, что для любой функции $f(x)$ выполняется равенство $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x - a)dx = f(a)$, т. е. в пределе дельта-функцию Дирака можно рассматривать как функцию с единственным очень острым пиком. Используя вид функции распределения (6.16), получим выражение для тепловой энергии рассматриваемой системы:

$$\langle E_T \rangle = 3N \frac{\hbar\omega_E}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1}. \quad (6.17)$$

Следовательно, теплоемкость твердого тела в приближении Эйнштейна можно определить как

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E_T}{\partial T}\right)_V = 3N\hbar\omega_E \frac{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T^2} \exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1\right)^2} = \\ &= 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1\right)^2}. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Рассмотрим случай высоких температур, когда $k_B T \gg \hbar\omega_E$, раскладывая в ряд экспоненту в выражении (6.18) и ограничиваясь двумя слагаемыми разложения, получим

$$\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1\right)^2 = \left(1 + \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} + \dots - 1\right)^2 \approx \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2.$$

Отсюда теплоемкость

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{1 + \frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}{\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2} \approx 3Nk_B. \quad (6.19)$$

Таким образом, для высоких температур приближение Эйнштейна сводится к закону Дюлонга и Пти (6.3).

Рассмотрим случай низких температур, когда $k_B T \ll \hbar\omega_E$. Тогда $\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) \gg 1$, и из (6.18) следует, что удельная теплоемкость принимает вид

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right). \quad (6.20)$$

В уравнении (6.20) преобладает экспоненциальный множитель и удельная теплоемкость C_V стремится к нулю по закону экспоненты.

Рассмотрим конкретную задачу для кристалла золота (Au). Для золота частота Эйнштейна $\omega_E = 3,7 \cdot 10^{12}$ Гц. Пользуясь соотношением (6.20), рассчитаем зависимость молярной теплоемкости от температуры для моля золота ($N_A k_B = R$).

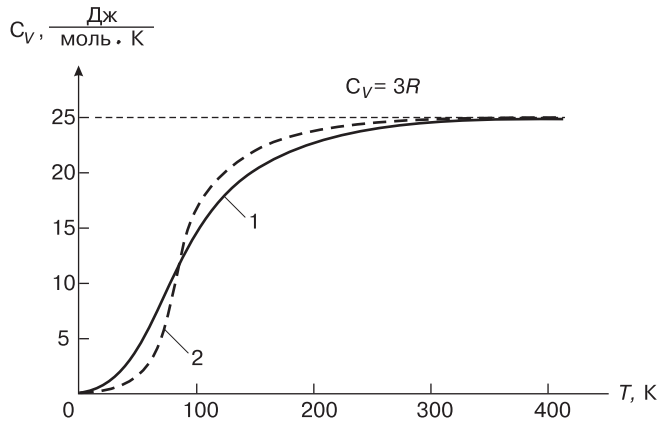
Из табл. 6.2 [74] видно, что с уменьшением температуры экспонента убывает быстрее, чем растет множитель, пропорциональный $1/T^2$, и при температурах, близких к 0 К, удельная теплоемкость C_V практически полностью определяется экспоненциальным множителем $\exp\left(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)$.

Таблица 6.2. Зависимость молярной теплоемкости от температуры

T, К	$\exp\left(-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)$	$3R\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2$	C_V , Дж/(моль · К)	
			по формуле (6.20)	по общей формуле (6.18)
1	$5,26 \cdot 10^{-13}$	799,3	$1,055 \cdot 10^{-8}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$
5	$3,5 \cdot 10^{-3}$	32,0	2,8	2,8
10	$5,9 \cdot 10^{-2}$	8,0	11,8	13,3
100	$7,5 \cdot 10^{-1}$	0,08	1,5	24,77
200	$8,7 \cdot 10^{-1}$	0,02	0,4	24,9
300				24,92
400				24,93
500				24,936
600				24,938

Таким образом, в приближении Эйнштейна теплоемкость приближенно равна $3R$ при комнатных и более высоких температурах и убывает при понижении температуры. Тем не менее строгого согласия с экспериментом в этой модели Эйнштейну достигнуть не удалось. Как уже отмечено, теплоемкость диэлектриков убывает с понижением температуры по закону T^3 , а металлов — линейно, тогда как в приближении Эйнштейна это убывание совершается по экспоненте (рис. 6.3).

Рис. 6.3. Зависимость теплоемкости от температуры для меди [59]: 1 — экспериментальная кривая; 2 — рассчитанная по формуле Эйнштейна



Температура θ_E , при которой начинается быстрый спад теплоемкости, называется *характеристической температурой Эйнштейна* и определяется из соотношения $\hbar\omega_E = k_B\theta_E$. Реальная температура Эйнштейна θ_E зависит от вещества. Для большинства твердых тел она порядка 10^2 К, но у некоторых веществ она аномально высока (бериллий, алмаз). Это связано с зависимостью частоты колебаний от величины сил взаимодействия атомов в веществе.

Ограниченность модели Эйнштейна заключена в том, что его предположение о равенстве частот всех упругих волн в твердом теле не соответствует реальному положению вещей. Тем не менее главное, что он показал, — это то, что колебания механических осцилляторов квантуются (так же, как Планк доказал квантование излучения абсолютно черного тела). Рассматривая твердое тело как систему осцилляторов, Эйнштейн объяснил уменьшение теплоемкости при температуре, стремящейся к нулю.

Однако роль модели Эйнштейна этим не ограничивается. Ее часто используют для описания оптических фононов, для которых, как было показано выше, в случае одномерной атомной цепочки с базисом, интервал частот лежит в пределах $\sqrt{2\beta} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \leq \omega \leq \sqrt{\frac{2\beta}{M_2}}$, т. е. изменение частоты в пределах зоны Бриллюэна невелико. Для акустических колебаний решетки разброс частот достаточно велик ($0 \leq \omega \leq \sqrt{\frac{2\beta}{M_1}}$) и модель Эйнштейна неприменима.

Для построения более корректной модели колебаний атомов в кристаллической решетке необходимо учесть то, что эти колебания совершаются с разными частотами, т. е. ввести некоторый закон дисперсии. Впервые распределение колебаний по частотам в теории теплоемкости твердых тел было учтено в модели Дебая.

6.2.2. Приближение Дебая

В приближении Дебая твердое тело рассматривается как изотропная непрерывная среда — *изотропный континуум*, поэтому иногда модель Дебая также называют континуальной. Основные положения приближения Дебая можно заключить в несколько пунктов:

1. В изотропной непрерывной среде частота колебаний пропорциональна волновому числу: $\omega = v_0 \cdot k$, где v_0 — скорость распространения волны (скорость звука), т. е. дисперсия отсутствует.
2. Вводя линейную зависимость частоты от волнового числа $\omega(k)$, Дебай сохраняет периодичность изменения $\omega(k)$, причем область периодичности определяется границами зоны Бриллюэна. Например, для линейной цепочки атомов с периодом a эта область заключена в пределах $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$.
3. Зона Бриллюэна в модели Дебая имеет сферическую форму, скорости звука считаются независимыми от направления для всех трех ветвей поляризации (продольной и двух поперечных волн), а средне-взвешенное значение скорости звука v_0 рассчитывается из выражения

$$\frac{3}{v_0^3} = \frac{1}{v_{\parallel}^3} + \frac{1}{v_{1\perp}^3} + \frac{1}{v_{2\perp}^3}, \tag{6.21}$$

где v_{\parallel} , $v_{1\perp}$ и $v_{2\perp}$ — скорости продольной и двух поперечных волн соответственно.

Максимальное значение круговой частоты (ω_{\max}) также не зависит от направления и равно $\omega_{\max} = v_0 \cdot k_{\max} = v_0 \frac{\pi}{a}$.

Для расчета средней тепловой энергии $\langle E_T \rangle$ кристалла необходимо найти вид функции распределения $D(\omega) = \frac{dn}{d\omega}$, т. е. число колебаний (фононов), приходящихся на интервал $d\omega$.

Найдем n_j — полное число мод колебаний в j -й ветви спектра. Для простоты будем считать, что кристалл представляет собой куб, содержащий N^3 атомов, длина ребра куба $L = N \cdot a$, где a — период решетки. Волну, распространяющуюся в кристалле, запишем в виде

$$u_n = u_{0k} \cdot e^{i\omega t} \cdot \exp[i(k_x \cdot x + k_y \cdot y + k_z \cdot z)], \quad (6.22)$$

где x, y, z — координаты точки n .

Периодические граничные условия тогда будут иметь вид

$$\exp[i(k_x \cdot x + k_y \cdot y + k_z \cdot z)] = \exp[i(k_x \cdot (x + L) + k_y \cdot (y + L) + k_z \cdot (z + L))].$$

Значит, $\exp[i(k_x \cdot L + k_y \cdot L + k_z \cdot L)] = 1$. Это условие выполняется, когда $k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \pm \frac{6\pi}{L}, \dots$. Следовательно, на объем $V = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ в k -пространстве (пространство волновых чисел) приходится одно разрешенное значение k , и число мод в единице объема кристалла равно $\frac{V}{8\pi^3}$.

Тогда полное число мод для j -й ветви спектра колебаний, заключенных в пределах сферы радиуса k , равно

$$n_j = \frac{4}{3}\pi k^3 \cdot \frac{V}{8\pi^3} = \frac{Vk^3}{6\pi^2} = \frac{V\omega^3}{6\pi^2 v_j^3}, \quad (6.23)$$

где v_j — скорость звука для j -й ветви спектра. Следовательно, функция распределения

$$D_j(\omega) = \frac{dn_j}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v_j^3}. \quad (6.24)$$

Поскольку $3/v_0^3 = \sum_{j=1}^3 v_j^{-3}$, то формула (6.24) принимает вид:

$$D(\omega) = \sum_j D_j(\omega) = \frac{3\omega^2 V}{2\pi^2 v_0^3}. \quad (6.25)$$

Формула (6.25) представляет собой плотность фононных состояний *дебаевского кристалла*, вид которой показан на рис. 6.4 в сравнении с $D(\omega)$ в приближении Эйнштейна и примерным видом функции плотности состояний в реальном кристалле.

Видно, что $D(\omega)$ в приближении Дебая является параболической функцией частоты колебаний.

Величину максимальной циклической частоты колебаний ω_{\max} в приближении Дебая обозначают ω_D и называют *частотой Дебая*. Ее можно определить из условия, что число возможных колебаний решетки должно быть равно произведению числа атомов в ней на число ветвей колебаний $\int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = 3N$. Используя

формулу (6.25), можно записать $\frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = 3N$. Отсюда $\frac{V\omega_D^3}{2\pi^2 v_0^3} = 3N$, и де-

баевская частота колебаний

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N v_0^3}{V} \right)^{1/3}. \quad (6.26)$$

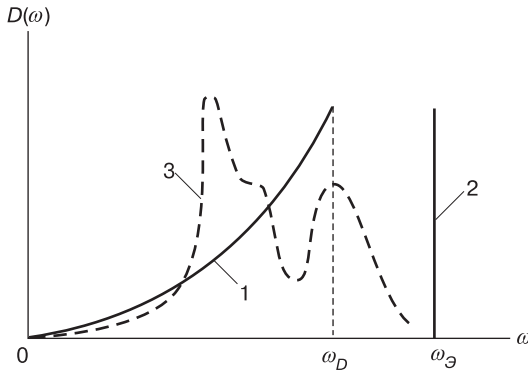


Рис. 6.4. Плотность фононных состояний: 1 — в приближении Дебая; 2 — в приближении Эйнштейна; 3 — примерный вид плотности состояний в реальном кристалле [59]

Подставляя (6.25) в выражение для средней энергии тепловых колебаний решетки (6.15), получим

$$\langle E_T \rangle = \int_0^{\omega_D} \frac{V 3\omega^2}{2\pi^2 v_0^3} \langle n \rangle \hbar\omega \, d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v_0^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \, d\omega. \quad (6.27)$$

Тогда, учитывая из (6.26), что $\frac{V}{2\pi^2 v_0^3} = \frac{3N}{\omega_D^3}$, выражение для средней тепловой энергии кристалла в модели Дебая преобразуется к виду

$$\langle E_T \rangle = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \, d\omega.$$

Обозначим, как мы уже делали ранее, $\frac{\hbar\omega}{k_B T} = x$, тогда $\omega^3 = \frac{k_B^3 T^3 x^3}{\hbar^3}$, а $d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$, таким образом,

$$\langle E_T \rangle = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{x_D} \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3} \frac{x^3}{e^x - 1} \, dx, \quad (6.28)$$

где $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$. Вынося за знак интегрирования постоянные величины, получим следующее выражение для тепловой энергии:

$$\langle E_T \rangle = 9N \frac{k_B^4 T^4}{\hbar^3 \omega_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} \, dx. \quad (6.29)$$

Дебаевская частота колебаний ω_D связана с характеристической температурой Дебая соотношением $\hbar\omega_D = k_B \theta_D$. Покажем, что температуру θ_D можно связать с величиной силы межатомного взаимодействия. Закон изменения частоты в дебаевском приближении можно представить как $\omega = a\sqrt{\frac{\beta}{m}}k$. Для одноатомной

цепочки в модели Дебая $\omega_{\max} = \omega_D = \pi\sqrt{\frac{\beta}{m}}$. С другой стороны, $\omega_D = k_B\theta_D/\hbar$, а значит, можно записать

$$\frac{k_B\theta_D}{\hbar} = \pi\sqrt{\frac{\beta}{m}} \text{ или } \theta_D^2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{k_B^2}\beta. \quad (6.30)$$

Таким образом, величина коэффициента квазиупругой силы межатомного взаимодействия пропорциональна квадрату характеристической температуры. Теперь, учитывая, что $\omega_D = \frac{k_B\theta_D}{\hbar}$, формулу (6.29) можно переписать в виде

$$\langle E_T \rangle = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (6.31)$$

Дифференцируя (6.31) по T , получим выражение для теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_V = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\frac{\hbar^2}{k_B T} \omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} d\omega. \quad (6.32)$$

Учтем, что $\omega = \frac{k_B T x}{\hbar}$, тогда

$$\begin{aligned} \langle E_T \rangle &= \frac{9N\hbar^2 (k_B T)^5}{\omega_D^3 k_B T^2 \hbar^5} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \\ &= 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \end{aligned} \quad (6.33)$$

При низких температурах $\hbar\omega_D \gg k_B T$, поэтому верхний предел интегрирования в выражении для энергии (6.33) можно положить равным бесконечности, тогда

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} x^3 \sum_{g=1}^{\infty} e^{-gx} dx = 6 \sum_{g=1}^{\infty} \frac{1}{g^4} = \frac{\pi^4}{15},$$

где величина суммы $1/g^4$ берется из математических таблиц. Поэтому при низких температурах, когда $T \ll \theta_D$,

$$\langle E_T \rangle \approx \frac{3Nk_B T^4}{5\theta_D^3} \pi^4 \text{ и } C_V \approx \frac{12Nk_B T^3}{5\theta_D^3} \pi^4 \approx 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (6.34)$$

Таким образом, при низких температурах ход зависимости теплоемкости от температуры согласуется с экспериментом для диэлектриков: теплоемкость C_V пропорциональна T^3 . Этот закон называют *законом T^3 Дебая*. Он довольно хорошо выполняется при достаточно низких температурах, когда возбуждены лишь акустические колебания. Т. е. возбуждаются именно те колебания, которые можно рассматривать как колебания упругой среды (континуума), описываемые макроскопическими упругими постоянными. Энергии коротковолновых фононов слишком велики, чтобы число таких фононов $\langle n \rangle$ могло быть заметным при низких температурах.

При высоких температурах $\hbar\omega \ll k_B T$ и выражение для внутренней энергии тела сводится к классическому закону Дюлонга и Пти следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle E_T \rangle &= \frac{9N}{\omega_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \rightarrow \frac{9N}{\omega_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\hbar\omega^3}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} d\omega = \\ &= \frac{9N}{\omega_{\max}^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^2}{(k_B T)^{-1}} d\omega = \frac{3N}{\omega_{\max}^3} k_B T \omega_{\max}^3 = 3Nk_B T, \end{aligned} \quad (6.35)$$

$$C_V = 3Nk_B = 3R. \quad (6.36)$$

Таким образом, при высоких температурах, когда возбуждены все моды колебаний, они дают постоянный, не зависящий от температуры вклад в теплоемкость при постоянном объеме C_V .

Для многих твердых тел спектр колебаний атомов состоит из акустических и оптических ветвей. Как указывалось выше, оптические ветви могут быть охарактеризованы спектром типа эйнштейновского. Поэтому при объяснении экспериментальных данных часто используют спектр, состоящий из комбинации дебаевского и эйнштейновского приближений.

Данные по зависимости теплоемкости от температуры C_V и характеристической температуре Дебая θ_D для некоторых металлов представлены в табл. 6.3. Видно, что для материалов с высокими температурами плавления и высокой прочностью характеристические температуры Дебая высоки, а для более мягких материалов они характеризуются относительно низкими значениями.

Таблица 6.3. Теплоемкость и связь температуры Дебая с механическими свойствами некоторых металлов

C_V			θ_D		
T , К	T/θ_D	C_V , Дж/моль · К	Свойства материала	Материал	θ_D , К
1	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	Материалы с высокой температурой плавления и высокой прочностью	вольфрам	450
				молибден	400
5	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$		хром	630
10	$6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$			
50	$3 \cdot 10^{-2}$	50	Более мягкие материалы	медь	343
				цинк	327
			Мягкие материалы	золото	165
				калий	91

Для реальных твердых тел температуры, для которых справедливо дебаевское приближение (закон T^3), лежат в области температур порядка $T = \theta_D/50$. Как видно из предыдущих рассуждений, для вычисления теплоемкости твердого тела необходимо знание функции плотности фоновых состояний $D(\omega)$. На практике эту функцию определяют из экспериментальных данных, например методом неупругого рассеяния нейтронов или рентгеновских лучей.

6.3. Электронная теплоемкость и ее зависимость от температуры

В гл. 2 при обсуждении природы металлической связи был сделан вывод о том, что при образовании кристаллической решетки металла валентные электроны обобществляются и положительные атомные остатки (ионы) находятся в атмосфере электронного «газа», который и обеспечивает связь в кристалле. При воздействии внешнего электрического поля эти электроны могут создавать поток, называемый электрическим током, поэтому их называют электронами проводимости. При отсутствии поля электроны не прекращают движения, но оно совершается неупорядоченно. С ростом температуры тела вместе с увеличением амплитуды колебаний ионов в решетке должна расти и кинетическая энергия электронов проводимости, а значит, они должны давать вклад в суммарную теплоемкость металла.

Если бы электроны вели себя как классические свободные частицы идеального газа и каждый из них давал бы вклад в теплоемкость независимо от остальных, то этот вклад составлял бы $3/2k_B T$. Если в случае диэлектриков при $T \gg \theta_D$ полная теплоемкость соответствует закону Дюлонга и Пти, т. е. принимает значение $3R$, то для металлов, в соответствии с вышесказанным, можно ожидать значения $(3 + 3/2)R = 9R/2$ на моль вещества. В этом случае теплоемкость вместо значения $C_V \approx 25$ Дж/(моль·К) даже в случае простого одновалентного металла составляла бы значение примерно 37,8 Дж/(моль·К). Однако эксперименты показали, что в действительности теплоемкость металлов при высоких температурах мало отличается от теплоемкости диэлектриков. Следовательно, оценка вклада электронов проводимости в удельную теплоемкость не может быть проведена на основе классической теории. Объяснение удалось найти Зоммерфельду в рамках квантовой физики. Свободные электроны в металле обладают выраженными квантовыми свойствами — энергия квантована и подчиняется принципу запрета Паули. На каждом уровне находится 2 электрона с противоположными спинами. Если в металле присутствуют N свободных электронов, то при $T = 0$ К число занятых уровней $N/2$ (вырожденный электронный газ). Рост температуры оказывает влияние только на электроны, находящиеся вблизи верхнего занятого уровня (уровня Ферми), т. к. только они вследствие получения тепловой энергии могут перейти на более высокие уровни (вырождение снимается).

Согласно квантовой теории теплоемкость электронного газа при низких температурах пропорциональна первой степени температуры, т. е. зависит от температуры линейно:

$$C_V^{эл} = \gamma T, \quad \text{где} \quad \gamma = \frac{\pi^2 N^{1/3}}{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2} k_B m_e, \quad (6.37)$$

где m_e — масса электрона, N — концентрация свободных электронов в металле.

Численное значение коэффициента γ в уравнении (6.37) обычно составляет около $4 \cdot 10^{-4}$ Дж/(моль·К²), и, следовательно, при комнатной температуре вклад электронов в полную теплоемкость составляет примерно $12,6 \cdot 10^{-2}$ Дж/(моль·К). Эта величина очень мала по сравнению со значением решеточной теплоемкости, даваемым законом Дюлонга и Пти.

При достаточно низких температурах (обычно ниже 4 К) доля теплоемкости электронного газа в металлах ($C_V^{э.г}$) превышает долю решеточной теплоемкости ($C_V^{реш}$) и становится определяющей. В основе данного вывода лежит тот факт, что электронная теплоемкость уменьшается с температурой линейно, а решеточная — по закону T^3 . Это дает возможность экспериментального определения коэффициента γ в формуле (6.37) путем измерений теплоемкости при очень низких температурах.

Из изложенного следует, что при температурах много ниже θ_D полная теплоемкость металла может быть представлена в виде

$$C_V = C_V^{реш} + C_V^{э.г} = \alpha T^3 + \gamma T, \tag{6.38}$$

где коэффициент α — постоянная величина.

Если представить формулу (6.38) в виде

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + \alpha T^2, \tag{6.39}$$

то график зависимости C_V/T от T^2 будет представлять собой прямую (рис. 6.5), причем пересечение этой прямой с осью ординат даст значение коэффициента γ , а наклон прямой — величину α .

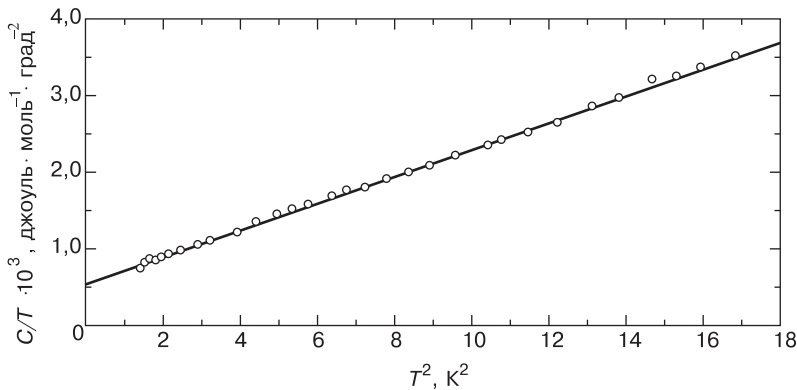


Рис. 6.5. Зависимость C_V/T от T^2 для металлического серебра [27]

Определив значение α по формуле (6.39), можно вычислить характеристическую температуру Дебая θ_D .

Как уже было сказано выше, при низких температурах теплоемкость, обусловленная электронами, больше теплоемкости решетки, а при высоких — значительно меньше. Однако при достаточно высоких температурах электронная теплоемкость может вновь стать весьма значительной, т. к. теплоемкость решетки, достигнув 25 Дж/(моль · К), при дальнейшем увеличении температуры (выше температуры Дебая θ_D) уже не увеличивается. Большинство металлов плавится до того, как электронная теплоемкость достигнет заметной величины, однако именно электронная теплоемкость ответственна за медленное линейное возрастание полной теплоемкости (рис. 6.1) при высоких температурах, в то вре-

мя как решеточная теплоемкость в этой области температур уже практически не меняется.

6.4. Ангармонизм колебаний атомов и тепловое расширение

При рассмотрении тепловых колебаний в выражении для потенциальной энергии (5.11) мы ограничились лишь второй производной по межатомным расстояниям. В этом (гармоническом) приближении выполняется закон Гука, а тепловое расширение необъяснимо. Кроме того, в гармоническом приближении:

- равны между собой адиабатические и изотермические упругие постоянные, и они не зависят от давления и температуры;
- теплоемкость при высоких температурах перестает зависеть от температуры и $C_p = C_V$;
- упругие волны в решетке не взаимодействуют друг с другом и со временем не изменяют свою форму.

В реальных телах ни одно из этих следствий гармонического приближения точно не выполняется.

Учет производных третьего и более высокого порядков в выражении (5.11) соответствует *ангармоническому приближению*.

Ангармонизм колебаний атомов приводит к тому, что силовые постоянные, характеризующие величину сил межатомной связи, зависят от амплитуды колебаний, а значит, и частота начинает зависеть от амплитуды смещений. Ангармонизм ведет и к возникновению таких явлений, как тепловое расширение и взаимодействие фононов.

Взаимодействие двух фононов можно, с одной стороны, рассматривать как процесс рассеяния одной волны на периодических неоднородностях, созданных другой волной, с другой — как рассеяние двух частиц при их взаимодействиях друг с другом. В результате взаимодействия фононов с частотами ω_1 и ω_2 возникает третий фонон с частотой $\omega_1 + \omega_2$. Его возникновение происходит в соответствии с законом сохранения энергии и импульса. Трехфононные процессы связаны с кубическими членами разложения потенциальной энергии. Вероятность протекания четырех- и более, чем четырехфононных процессов уже значительно меньше, чем трехфононных. Взаимодействие фононов с передачей энергии от одного к другому фонону возможно только в том случае, когда частотный спектр, являющийся в гармоническом кристалле суммой δ -функций, становится непрерывным в некоторой области вблизи основной частоты ω_i , т. е. δ -функции размываются и перекрываются. Чем выше ангармонизм, тем выше перекрывание и тем больше вероятность взаимодействия между фононами, а значит, тем быстрее устанавливается тепловое равновесие. Степень ангармонизма в решетке особенно мала в области низких температур, где и применима фононная модель, поэтому удобно сохранить представление о практически идеальном газе фононов, приписывая каждому фонону эффективное сечение рассеяния. Коэффициент *фонон-фононного рассеяния* $\mu_{\text{ф-ф}}$ для модели взаимодействующих

фононов, имеющих определенный размер, можно выразить соотношением

$$\mu_{\phi-\phi} = \pi\gamma^2 \langle n_q \rangle, \quad (6.40)$$

где $\langle n_q \rangle$ — средняя плотность фононов, γ — коэффициент ангармонизма, определяемый величиной кубической производной от потенциальной энергии (5.11)

$$\gamma = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r=r_0}.$$

Длина свободного пробега фонона l_{ϕ} обратно пропорциональна величине коэффициента фонон-фононного рассеяния $\mu_{\phi-\phi}$. При понижении температуры длина свободного пробега l_{ϕ} резко возрастает вследствие сильного уменьшения плотности фононов $\langle n_q \rangle$. Это явление называется эффектом *вымораживания фононов*, и оно приводит к уменьшению теплоемкости.

С учетом кубического члена в разложении потенциальной энергии взаимодействия атомов в ряд Тейлора (5.11) связан также эффект теплового расширения твердых тел, что приводит к выражению для разности теплоемкостей при постоянном давлении и температуре (6.1).

Обозначим, как было сделано в главе 5, смещение атома из положения равновесия через u , причем $u = r - r_0$, где r_0 — равновесное расстояние между атомами, а r — координата атома в произвольный момент времени. Кроме того, $U(r) - U(r_0) = U(u)$.

В гармоническом приближении зависимость потенциальной энергии от смещения $U(u)$ — параболическая функция

$$U(u) = \frac{\beta u^2}{2}, \quad (6.41)$$

т. е. атом является гармоническим осциллятором и колеблется в симметричной потенциальной яме (рис. 6.6). При увеличении амплитуды колебаний атом переходит на все более высокие уровни энергии $U = U_T$. На каждом возбужденном уровне, соответствующем определенной температуре (T_1, T_2 и т. д.), расстояние между ветвями параболы (расстояния $|A_1B_1|, |A_2B_2|$ и т. д.) определяет удвоенную амплитуду колебаний. При этом значение $r_0 = x_1 = x_2 = x_3 = \dots$ остается постоянным, т. е. среднее положение атома в решетке при гармонических колебаниях не меняется.

Иначе обстоит дело при учете в разложении потенциальной энергии слагаемого, содержащего куб смещения (u^3). При температуре T_1 атом

будет отклоняться так же, как и в случае параболической потенциальной ямы, влево до точки A_1 и вправо до точки B_1 на одинаковые расстояния (рис. 6.7).

При некоторой достаточно заметной температуре (на рисунке это температуры T_4, T_5) отклонения атома от положения равновесия r_0 влево и вправо не равны и средние значения x_4, x_5 и т. д. будут отвечать значениям r , отличным

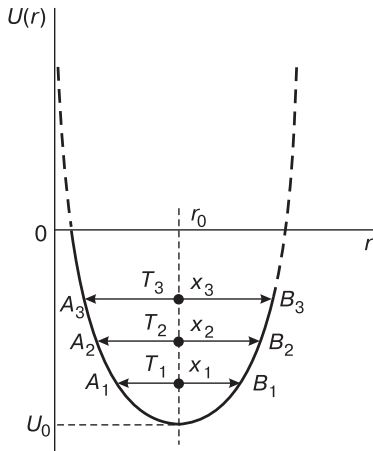


Рис. 6.6. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между двумя атомами от расстояния между ними в гармоническом приближении ($T_1 < T_2 < T_3$) [74]

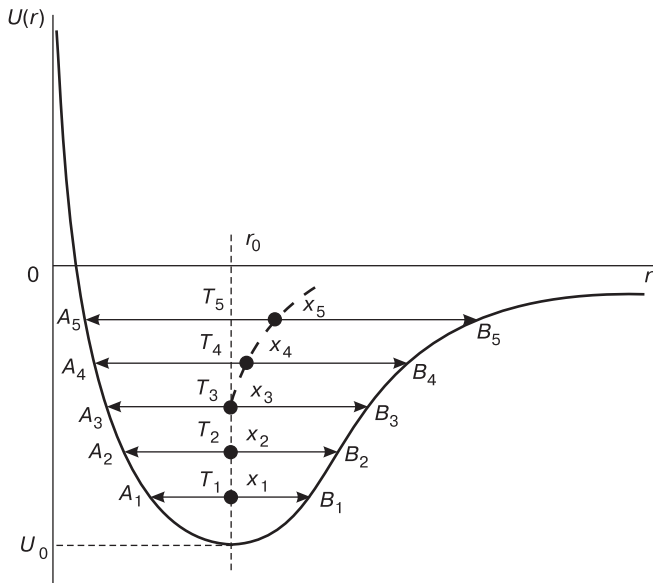
от равновесного r_0 . Потенциальная энергия при увеличении r меняется медленнее, чем по гармоническому закону, и $U(-u) - U_0 > U(u) - U_0$. Ограничиваясь третьей производной, потенциальную энергию можно представить в виде

$$U(u) = \frac{\beta u^2}{2} - \frac{\gamma u^3}{3}, \tag{6.42}$$

где коэффициент $\gamma > 0$. Коэффициент γ в уравнении (6.42) определяет степень отклонения $U(r)$ от параболической зависимости и называется (как указано выше) коэффициентом ангармонизма. Сила, действующая на осциллятор при его отклонении от положения равновесия в ангармоническом приближении, будет иметь вид

$$F(u) = -\frac{\partial U}{\partial u} = -\beta u + \gamma u^2. \tag{6.43}$$

Рис. 6.7. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между двумя атомами с учетом ангармонизма колебаний ($T_1 < T_2 < T_3 \dots$) [74]



Это приводит к тому, что при увеличении амплитуды колебаний осциллятора с возрастанием температуры происходит увеличение среднего по времени значения его равновесной координаты, т. е. происходит тепловое расширение твердого тела.

Для описания теплового расширения твердого тела можно воспользоваться приближенной моделью, в которой решетка заменена на совокупность ангармонических осцилляторов.

Свяжем коэффициент теплового расширения α (который присутствует в выражении для удлинения тела $L = L_0 (1 + \alpha T)$) с коэффициентом ангармонизма γ . Относительное изменение размера тела при нагревании равно отношению среднего значения отклонения атома от равновесного положения $\langle u \rangle$ к значению равновесного расстояния между соседними атомами r_0 :

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\langle u \rangle}{r_0} = \alpha T. \tag{6.44}$$

Найдем величину среднего значения отклонения атома от положения равновесия $\langle u \rangle$:

$$\langle u \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u \cdot f(u) du, \quad (6.45)$$

где функция $f(u)$ представляет собой вероятность отклонения атома от положения равновесия на величину смещения u . По Больцману эта вероятность равна

$$f(u) = A \exp\left(-\frac{U(u)}{k_B T}\right) = A \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_B T} + \frac{\gamma u^3}{3k_B T}\right), \quad (6.46)$$

где A — коэффициент нормировки.

Считая γ малой величиной, разложив $\exp\left(\frac{\gamma u^3}{3k_B T}\right)$ в ряд и ограничиваясь двумя первыми слагаемыми, можно записать

$$f(u) = A \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_B T}\right) \cdot \left(1 + \frac{\gamma u^3}{3k_B T}\right). \quad (6.47)$$

Коэффициент нормировки A в уравнении (6.47) найдем из условия

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u) du = 1.$$

Тогда

$$A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_B T}\right) \cdot \left(1 + \frac{\gamma u^3}{3k_B T}\right) du = 1. \quad (6.48)$$

Второй интеграл в выражении (6.48) будет равен нулю, поскольку подынтегральная функция нечетная.

Обозначим $\beta/(2k_B T) = a^2$, тогда, пользуясь табличными значениями интегралов, получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 u^2) du = \frac{\sqrt{\pi}}{a}. \quad (6.49)$$

Таким образом, $A\sqrt{\pi}/a = 1$, следовательно, $A = a/\sqrt{\pi} = \sqrt{\beta/(2\pi k_B T)}$.

Среднее значение отклонения атома от положения равновесия будет равно

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_B T}\right) \cdot \left(u + \frac{\gamma u^4}{3k_B T}\right) du = \\ &= A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta u^2}{2k_B T}\right) \cdot \frac{\gamma u^3}{3k_B T} du = \frac{a}{\sqrt{\pi}} \frac{\gamma}{3k_B T} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 u^2) u^4 du = \\ &= \frac{a}{\sqrt{\pi}} \frac{\gamma}{3k_B T} \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^5} = \frac{\gamma}{k_B T} \frac{4k_B^2 T^2}{4\beta^2} = \frac{\gamma}{\beta^2} k_B T, \end{aligned} \quad (6.50)$$

т. к.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 u^2) u^4 du = \frac{3\sqrt{\pi}}{4a^5}.$$

Таким образом, среднее смещение атомов от положения равновесия при нагревании пропорционально температуре и коэффициенту ангармонизма γ , и обратно пропорционально квадрату коэффициента квазиупругой силы. Подставив $\langle u \rangle = \frac{\gamma}{\beta^2} k_B T$ в формулу (6.44), получим для относительного удлинения тела при нагревании

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\gamma k_B T}{\beta^2 r_0} = \alpha T. \tag{6.51}$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{\gamma k_B}{\beta^2 r_0}. \tag{6.52}$$

Уравнение (6.52) свидетельствует о том, что коэффициент теплового расширения α прямо пропорционален постоянной ангармонизма γ , причем знаки их совпадают. Знак α определяется характером асимметрии потенциальной энергии $U(r)$ вблизи положения равновесия. Если ветвь при $r < r_0$ меняется круче, чем при $r > r_0$, то при нагревании тело расширяется, если наоборот, то сжимается. Если ветви симметричны, размеры тела не изменяются.

Формула (6.44) справедлива для поликристаллических тел, и α здесь средний коэффициент линейного теплового расширения. Монокристаллы, как мы уже выяснили в главах 1 и 3, обладают анизотропией свойств, а следовательно, и коэффициент линейного расширения для различных направлений внутри кристалла в общем случае будет иметь различные значения. Если из монокристалла выточить шар, а затем нагреть или охладить его, то при изменении температуры монокристалл потеряет сферическую форму и превратится в трехосный эллипсоид, оси которого связаны с кристаллографическими осями координат кристалла. Коэффициенты теплового расширения по трем кристаллографическим осям называются главными коэффициентами теплового расширения кристалла (они обозначаются буквами $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$). В табл. 6.4 [78] приводятся главные коэффициенты теплового расширения для некоторых кристаллов, у которых анизотропия выражена особенно ярко.

Таблица 6.4. Коэффициенты теплового расширения для ряда кристаллов с сильно выраженной анизотропией

Кристалл	Сингония	Температура, К	$\alpha_1 \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_2 \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\alpha_3 \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
Гипс	Моноклинная	313	1,6	42	29
		60		-2	55
Цинк	Гексагональная	150		8	65
		300		13	64
Кальцит	Ромбоэдрическая	313		-5,6	25

Из табл. 6.4 видно, что различие в главных коэффициентах расширения у ряда кристаллов весьма значительно, а у некоторых кристаллов (при определенной температуре) наблюдается даже отрицательное значение α . Последнее означает, что такой кристалл при нагревании расширяется по одной из осей и сжимается по двум другим осям. Детальное описание анизотропии теплового расширения кристалла дается *фигурами расширения*. На рис. 6.8 изображена фигура расширения для кристалла нафталина. Здесь A_I, A_{II} и A_{III} — оси симметрии фигуры расширения, а \vec{a}, \vec{b} и \vec{c} — кристаллографические оси кристалла.

Величина коэффициента теплового расширения в данном направлении соответствует длине радиус-вектора, проведенного из начала координат в этом направлении до границы поверхности фигуры расширения. Значения коэффициента теплового расширения для некоторых металлов приведены в табл. 6.5 [98], а на рис. 6.9 показаны кривые зависимости коэффициента расширения от температуры для трех оксидных соединений.

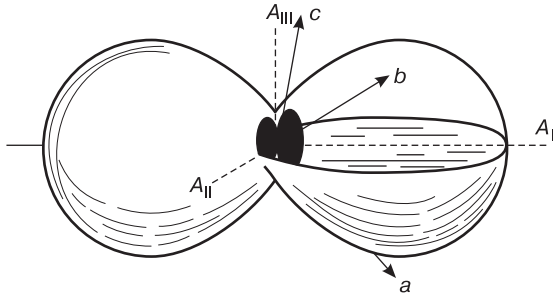
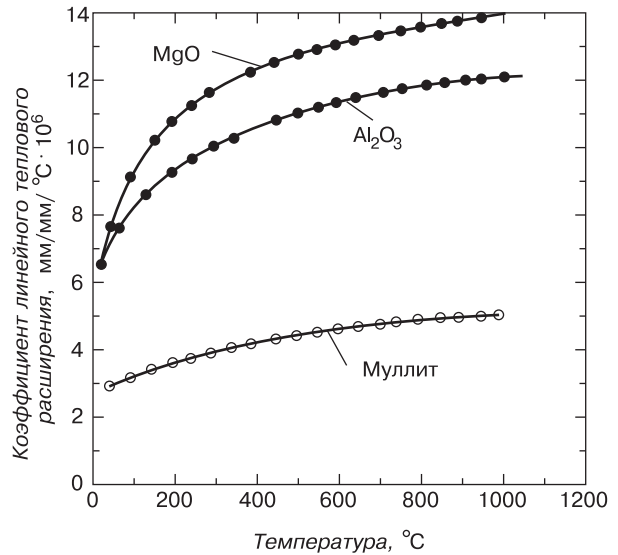


Рис. 6.8. Фигура расширения для кристалла нафталина [48]

Таблица 6.5. Значения коэффициента линейного теплового расширения для некоторых металлов

Металл	$\alpha [(1/K) \cdot 10^6]$ Температура	
	300 К	800 К
Алюминий	23,2	33,8
Медь	16,8	20,0
Золото	14,1	16,5
Никель	12,7	16,8
Серебро	19,2	23,4
Вольфрам	4,5	4,8

Рис. 6.9. Коэффициент линейного теплового расширения как функция температуры для трех оксидов MgO, Al_2O_3 и муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) [98]



Из табл. 6.5 и рис. 6.9 видно, что коэффициент теплового расширения металлов и некоторых оксидных соединений уменьшается с уменьшением температуры.

6.5. Теплопроводность твердых тел

Теплопроводностью называется процесс переноса тепла от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к выравниванию температуры тела. В твердых телах, в отличие от жидкостей и газов, невозможна конвекция (передача тепла потоками нагретого вещества), поэтому перенос тепла осуществляется только за счет колебаний кристаллической решетки или с точки зрения квантовой теории за счет движения фононов. Если при данной температуре T один из атомов колеблется с амплитудой u , большей среднего значения $\langle u \rangle$, то он, будучи связан с соседями силой межатомного взаимодействия, будет действовать на них, вызывая рост амплитуды колебаний соседних частиц. Таким образом, энергия передается от одного атома решетки к другому. Если концы твердого тела (например стержня) поддерживаются при разных температурах, то в образце возникает непрерывный поток тепла. Каждый атом колеблется с меньшей амплитудой, чем соседний с ним со стороны более нагретого конца, и с большей амплитудой, чем соседний с ним со стороны менее нагретого конца.

Количественно тепловой поток dQ через поперечное сечение стержня dS за время dt пропорционален градиенту температуры $\frac{dT}{dx}$ (закон Фурье):

$$dQ = -\lambda \frac{dT}{dx} \cdot dS \cdot dt, \quad (6.53)$$

где λ — коэффициент теплопроводности, который численно равен количеству тепла, прошедшего через единицу площади за единицу времени при градиенте температуры, равном единице (площадка dS перпендикулярна оси x). В системе СИ размерность коэффициента теплопроводности составляет Вт/(м·К), но часто используют размерности Вт/(см·К) и кал/(см·с·К). Знак минус в формуле (6.53) показывает, что распространение тепла идет в сторону выравнивания градиента температуры (от более нагретой части тела к менее нагретой).

При низких температурах следует учитывать квантовый характер тепловых колебаний. Если $\hbar\omega_D \ll k_B T$, то при теплообмене возбуждаются любые колебания в кристалле, все квантовые переходы возможны, и поэтому квантовый характер явления теплообмена незаметен. При низких температурах, когда $\hbar\omega_D \gg k_B T$, в кристалле возбуждены лишь колебания с малыми частотами, и большие энергетические ступеньки не могут быть преодолены возникающими тепловыми «толчками». Рассмотрим процесс передачи тепла на основе представлений о фононах.

Из теории Дебая следует, что возбужденное состояние решетки можно представить как идеальный газ фононов, свободно движущийся в объеме кристалла. Фононный газ в определенном интервале температур ведет себя подобно идеальному газу, а поскольку фононы являются основными переносчиками тепла в твердом теле (это утверждение справедливо только для диэлектриков), то коэффициент теплопроводности твердого тела можно выразить такой же за-

висимостью, как коэффициент теплопроводности идеального газа:

$$\lambda = \frac{1}{3} C' \langle l_{\phi} \rangle v_{зв}, \quad (6.54)$$

где C' — теплоемкость единицы объема фоновый газ, $\langle l_{\phi} \rangle$ — средняя длина свободного пробега фонона, $v_{зв}$ — скорость распространения звука в данном теле.

Вычисление средней длины свободного пробега фонона представляет собой сложную задачу, поскольку она зависит от того, на чем происходит рассеяние фононов: на других фононах, на дефектах структуры или на внешних гранях образца. Однако теоретический анализ приводит к тому, что при достаточно высоких температурах средняя длина свободного пробега фонона обратно пропорциональна абсолютной температуре. Поэтому коэффициент теплопроводности твердых тел при температурах выше характеристической ($T > \theta_D$) обратно пропорционален абсолютной температуре.

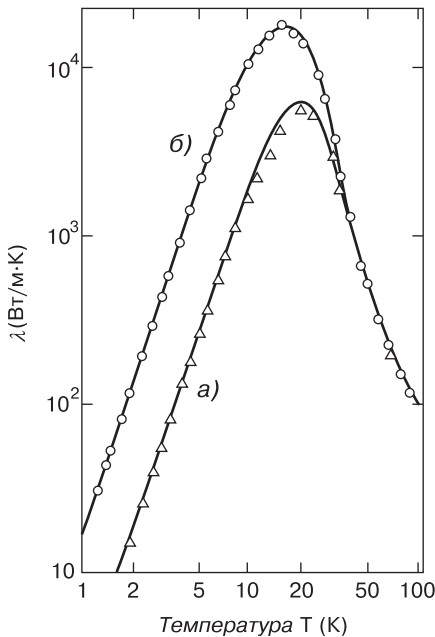


Рис. 6.10. Решеточная (фононная) теплопроводность как функция от температуры для монокристалла LiF при его различных сечениях: а) — $1,33 \times 0,91$ мм; б) — $7,55 \times 6,97$ мм

В достаточно чистых и бездефектных кристаллах при температуре, близкой к абсолютному нулю, возникает зависимость средней длины свободного пробега фононов от размеров образца. Это объясняется тем, что при низких температурах концентрация фононов мала, а следовательно, мала вероятность рассеяния фононов на других фононах. Пример зависимости коэффициента теплопроводности от температуры при различных сечениях образца монокристалла LiF показан на рис. 6.10 [98]. Видно, что различие в теплопроводности для образцов разного сечения проявляется только в области низких температур.

Полагая среднюю длину свободного пробега фононов приблизительно равной линейным размерам кристалла ($\langle l_{\phi} \rangle \approx L$, где L — линейный размер кристалла), можно уравнение (6.54) переписать в виде

$$\lambda \approx \frac{1}{3} C' L v_{зв}. \quad (6.55)$$

В правой части уравнения (6.55) от температуры зависит только теплоемкость единицы объема фоновый газ C' . При температурах, близких к абсолютному нулю, теплоемкость пропорциональна T^3 (закон T^3 Дебая), поэтому и коэффициент теплопроводности λ пропорционален кубу абсолютной температуры. Такой вывод подтверждается экспериментальными данными.

Анизотропия сил связи в кристаллах приводит к анизотропии коэффициента теплопроводности. Это можно проиллюстрировать на примере монокристалла кварца (рис. 6.11). В табл. 6.6 [52] представлены данные о коэффициенте теплопроводности по направлению, параллельному оси c , и по перпендикулярному к этой оси направлению.

Из данных табл. 6.6 видно, что коэффициент теплопроводности вдоль гексагональной оси c кварца приблизительно вдвое выше соответствующих значений в направлениях, перпендикулярных оси c , т.е. в направлениях, лежащих в базисной плоскости кристалла. С понижением температуры коэффициент теплопроводности возрастает, как и предсказывает квантовая теория.

Все вышесказанное относится к решеточной (фононной) части теплоемкости твердого тела, свойственной неметаллическим кристаллам. В металлах в переносе тепла, кроме атомов кристаллической решетки, участвуют еще и свободные электроны, которые одновременно являются и носителями электрического заряда, обеспечивая высокую электропроводность металлов. Более того, в чистых металлах основными носителями тепла являются именно свободные электроны, а не фононы. При достаточно высоких температурах металлов решеточная составляющая теплопроводности составляет всего 1–2 % от электронной теплопроводности. Этим объясняется высокая теплопроводность чистых металлов по сравнению с диэлектриками. Например, у алюминия при комнатной температуре коэффициент теплопроводности $\lambda = 2,26 \cdot 10^6$ Вт/(см · К), что приблизительно на два порядка больше, чем у кварца (см. табл. 6.6). Однако при очень низких температурах в металлах электронная часть теплопроводности меньше, чем решеточная. Это объясняется эффектами электрон-фононного рассеяния.

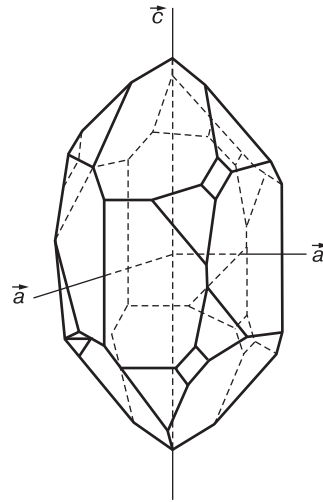


Рис. 6.11. Схематическое изображение кристалла кварца и направления осей в нем [75]

Таблица 6.6. Теплопроводность кристалла кварца по различным направлениям (единицы $\lambda \cdot 10^3$ Вт/(см · К))

Направление	Температура, °С			
	100	0	–78	–100
Параллельно оси c	32,23	48,98	70,32	176,23
Перпендикулярно оси c	20,09	25,95	36,42	88,32

На рис. 6.12 приведен вид зависимости теплопроводности от температуры для диэлектриков и металлов.

В диэлектриках, практически не имеющих свободных электронов, перенос тепла осуществляется только фононами. Выше было сказано, что средняя длина свободного пробега $\langle l_{\phi} \rangle$ зависит от процессов рассеяния фононов на различных объектах. Все это приводит к тому, что температурная зависимость коэффициента теплопроводности λ для диэлектриков имеет вид кривой с максимумом (рис. 6.12, a). Левая восходящая ветвь зависимости обусловлена увеличением

числа фононов с ростом температуры, а правая нисходящая связана с ослабляющими фонон-фононным и другими видами рассеяния. Вид зависимости $\lambda(T)$ для металлов (рис. 6.12, б) качественно похож на кривую для диэлектриков. Это связано с преобладанием при очень низких температурах фононного механизма теплопередачи. Однако с ростом температуры вклад фононной составляющей в этот процесс становится пренебрежимо мал и теплопередача осуществляется в основном свободными электронами. При относительно высоких температурах в металлах коэффициент теплопроводности λ практически перестает изменяться с увеличением T .

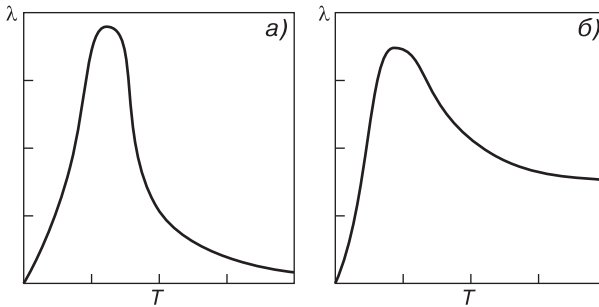


Рис. 6.12. Сравнительные температурные зависимости коэффициента теплопроводности λ : а) — для диэлектриков; б) — для металлов [52]

В табл. 6.7 и на рис. 6.13 [98] показаны значения коэффициентов теплопроводности для отдельных материалов. Проблема теплоотвода для некоторых микроэлектронных и оптоэлектронных изделий является одной из ключевых, обеспечивающих их надежность. Так, например, для полупроводниковых лазеров, работающих в режиме непрерывной генерации, эта проблема является основной. Из данных табл. 6.7 и рис. 6.13 следует, что для улучшения теплоотвода кристаллы можно крепить на алмазные подложки, подложки из карбида кремния (как непроводящие) или на подложки серебряные или медные (как проводящие).

Таблица 6.7. Значения коэффициента теплопроводности для различных материалов

Материал	$\lambda \cdot 10^4$, Вт/(см · К) Температура			
	300 К	373 К	800 К	1273 К
Металлы				
Алюминий	237		220	
Медь	398		371	
Золото	315		292	
Железо	80		43	
Никель	91		67	
Серебро	427		389	
Титан	22		20	
Вольфрам	178		128	
Керамики и стекла				
Кафель ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)		5,9		3,8
Фарфор		1,7		1,9
Огнеупорный кирпич		1,1		1,5

Рис. 6.13. Теплопроводность отдельных материалов в широком диапазоне температур

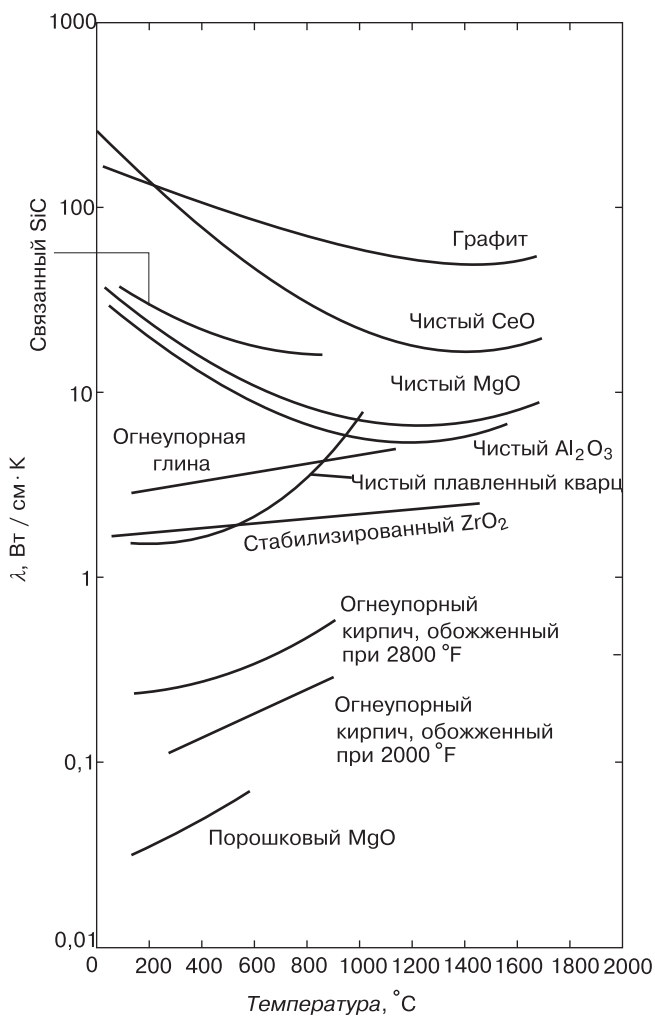


Таблица 6.7 (продолжение)

	300 К	373 К	800 К	1273 К
Al ₂ O ₃		30,0		6,3
Шпинель (MgO·Al ₂ O ₃)		15,0		5,9
MgO		38,0		7,1
ZrO ₂ (стабильный)		2,0		2,3
TiC		25,0		5,9
Силикатное стекло		2,0		2,5
Сода-известь-силикатное стекло		1,7		—

Таблица 6.7 (окончание)

	300 К	373 К	800 К	1273 К
Полимеры				
Нейлон 66	2,9			
Фенол	0,17–0,52			
Полиэтилен (высокоплотный)	0,33			
Полипропилен	2,1–2,4			
Политетрафторэтилен (PTFE)	0,24			

В связи с ростом степени интеграции и уменьшением геометрических размеров элементов, в том числе токопроводящих дорожек, из значений табл. 6.7 следует, что единственной альтернативой алюминиевой металлизации является использование меди. Серебро, хотя и обладает более высоким значением теплопроводности, не может быть использовано при металлизации вследствие высоких значений коэффициента диффузии.

Задачи

- 6.1. Получить выражение для низкотемпературной теплоемкости одномерной цепочки в приближениях 1) Эйнштейна и 2) Дебая.
- 6.2. Показать, что теплоемкость C_V по теории Дебая достигает значения $3R$ при высоких температурах.
- 6.3. Характеристическая температура золота 170 К. Определить постоянную квазиупругой силы в моделях 1) Дебая и 2) Эйнштейна.

ГЛАВА 7

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

7.1. Классификация магнетиков

Все существующие в природе вещества по своим магнитным свойствам подразделяются на пять видов *магнетиков*: *диамагнетики*, *парамагнетики*, *ферромагнетики*, *антиферромагнетики* и *ферримагнетики* (*ферриты*). В связи с тем, что магнитную активность проявляют все вещества без исключения, можно утверждать, что магнитные свойства веществ определяются элементарными частицами, входящими в состав каждого атома. Такими одинаковыми для всех веществ частицами являются электроны, протоны и нейтроны. Исследования показали, что магнитные моменты протона и нейтрона почти на три порядка ниже наименьшего магнитного момента электрона, поэтому в первом приближении можно пренебречь магнитным моментом ядра, состоящего из протонов и нейтронов, и полагать, что магнитные свойства атома в целом определяются электронами. Это положение является фундаментальным в электронной теории магнетизма, которая является общепринятой в учении о магнетизме.

Каждый атом вещества представляет собой динамическую систему, состоящую из ядра и электронного облака. Каждый электрон обладает определенным *спиновым магнитным моментом* M^{cn} и *орбитальным магнитным моментом* M^{orb} . С некоторой степенью упрощения можно сказать, что спиновый магнитный момент обусловлен вращением электрона вокруг собственной оси, а орбитальный — движением электрона по некоторой замкнутой орбите внутри атома. Следовательно, полный магнитный момент атома будет представлять собой геометрическую сумму орбитальных и спиновых магнитных моментов электронов, относящихся к данному атому:

$$\vec{M}^{am} = \sum_1^z \vec{M}^{orb} + \sum_1^z \vec{M}^{cn}, \quad (7.1)$$

где z — число электронов в атоме.

Рассмотрим макроскопические характеристики твердых тел, связанные с характером взаимодействия магнитных моментов с внешним полем и определяющие принадлежность данного вещества к одному из видов магнетиков [38].

В любом веществе, внесенном в магнитное поле, возникает суммарный *магнитный момент* \vec{M} , который складывается из сумм магнитных моментов \vec{M}_i^{am} ,

связанных с отдельными частицами (атомами, молекулами):

$$\vec{M} = \sum_i \vec{M}_i^{am}. \tag{7.2}$$

Размерность магнитного момента в системе СИ — вольт·секунда·метр [В·с·м] или Вебер·метр [Вб·м].

Одна из основных характеристик магнетиков — их намагниченность:

$$\vec{j} = \frac{\vec{M}}{V} [\text{Вб} \cdot \text{м}^2]. \tag{7.3}$$

Намагниченность j — векторная величина, модуль которой равен магнитному моменту единицы объема вещества. Намагниченность растет с ростом индукции магнитного поля \vec{B} (или напряженности \vec{H}) в соответствии с законом

$$\vec{j} = \chi \vec{H} = \frac{1}{\mu \mu_0} \chi \vec{B}, \tag{7.4}$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м — магнитная постоянная; μ — относительная магнитная проницаемость, которая показывает, во сколько раз магнитная индукция поля в данной среде больше или меньше, чем в вакууме (в вакууме $\mu = 1$); χ — магнитная восприимчивость вещества, характеризующая способность данного вещества намагничиваться полем напряженности \vec{H} .

Величины χ и μ являются скалярными, и магнитная восприимчивость χ для различных веществ может принимать значения как больше, так и меньше нуля. Руководствуясь этим свойством, вещества можно разделить на пара-, диа- и ферромагнетики.

Если магнитная восприимчивость принимает положительные значения ($\chi > 0$), то вектор намагниченности (из формулы (7.4)) \vec{j} сонаправлен вектору напряженности внешнего магнитного поля \vec{H} ($\vec{j} \uparrow \uparrow \vec{H}$). Такие вещества относятся к парамагнетикам.

Если магнитная восприимчивость $\chi < 0$, то векторы намагниченности и напряженности направлены противоположно друг другу ($\vec{j} \uparrow \downarrow \vec{H}$), что характерно для диамагнетиков.

Как правило, по абсолютной величине магнитная восприимчивость парамагнетиков больше, чем диамагнетиков. Зависимость намагниченности этих типов магнетиков от величины напряженности магнитного поля H линейна (рис. 7.1), и при отсутствии внешнего поля она равна нулю.

Интересно, что линейная зависимость $j(H)$ для парамагнетиков имеет место только в области слабых полей и высоких температур. В сильных полях и при низких температурах $j(H)$ выходит на насыщение j_S (рис. 7.2).

Кроме двух рассмотренных видов магнетиков, имеется также достаточно большая группа веществ, обладающих спонтанной намагниченностью. Они называются ферромагнетиками и имеют отличную от нуля магнитную восприимчивость ($\chi \neq 0$) даже в отсутствие внешнего поля. Механизм намагничивания ферромагнетиков оказывается довольно сложным, и полный цикл намагничивания ферромагнетиков описывается петлей гистерезиса (рис. 7.3).

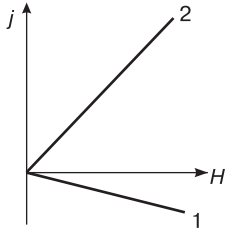


Рис. 7.1. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля: 1 — диамагнетика; 2 — парамагнетика

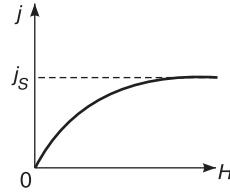


Рис. 7.2. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля в сильных полях и при низких температурах выходит на насыщение

В ряде кристаллов направления вектора магнитной индукции \vec{B} и напряженности магнитного поля \vec{H} не совпадают. В этом случае магнитная проницаемость вещества μ является тензорной величиной, т. е. зависит от направления внутри кристалла. Такие вещества называются *магнитно-анизотропными*. Мы будем рассматривать здесь только магнитно-изотропные вещества, для которых магнитная проницаемость μ — простое число.

Найдем связь между магнитной проницаемостью и восприимчивостью вещества. Величина магнитной индукции \vec{B} связана с напряженностью поля \vec{H} соотношением

$$\vec{B} = \mu\mu_0\vec{H}. \quad (7.5)$$

С другой стороны, для ферромагнетика результирующее поле в нем, которое и является магнитной индукцией, можно определить как

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H} + \mu_0\vec{j}. \quad (7.6)$$

Т. е. поле в ферромагнетике складывается из напряженности внешнего магнитного поля \vec{H} и намагниченности \vec{j} , создающей внутреннее магнитное поле. Тогда из формул (7.6), (7.5) и (7.4) получим:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{j}) = \mu_0(\vec{H} + \varkappa\vec{H}) = \mu_0\vec{H}(1 + \varkappa) = \mu\mu_0\vec{H}, \quad (7.7)$$

следовательно

$$\mu = 1 + \varkappa, \quad \varkappa = \mu - 1.$$

Выше было сказано, что магнитный момент атомов связан с движением электронов относительно своей оси и их орбитальным движением. Следовательно, существует некая жесткая связь между механическими и магнитными характеристиками атомов. Эта связь задается так называемыми *гиромагнитными соотношениями*. Обозначим орбитальный механический момент электрона P^{orb} , а спиновый механический момент электрона — P^{cn} . Пользуясь обозначениями магнитных моментов, заданными в формуле (7.1), запишем гиромагнитные со-

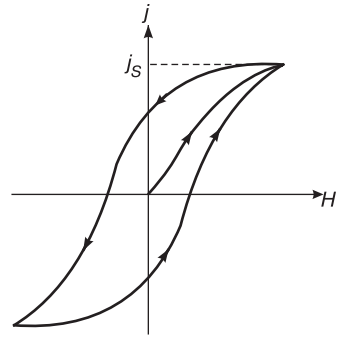


Рис. 7.3. Петля гистерезиса в ферромагнетиках

отношения:

$$\frac{M^{cn}}{P^{cn}} = -\frac{\mu_0 e}{m}; \quad \frac{M^{orb}}{P^{orb}} = -\frac{\mu_0 e}{2m}, \tag{7.8}$$

где e — заряд электрона, а m — его масса.

Следуя первому постулату Бора, согласно которому орбитальный момент количества движения электрона P^{orb} должен быть квантован и кратен величине \hbar (постоянной Планка, деленной на 2π), можно сделать вывод, что квантован и орбитальный магнитный момент M^{orb} . Элементарный магнитный момент атома с одним электроном, движущимся по первой орбитали, называется *магнетоном Бора*:

$$\mu_B = \frac{\mu_0 e \hbar}{2m} = 1,15 \cdot 10^{-29} \quad [\text{В} \cdot \text{с} \cdot \text{м}].$$

7.2. Влияние магнитного поля на орбитальное движение электрона. Диамагнетизм

Вещества с отрицательной магнитной восприимчивостью $\chi < 0$ называются *диамагнетиками*. Иначе диамагнетизм можно определить как способность вещества намагничиваться во внешнем магнитном поле в направлении, противоположном направлению этого поля.

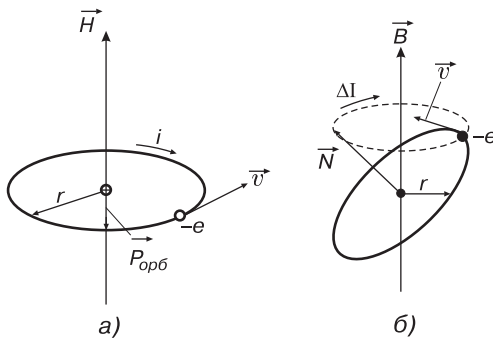


Рис. 7.4. Круговая электронная орбита в магнитном поле

пор, пока существует поле. Магнитный момент, связанный с индуцированным током, и есть диамагнитный момент.

Для вычисления диамагнитной восприимчивости рассмотрим круговую электронную орбиту радиусом r (рис. 7.4, а), плоскость которой перпендикулярна направлению внешнего магнитного поля.

Электрон в движении вычерчивает своим радиус-вектором круг площадью S . Пусть ν — частота вращения электрона, т. е. число оборотов, которое он совершает по орбите за одну секунду, T — период обращения. Орбитальный магнитный момент будет эквивалентен магнитному моменту элементарного кругового

Диамагнетизм связан с тенденцией электронных зарядов частично экранировать внутреннюю часть тела от внешнего магнитного поля. Согласно правилу Ленца, всякое изменение магнитного потока, пронизывающего электрический контур, индуцирует в контуре ток такого направления, что его магнитный поток будет противодействовать указанному изменению. В цепи без сопротивления, которой может являться, например, сверхпроводящее кольцо или электрон, движущийся по своей орбите в атоме, индуцированный ток сохраняется до тех

тока $i = e/T = e\nu$ и в вакууме (при $\mu = 1$), с учетом знака заряда электрона он будет равен: $M^{orb} = i \cdot S = -e \cdot \nu \cdot S$. Скорость движения электрона по орбите $v = \omega r = 2\pi\nu$. Тогда изменение орбитального магнитного момента M^{orb} на некоторую величину ΔM^{orb} приведет к изменению угловой скорости на $\Delta\omega$ так, что

$$\Delta M^{orb} = -\frac{eS}{2\pi} \Delta\omega. \quad (7.9)$$

В отсутствие внешнего магнитного поля на электрон действует центробежная сила $F_0 = m\omega_0^2 r$ (m — масса электрона), уравнивающая кулоновскую силу взаимодействия электрона с ядром. При наложении на атом магнитного поля, перпендикулярного плоскости орбиты, на электрон будет дополнительно действовать добавочная сила Лоренца $\vec{F}_L = e\vec{v}\vec{B}$. Результирующая центробежная сила приводит к новому значению угловой скорости ω_1 :

$$\vec{F} = \vec{F}_0 + \vec{F}_L = m\omega_1^2 \vec{r}. \quad (7.10)$$

Таким образом, используя выражения для сил, получим $m\omega_1^2 r = m\omega_0^2 r + evB$, или $m(\omega_1^2 - \omega_0^2)r = mr(\omega_1 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0) = evB$.

Предположим, что при наложении внешнего магнитного поля угловая скорость электрона меняется слабо. Тогда $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_0$ — малая величина и можно записать: $mr(\omega_1 - \omega_0)(\omega_1 + \omega_0) \approx mr\Delta\omega \cdot 2\omega_0 = evB = e\omega_0 r B$. Следовательно, изменение угловой скорости

$$\Delta\omega = \frac{eB}{2m}. \quad (7.11)$$

Из формулы (7.11) следует, что в случае, когда плоскость орбиты электрона перпендикулярна вектору магнитной индукции поля, магнитное поле приводит к изменению угловой скорости движения электрона по орбите, пропорциональному индукции поля. Это изменение не зависит от радиуса орбиты и скорости электрона на ней. В случае когда направление вращения электрона таково, что орбитальный магнитный момент \vec{M}^{orb} направлен в ту же сторону, что и вектор магнитной индукции \vec{B} , действие внешнего магнитного поля сводится к замедлению вращательного движения электрона на величину изменения угловой скорости $\Delta\omega$, определяемую формулой (7.11).

Если орбита наклонена к полю, то под действием поля орбита *прецессирует* (рис. 7.4, б). Нормаль к плоскости орбиты \vec{N} описывает конус вокруг вектора магнитной индукции \vec{B} с постоянной угловой скоростью прецессии $\Delta\omega$ согласно формуле (7.11). Величина $\Delta\omega$ называется *частотой Лармора*.

7.2.1. Диамагнетизм атомных остовов

Прецессия орбиты вокруг направления поля \vec{B} приводит к дополнительному движению электрона вокруг этого направления, накладывающемуся на его орбитальное движение. Оно эквивалентно замкнутому току ΔI , направление которого указано на рис. 7.4, б. Величина тока равна

$$\Delta I = -e\Delta\nu = -\frac{e\Delta\omega}{2\pi}. \quad (7.12)$$

Учитывая (7.11), получим

$$\Delta I = -e^2 B / (4\pi m). \quad (7.13)$$

Возникший замкнутый ток вызывает появление добавочного орбитального магнитного момента:

$$\Delta M^{orb} = \mu_0 \Delta I S' = -\frac{\mu_0 e^2 B S'}{4\pi m}, \quad (7.14)$$

где S' — площадь круга, который описывает радиус-вектор электрона вследствие прецессии. Расчет показывает, что $S' = \pi \langle a^2 \rangle$, где $\langle a^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния электрона от оси, проходящей через центр атома параллельно вектору магнитной индукции \vec{B} . Следовательно

$$\Delta M^{orb} = -\frac{\mu_0 e^2 B}{4\pi m} \cdot \pi \langle a^2 \rangle = -\frac{\mu_0 e^2 B \langle a^2 \rangle}{4m}. \quad (7.15)$$

Уравнение (7.15) показывает, что в магнитном поле каждый электрон приобретает дополнительный (индуцированный) магнитный момент. Его появление и приводит к намагничиванию тела в направлении, противоположном внешнему полю.

Если атом содержит z электронов, то уравнение (7.15) приобретает вид:

$$\Delta M^{orb} = -\frac{\mu_0 e^2 B}{4m} \sum_{i=1}^z \langle a_i^2 \rangle. \quad (7.16)$$

Для сферически симметричной электронной оболочки атома средние квадраты координат электрона одинаковы: $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$, и средний квадрат расстояния электрона от ядра $\langle r^2 \rangle$ можно выразить формулой

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle.$$

Средний квадрат расстояния электрона от оси, проходящей через ядро атома параллельно вектору \vec{B} , будет

$$\langle a^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 2\langle x^2 \rangle = \frac{2}{3}\langle r^2 \rangle.$$

Так как сумма средних значений $\sum_{i=1}^z \langle r_i^2 \rangle$ равна среднему значению суммы $z\langle r^2 \rangle$, то

$$\sum_{i=1}^z \langle a_i^2 \rangle = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^z \langle r_i^2 \rangle = \frac{2}{3} z \langle r^2 \rangle.$$

Тогда формула (7.16) примет вид:

$$\Delta M^{orb} = -\frac{\mu_0 z \langle r^2 \rangle e^2}{6m} B. \quad (7.17)$$

Зная изменение орбитального магнитного момента одного атома вещества, можно легко найти диамагнитный момент некоторого объема этого вещества как произведение (7.17) на количество атомов, содержащихся в этом объеме. Тем самым мы определим намагниченность тела. Пусть в единице объема вещества находится n атомов, тогда суммарная намагниченность этого объема будет

$$j = n \Delta M^{orb} = -\frac{\mu_0 z n \langle r^2 \rangle e^2}{6m} B. \quad (7.18)$$

Из формул (7.4) и (7.18) видно, что магнитная восприимчивость для диамагнитного эффекта χ_d определяется формулой

$$\chi_d = \frac{j}{B} = -\frac{\mu_0 z n \langle r^2 \rangle e^2}{6m}. \quad (7.19)$$

Оценим по формуле (7.19) величину магнитной восприимчивости диамагнетиков. Принимая $r \approx 10^{-10}$ м, $n \approx 5 \cdot 10^{28}$ 1/м³, получим $\chi_d \approx -z \cdot 10^{-6}$. Это число находится в хорошем согласии с экспериментом. Магнитная восприимчивость не зависит от температуры и напряженности поля H и пропорциональна порядковому номеру элемента z в периодической таблице Менделеева.

Поскольку диамагнетизм связан с орбитальным движением электронов в атомах, то он присущ всем без исключения телам, т. е. он должен быть универсальным свойством вещества. На самом деле вопрос намного сложнее. Хотя диамагнитный эффект свойствен всем атомам, но его величина мала, и он может быть обнаружен лишь тогда, когда не подавляется другими, более сильными видами магнетизма. Преобладает диамагнетизм только в веществах с заполненными электронными оболочками: инертных газах, ионах типа Na^+ , Cl^- , полупроводниках Ge, Si, Se и др. Кроме того, в некоторых веществах, где спиральные круговые орбиты электронов охватывают не один, а большее количество атомов (диамагнетизм Ландау), значение диамагнитной восприимчивости χ_d тоже оказывается велико. Анизотропия структуры и химических связей приводит к анизотропии диамагнитной восприимчивости χ_d . Так, в графите диамагнитная восприимчивость в плоскости графитных сеток равна $-6 \cdot 10^{-6}$, тогда как в перпендикулярном сеткам направлении она составляет значение около $-200 \cdot 10^{-6}$.

7.3. Природа парамагнетизма

Парамагнетизм — это свойство тела намагничиваться во внешнем поле \vec{H} в направлении поля, т. е. парамагнитная восприимчивость χ_n — величина положительная. Вследствие этого парамагнетики притягиваются к полюсам постоянно магнита, тогда как диамагнетики отталкиваются.

Если полный магнитный момент атома или молекулы в отсутствие внешнего магнитного поля отличен от нуля, то такой атом (или молекула) будет вести себя как элементарный постоянный магнит. Как было сказано выше, полный магнитный момент атома складывается из орбитального и спинового моментов входящих в него электронов. Однако в силу межатомного взаимодействия магнитные орбитальные моменты двух спаренных электронов взаимно погашают друг друга. В результате все заполненные электронные оболочки имеют нулевой орбитальный магнитный момент и, следовательно, не могут внести вклад в парамагнитные свойства. Поэтому парамагнетизм обнаруживается только при наличии в атоме неспаренных валентных электронов — электронов проводимости. Спиновые магнитные моменты атомов слабо зависят от влияния поля потенциальных сил связи в кристалле, и поэтому их вклад в магнитный момент атома в твердых телах весьма значителен.

Парамагнитными свойствами обладают:

- атомы и молекулы, имеющие нечетное число электронов, например щелочные металлы (Na, K и др.), Al, окись азота (NO). Парамагнитные свойства проявляют свободные органические радикалы, такие как трифенилметил $C(C_6H_5)_3$. У этих веществ имеется нескомпенсированный спиновый магнитный момент;
- свободные атомы и ионы, имеющие недостроенные внутренние оболочки (элементы переходных групп, изоэлектронные ионы этих элементов, редкоземельные металлы и элементы группы актинидов). Примерами могут служить ионы Mn^{2+} , Gd^{3+} , U^{4+} ;
- некоторые молекулы с четным числом электронов (O_2 , S_2), органические бирадикалы. В них парамагнетизм вызван нескомпенсированностью спинов двух электронов;
- дефекты кристаллической решетки с нечетным числом электронов (F-центры, вакансии, бивакансии);
- металлы, поскольку они имеют электроны проводимости.

Теория парамагнетизма впервые была создана Ланжевеном.

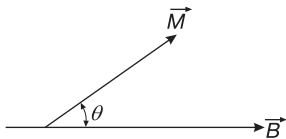


Рис. 7.5. Магнитный момент атома в магнитном поле

Пусть в среде, содержащей N атомов в единице объема, каждый атом имеет постоянный магнитный момент \vec{M} , а взаимодействия между магнитными моментами атомов нет или оно пренебрежимо мало. В отсутствие поля \vec{H} за счет энергии теплового движения магнитные моменты атомов ориентированы случайным образом и результирующая намагниченность равна нулю. При наложении внешнего поля все магнитные моменты ориентируются в направлении поля, но этой ориентации мешает тепловое движение (рис. 7.5).

Энергию магнитного диполя в магнитном поле с индукцией \vec{B} найдем как

$$U = -MB \cos \theta. \tag{7.20}$$

Эта энергия минимальна, если угол θ между векторами \vec{M} и \vec{B} равен нулю.

Вероятность ориентации магнитных моментов атомов под углом θ к вектору магнитной индукции \vec{B} в теории Ланжевена подчиняется распределению Больцмана:

$$W \approx \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{MB \cos \theta}{k_B T}\right) = \exp(\beta \cos \theta), \tag{7.21}$$

где $\beta = (MB)/(k_B T)$.

Тогда среднее значение проекции магнитного момента на направление поля будет

$$\langle M \rangle = \langle M \cos \theta \rangle = M \left(\text{cth } \beta - \frac{1}{\beta} \right) = ML(\beta), \tag{7.22}$$

где $L(\beta)$ — функция Ланжевена.

Следовательно, результирующая намагниченность, создаваемая N атомами, будет

$$j = N\langle M \rangle = NML(\beta). \quad (7.23)$$

Уравнение (7.23) называется *формулой Ланжевена*.

При $\beta \ll 1$ гиперболический котангенс в формуле (7.22) можно разложить в ряд и ограничиться двумя первыми членами разложения, тогда получим $L(\beta) \approx \beta/3$ и намагниченность можно представить как

$$j = \frac{NM^2}{3k_B T} B, \quad (7.24)$$

а парамагнитную восприимчивость —

$$\chi_n = \frac{\mu_0 j}{B} = \frac{N\mu_0 M^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}, \quad (7.25)$$

где $C = \frac{N\mu_0 M^2}{3k_B}$ — постоянная Кюри.

Обратно пропорциональная зависимость парамагнитной восприимчивости χ_n от температуры (7.25) называется *законом Кюри*. Однако для ряда парамагнетиков закон Кюри не выполняется и имеет место более сложная зависимость магнитной восприимчивости от температуры.

Выражения для намагниченности и парамагнитной восприимчивости (7.24) и (7.25) получены при условии, что $\beta \ll 1$ а это соответствует слабым полям и нормальным (не очень низким) температурам. При очень сильных полях и низких температурах $\beta \gg 1$, и указанные соотношения перестают быть справедливыми. Если $\beta \rightarrow \infty$, то $\text{cth } \beta \rightarrow 1$ и, соответственно, функция Ланжевена $L(\beta) \rightarrow 1$, и намагниченность достигает насыщения $j \rightarrow j_s = NM$. Это соответствует случаю, когда все магнитные моменты атомов ориентируются строго в направлении внешнего поля. Экспериментальная зависимость магнитного момента от отношения величины магнитного поля к температуре H/T для различных веществ показана на рис. 7.6.

Выводы теории парамагнетизма Ланжевена, приводящие к выражению для намагниченности (7.23), а из него — парамагнитной восприимчивости (7.25), вообще говоря, противоречат третьему началу термодинамики. Дело в том, что при $T \rightarrow 0$ К энтропия системы должна тоже стремиться к нулю. Однако вычисление энтропии в рамках классической теории парамагнетизма Ланжевена приводит к тому, что при стремлении температуры к абсолютному нулю $S \rightarrow -\infty$. Причина этого противоречия заключается в том, что при выводе формулы (7.23) не учитывалось пространственное квантование магнитных моментов. При учете этого условия необходимо принять, что угол θ между векторами магнитного момента атома \vec{M} и внешнего поля \vec{B} изменяется не непрерывно, а дискретно. Подробное рассмотрение квантовой теории парамагнетизма мы здесь не приводим и направляем читателя к соответствующей учебной литературе, где этот вопрос рассмотрен достаточно подробно [47].

Возвращаясь к вышеизложенному, напомним, что парамагнитными свойствами обладают атомы, имеющие неспаренные спины или нескомпенсированные моменты импульса, т. е. атомы с нечетным числом электронов или частично заполненной внутренней электронной оболочкой. Характер заполнения оболочек

определяется *правилами Хунда*. Согласно этим правилам спины электронов в оболочке всегда складываются так, чтобы дать максимально возможное (с учетом принципа Паули) значение момента количества движения и магнитного момента.

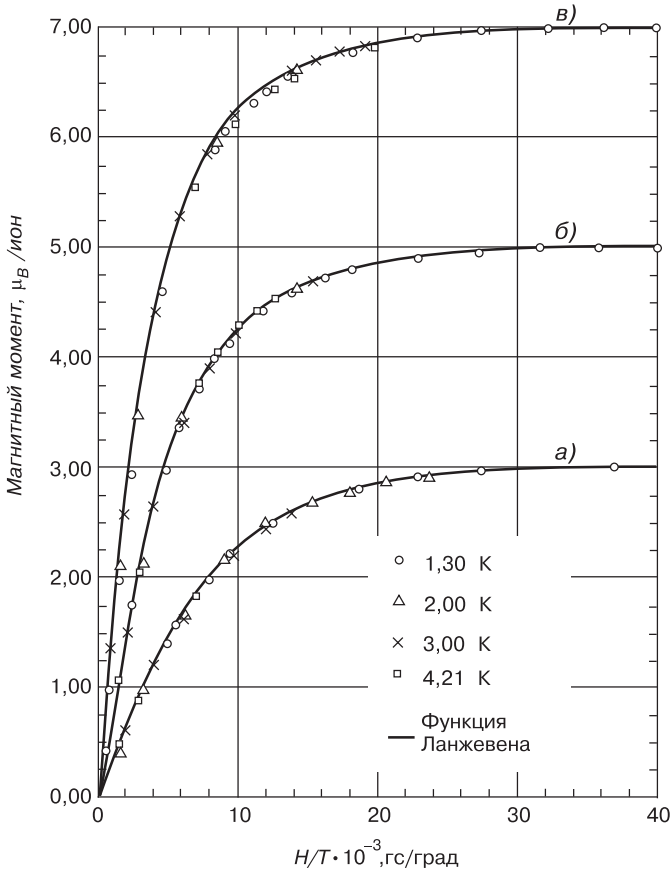


Рис. 7.6. Зависимость магнитного момента от отношения H/T для сферических образцов: *а)* — хромокалиевых квасцов; *б)* — железоммониевых квасцов; *в)* — сульфата гадолиния [63]

7.3.1. Парамагнетизм электронов проводимости

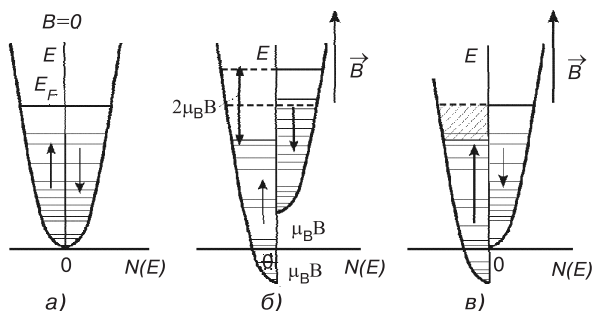
В металлах вклад в магнитную восприимчивость, кроме атомных остовов, вносят коллективизированные электроны проводимости. При этом магнитное поле оказывает на них двойное действие. С одной стороны, поле искривляет траекторию движения свободных электронов, приводя к тому, что они начинают двигаться по спиральной траектории, ось которой совпадает с направлением поля. Такое поведение электронов приводит к диамагнитному отклику, который носит название *диамагнетизм Ландау*. С другой стороны, каждый электрон, обладая спиновым магнитным моментом, испытывает ориентирующее действие магнитного поля, что приводит к парамагнитному эффекту. Оба этих эффекта имеют квантовый характер.

Ландау теоретически показал, что величина диамагнитного эффекта электронов проводимости в металле втрое меньше величины парамагнитного эффекта, поэтому в целом электронный газ можно считать парамагнитным.

В отсутствие внешнего магнитного поля ($B = 0$) результирующий магнитный момент электронного газа при температуре абсолютного нуля ($T = 0$ К) равен нулю. Электроны занимают в зоне проводимости все уровни вплоть до уровня Ферми (E_F — энергия Ферми), и на каждом из них, в соответствии с принципом Паули, находятся два электрона с противоположно направленными спинами. Более подробно особенности зонной структуры твердых тел и заполнение электронных состояний в зонах будут рассмотрено в гл. 9.

Как показано на рис. 7.7, а, зона проводимости разделяется на две *полузоны*, различающиеся направлениями спинов электронов.

Рис. 7.7. Влияние внешнего магнитного поля на число электронов в двух половинах зоны. (По оси ординат отложена энергия электронов, а по оси абсцисс — плотность электронных состояний. Занятые состояния заштрихованы. Направления спинов в полузонах показаны стрелками)



В магнитном поле ($B \neq 0$) полузона, в которой спиновые магнитные моменты направлены так же, как вектор магнитной индукции \vec{B} , сместится вдоль оси энергии E вниз на величину $\mu_B B$ (μ_B — магнетон Бора), а полузона со спинами, направленными против поля, на столько же вверх (рис. 7.7, б). Известно, что всякая система стремится к минимуму энергии, отвечающему наиболее устойчивому состоянию. В соответствии с этим часть электронов из правой полузоны перейдет в левую, изменив при этом направление спина (рис. 7.7, в).

Парамагнитная восприимчивость электронного газа $\chi_{\text{э.л}}$ рассчитывается из функции плотности электронных состояний $N(E)$ по формуле

$$\chi_{\text{э.л}} = \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \approx \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2k_B T_F}, \quad (7.26)$$

где N — число электронов проводимости в единичном объеме, T_F — температура Ферми, которая соответствует заполнению всех уровней вплоть до уровня Ферми E_F (температуру Ферми называют также *температурой вырождения электронного газа*). На каждом из уровней находится по два электрона с противоположными спинами. Поскольку ни одна величина в этом выражении не зависит от температуры, то и парамагнитная восприимчивость свободных электронов от температуры не зависит.

Величина рассмотренного эффекта мала. Для типичного одновалентного металла плотность электронных состояний составляет приблизительно 10^{47} на 1 Дж, отсюда $\chi_{\text{э.л}}$ имеет значение около 10^{-5} . Это значение парамагнитной восприимчивости лишь немного больше, чем диамагнитная восприимчивость внутренних заполненных оболочек атомов. Столь малая величина парамагнитной восприимчивости электронного газа связана с тем, что лишь малая часть электронов

проводимости, моменты которых были ориентированы противоположно полю, может осуществить поворот спинов за счет энергии внешнего магнитного поля. Электронный газ в металлах является вырожденным, вследствие чего только незначительная доля электронов в узкой полосе шириной $\mu_B V$ (рис. 7.7, б) близ уровня Ферми может изменить свое энергетическое состояние. Для остальных электронов такие изменения невозможны, т. к. все соседние энергетические уровни заняты. Можно отметить, что в случае, если бы все валентные электроны реагировали на внешнее поле, парамагнитная восприимчивость того же одновалентного металла была бы в 100 или 1000 раз больше, чем фактически наблюдаемая.

7.3.2. Электронный парамагнитный резонанс

Свободные электроны вносят вклад, хотя и весьма малый, в парамагнитные свойства вещества. Вопрос о парамагнетизме электронного газа опирается на выводы зонной теории твердого тела и будет рассмотрен в последующих главах.

В веществах, где нет электронов проводимости, магнитные моменты электронных оболочек атомов скомпенсированы и магнитным моментом обладает лишь ядро атома. В таких веществах парамагнетизм очень мал ($\chi = 10^{-9} - 10^{-12}$) и может наблюдаться лишь в условиях сверхнизких температур ($T < 0,1$ К). Ядерный парамагнетизм при отсутствии сильного взаимодействия между спинами ядер и электронными оболочками атомов характеризуется величиной

$$\chi_{яд} = \frac{NM_{яд}}{3k_B T}, \quad (7.27)$$

где $M_{яд}$ — магнитный момент ядра, равный примерно 0,001 магнитного момента электрона. В результате ядерная парамагнитная восприимчивость системы, состоящей из данного числа частиц, оказывается примерно на шесть порядков меньше, чем электронная парамагнитная восприимчивость системы, состоящей из того же числа частиц.

Однако, несмотря на очень малую величину ядерного парамагнетизма, его существование делает возможным использование некоторых очень важных методов исследования вещества. Исследования парамагнитных свойств с помощью метода *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР) и *ядерного магнитного резонанса* (ЯМР) позволяют определять магнитные моменты отдельных атомов, ионов, молекул, ядер, изучать строение отдельных молекул и комплексов, проводить структурный анализ материалов.

Электронный парамагнитный резонанс впервые открыт Завойским в 1944 г. и наблюдается во всех веществах, где имеются неспаренные электроны. В атоме с полным моментом импульса \vec{J} , помещенном во внешнее магнитное поле \vec{H}_0 , происходит квантование магнитного момента. Каждый уровень с определенным квантовым числом J расщепляется на $2J + 1$ подуровней с различными значениями магнитного числа m_J (*расщепление Зеемана*) (рис. 7.8). Энергия каждого подуровня определяется выражением:

$$E_m = g\mu_B\mu_0 H_0 m_J, \quad (7.28)$$

где g — *же-фактор*, который находится из формулы

$$g = \frac{J(J+1) + S(S+1) + L(L+1)}{J(J+1)}.$$

J, S и L — квантовые числа орбитального, спинового и полного моментов количества движения соответственно (в случае спинового магнетизма $g = 2$, а в случае орбитального — $g = 1$).

Значения магнитного квантового числа лежат в пределах $-J \leq m_J \leq J$.

Расстояние между равноотстоящими друг от друга подуровнями будет

$$\Delta E_m = g\mu_B\mu_0 H_0. \quad (7.29)$$

Под действием переменного магнитного поля частоты ν между подуровнями возможны квантовые переходы. Правила отбора допускают только такие переходы, при которых $\Delta m_J = \pm 1$:

$$h\nu = \Delta E_m = g\mu_B\mu_0 H_0. \quad (7.30)$$

Если частота ν такова, что условие (7.30) выполняется, наблюдается интенсивное поглощение энергии электромагнитного поля. Все это справедливо в случае отдельного атома. При переходе к макросистеме, где имеется много магнитных моментов, взаимодействующих друг с другом, эти взаимодействия приводят к установлению термодинамического равновесия, если оно окажется почему-либо нарушенным. Внутренние взаимодействия в парамагнетике влияют также на вид энергетического спектра, возникающего под действием поля H_0 . У многих парамагнетиков система магнитных подуровней перестает быть эквидистантной. Вследствие этого вместо одной линии поглощения возникает несколько. В этом случае говорят о тонкой структуре спектра электронного парамагнитного резонанса.

На энергетический спектр большое влияние, кроме того, оказывает наличие внутренних полей, связанных с неоднородностью вещества, дефектами структуры, примесями.

У некоторых парамагнитных ионов под действием внутрикристаллического поля имеет место расщепление их основных магнитных энергетических уровней в интервале 10^{10} – 10^{11} Гц. Примером может служить резонансная кривая на рис. 7.9, которая наблюдается на ионах марганца Mn^{2+} . Вообще ионы марганца — весьма популярный объект исследования многих кристаллов, куда его вводят в качестве примеси. При этом наблюдается расщепление уровней основного состояния в интервале от 10^7 до 10^9 Гц, что объясняется различным окружением ионов марганца в различных кристаллах.

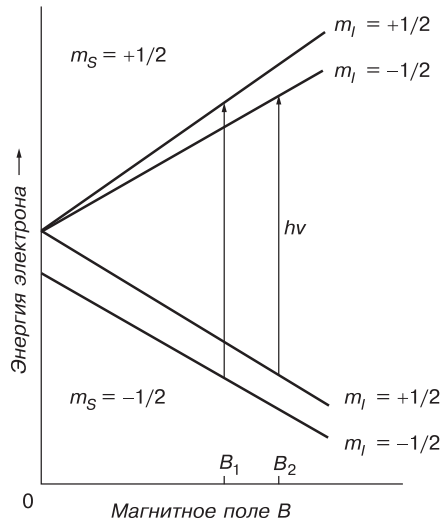


Рис. 7.8. Расщепление энергетических уровней электрона в переменном магнитном поле для системы с электронным спином $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 1/2$ [89]

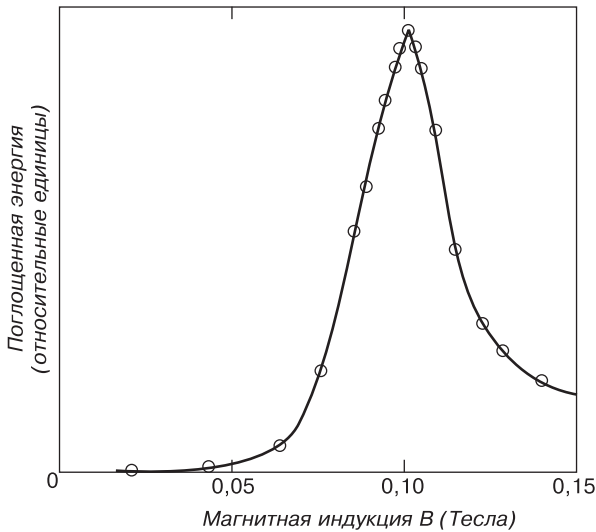


Рис. 7.9. Кривая электронного парамагнитного резонанса для ионов Mn^{2+} в $MnSO_4$ при комнатной температуре, $\nu = 2,75$ ГГц [89]

Метод электронного парамагнитного резонанса дает уникальную информацию о парамагнитных центрах. Он однозначно позволяет различать примесные ионы, изоморфно входящие в кристаллическую решетку от микровключений. При этом можно получить полную информацию о данном ионе в кристалле: валентность, координация, локальная симметрия, гибридизация электронных орбиталей, сведения о химической связи. Метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой.

В настоящее время электронный парамагнитный резонанс, помимо его применения для исследования строения вещества, используется в медицинских целях. Устройство, основанное на этом явлении, называется томографом, его изображение приведено на рис. 7.10. Электронный парамагнитный томограф позволяет на ранних стадиях диагностировать заболевания различных органов человека.

7.4. Ферромагнетизм

Как отмечалось выше, ферромагнетики обладают спонтанной намагниченностью даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Термин *ферромагнетизм* происходит от латинского *Ferrum* — железо, поскольку впервые сильно выраженные магнитные свойства были обнаружены именно в железной руде и железе. К ферромагнетикам относятся только кристаллы девяти химических элементов: железа (Fe), кобальта (Co), никеля (Ni), гадолиния (Gd), диспрозия (Dy), тербия (Tb), гольмия (Ho), эрбия (Er), тулия (Tm). Ферромагнитные свойства последних пяти редкоземельных элементов становятся заметны при весьма низких температурах. Но, кроме них, имеется большое число сплавов и соединений, обладающих ферромагнитными свойствами. При этом такими свойствами обладают как сплавы ферромагнитных элементов друг с другом, так и сплавы ферромагнетика с неферромагнитным веществом и даже сплавы из неферромагнитных элементов (*гейслеровы сплавы*).



Рис. 7.10. Медицинский ЭПР-томограф

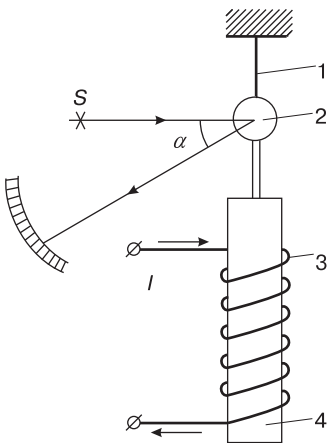


Рис. 7.11. Опыт Эйнштейна и де Гааза [74]

Наличие спонтанной намагниченности в ферромагнитных материалах свидетельствует о том, что магнитные моменты атомов в них ориентированы не случайным образом, а упорядочены параллельно друг другу. Из перечисленных химических элементов три первых имеют незаполненные $3d$ -оболочки, а шесть последних — $4f$ -оболочки. Но орбитальные магнитные моменты атомов в этом случае скомпенсированы. Русским ученым Розингом в 1892 году была высказана гипотеза об упорядочении спиновых моментов. Она нашла подтверждение в опытах Эйнштейна и де Гааза (рис. 7.11). Они наблюдали вращение ферромагнитного образца (т. е. возникновение механического момента) при изменении магнитного момента.

Изменение магнитного момента достигалось за счет изменения тока I в соленоиде (3). При этом образец, представляющий собой железный стержень (4), поворачивался и закручивал тонкую кварцевую нить (1), на которой было закреплено зеркало (2). Луч света от источника S , падая на зеркало, отражался под различными углами, соответствующими углам закручивания нити. По максимальному углу закручивания нити определялся момент коли-

чества движения электронов P , а измеряя намагниченность железного цилиндра, определяли суммарный магнитный момент атомов M . Оказалось, что отношение магнитного и механического моментов $M/P = -\mu_0 e/m$, т. е. совпадает гиромагнитным соотношением (7.8) для спиновых моментов электрона.

Такая же величина гиромагнитного соотношения была получена в опытах Иоффе и Капицы (1917). Идея их эксперимента заключалась в том, что железный стержень подвешивался на нити и быстро нагревался до температуры, при которой состояние намагниченности исчезает (эта температура называется *точкой Кюри*). В намагниченном стержне электронные магнитные моменты ориентированы вдоль оси стержня, и, следовательно, стержень должен обладать некоторым суммарным моментом количества движения P . При размагничивании за счет нагревания происходит дезориентация осей «электронных волчков» и, следовательно, суммарный момент количества движения становится равным нулю. По закону сохранения момента количества движения железный стержень при размагничивании приобретает вращающий импульс, соответствующий величине P , что и обнаруживалось в эксперименте.

Еще одним доказательством связи ферромагнетизма со спиновым магнитным моментом электронов служит механомагнитный опыт Барнетта (1909). Небольшой железный стержень приводился в быстрое (более 100 об/с) вращение вокруг своей оси. При этом наблюдалось слабое намагничивание стержня, и на том его конце, где вращение происходило по часовой стрелке, возникал северный полюс, а на противоположном — южный. Причиной эффекта Барнетта является тот факт, что электроны в атомах, обладая магнитным моментом, обладают и определенным моментом количества движения. Как было показано ранее, оба этих момента связаны друг с другом гиромагнитным соотношением, поэтому при вращении цилиндра «электронные волчки» будут стремиться, подобно гироскопам, ориентироваться так, чтобы их моменты количества движения были параллельны оси вращения цилиндра. Такая упорядоченная ориентация моментов количества движения неизбежно приводит к упорядочению магнитных моментов, а значит, к намагничиванию железного стержня.

7.4.1. Молекулярное поле Вейсса

Для объяснения появления спонтанного магнитного момента быстро вращающегося железного стержня Вейсс высказал предположение о существовании в ферромагнетиках внутреннего *молекулярного поля* \vec{B}_i . Согласно Вейссу внутреннее магнитное поле подобно внешнему магнитному полю \vec{B} в парамагнетиках и создает в кристалле ферромагнетика параллельную ориентацию магнитных моментов атомов в отсутствие внешнего магнитного поля ($B = 0$). Предполагалось, что поле \vec{B}_i пропорционально намагниченности по закону

$$\vec{B}_i = \lambda \mu_0 \vec{j}, \tag{7.31}$$

где λ — постоянная молекулярного поля. Тогда эффективное поле $\vec{B}_{\text{эф}}$, действующее на атом в ферромагнетике, должно складываться из внешнего магнитного поля \vec{B} и молекулярного поля \vec{B}_i :

$$\vec{B}_{\text{эф}} = \vec{B} + \lambda \mu_0 \vec{j}. \tag{7.32}$$

Используя выражения для намагниченности (7.24) и эффективного поля (7.32), получим для намагниченности ферромагнетика в случае слабых полей и не очень низких температур

$$j = \frac{NM^2}{3k_B T} (B + \lambda \mu_0 j) = \frac{NM^2 B}{3k_B (T - \frac{N\lambda \mu_0 M^2}{3k_B})}. \quad (7.33)$$

Вводя, как мы это делали при выводе формулы (7.25), постоянную Кюри $C = \frac{N\mu_0 M^2}{3k_B}$ и температуру Кюри $\theta = \frac{N\lambda \mu_0 M^2}{3k_B}$ (точка Кюри), получим выражение для магнитной восприимчивости атома ферромагнетика:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}. \quad (7.34)$$

Выражение (7.34) получило название *закона Кюри–Вейсса*, и оно очень хорошо описывает наблюдаемые изменения магнитной восприимчивости в парамагнитной области (выше температуры Кюри). Закон Кюри–Вейсса можно рассматривать как закон Кюри с началом отсчета температуры в точке Кюри. По формуле Ланжевена (7.23) полное упорядочение магнитных моментов в парамагнетике под действием внешнего поля наступает только при абсолютном нуле температуры. У ферромагнетика такое упорядочение имеет место уже при температуре Кюри $T = \theta$.

Результирующий магнитный момент единицы объема ферромагнетика, содержащего N атомов, т. е. намагниченность, при температуре, стремящейся к нулю, стремится к значению

$$j_S = \frac{Ng\mu_B}{2}. \quad (7.35)$$

Выражение (7.35) показывает, что при низких температурах все спины ориентируются параллельно друг другу, т. е. имеет место *ферромагнитное упорядочение* в отсутствие внешнего поля. С повышением температуры самопроизвольная намагниченность ферромагнетика уменьшается и исчезает при температуре Кюри данного вещества. Схематично такая зависимость представлена на рис. 7.12. Видно, что уменьшение намагниченности происходит особенно резко в окрестности точки Кюри, но это уменьшение также заметно и при гораздо более низких температурах.

Спонтанная намагниченность ферромагнетиков обусловлена, как будет показано в следующем параграфе, взаимодействием между соседними атомами, которое стремится упорядочить их спины. Если это взаимодействие настолько сильно, что все соседние спины устанавливаются параллельно друг другу, намагниченность материала достигает своего максимального значения, т. е. возникает дальний магнитный порядок. Возникновение дальнего магнитного порядка является результатом как сильного взаимодействия ближайших соседних атомов, так и непрерывности кристалла. Однако тепловые колебания атомов стремятся нарушить спиновое

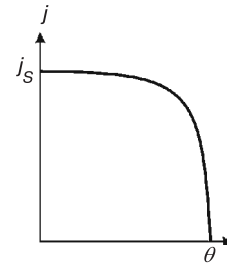


Рис. 7.12. Характер зависимости самопроизвольной намагниченности ферромагнетика от температуры

упорядочение. Следовательно, максимальная намагниченность, характеризующаяся полным упорядочением всех спинов, должна наблюдаться лишь при наименьшей возможной температуре, т. е. при абсолютном нуле. В действительности такое упорядочение может не достигаться даже при абсолютном нуле из-за размагничивающего влияния таких факторов, как анизотропия, взаимодействие *d*-электронов с электронами проводимости, влияние дефектов решетки и др.

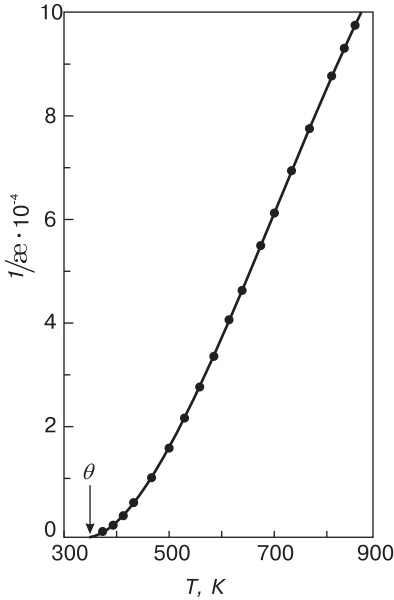


Рис. 7.13. Зависимость магнитной восприимчивости никеля от температуры [63]

Большинство ферромагнетиков имеет достаточно большую магнитную восприимчивость и выше температуры Кюри θ , и для них имеет место отклонение от закона Кюри–Вейсса. Наиболее близко соответствует этому закону поведение магнитной восприимчивости с ростом температуры у никеля, однако при температурах немного выше точки Кюри и его магнитная восприимчивость отклоняется от соответствия закону Кюри–Вейсса (рис. 7.13).

Объяснение этого факта заключается в том, что, хотя тепловое движение атомов и разрушает дальний порядок в расположении спиновых магнитных моментов, некоторый спиновый порядок, хотя и более слабый, все же продолжает существовать. Он представляет собой своего рода ближний порядок в расположении спинов, когда данный атом окружен небольшой областью, в которой спины более или менее одинаково ориентированы. Это явление существует, по-видимому, во всех ферромагнитных твердых телах при температуре выше точки Кюри.

В табл. 7.1 [52] приведены значения самопроизвольной намагниченности, средние значения атомного магнитного момента $n_{эфф}$, выраженные в магнетонах Бора (*эффективное число магнетонов Бора*), и температура Кюри некоторых ферромагнитных металлов и соединений.

Таблица 7.1. Значения намагниченности насыщения, эффективное число магнетонов Бора, приходящихся на атом магнетика, и температура Кюри

Магнетик	Намагниченность насыщения, Вб/м ²		$n_{эфф}$ (при 0 К)	θ , К
	при комнатной температуре	при температуре 0 К		
Fe	1707	1752	2,221	1043
Co	1400	1446	1,716	1400
Ni	485	510	0,606	631
Gd	1090	1980	7,10	289
Dy	1830 (80 К)	—	—	105
MnBi	600	675	3,52	630
Cu ₂ MnAl	430	580	4,0	603

7.4.2. Энергия обменного взаимодействия

Введение Вейссом понятия молекулярного поля не давало объяснения, какова природа этого поля. Было неясно, какие силы приводят к ориентации спинов в ферромагнетике.

Одним из первых шагов, сделанных в направлении установления этой природы, был опыт Дорфмана. Предполагая, что поле Вейсса имеет магнитное происхождение, он сделал простую оценку величины этого поля. Энергия взаимодействия поля Вейсса с магнитным моментом атома должна быть приблизительно равна средней тепловой энергии, приходящейся на один атом при температуре Кюри. Тепловая энергия в этом случае (при $\theta = 1000$ К) $E_T = k_B\theta \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3 = 1,38 \cdot 10^{-20}$ Дж. Энергия магнитного взаимодействия $E_M = \mu_B B_i$. Поскольку $\mu_B \approx 10^{-23}$, а $E_T \approx E_M$, то оценочная величина поля Вейсса должна составлять около 10^3 Тл. Опыт заключался в следующем: от источника узкий пучок ускоренных электронов направлялся на тонкую никелевую фольгу, находящуюся в постоянном магнитном поле, параллельном ее поверхности, и намагниченную до насыщения. На экране, расположенном по другую сторону, регистрировался след пучка электронов. В соответствии с условиями опыта поле Вейсса должно быть ориентировано параллельно поверхности фольги и перпендикулярно вектору скорости электронов. Если бы поле Вейсса имело магнитную природу и по величине было бы таким, как приведено выше, то оно должно было действовать на электроны, значительно отклоняя их от прямой. В действительности отклонение пучка оказалось очень незначительным и соответствовало полю около 1 Тл. Отсюда Дорфманом был сделан вывод о немагнитной природе поля Вейсса.

В 1928 году Френкель и Гейзенберг установили, что ферромагнетизм — это особое свойство системы электростатически взаимодействующих электронов. Согласно принципу Паули минимум энергии свободного электронного газа достигается в том случае, когда спины электронов полностью скомпенсированы. Френкель и Гейзенберг показали, что при наличии сильного электростатического взаимодействия между электронами энергетически выгодным может оказаться состояние с параллельной ориентацией спинов, т. е. намагниченное состояние. Как следствие, результирующая энергия взаимодействия наряду с кулоновским членом содержит член $E_{об}$, зависящий от взаимной ориентации спинов. Эта добавочная энергия — *энергия обменного взаимодействия* атомов сортов i и j , имеющих спиновые моменты M_i^{cn} и M_j^{cn} :

$$E_{об} = -2JM_i^{cn}M_j^{cn}, \quad (7.36)$$

где J — обменный интеграл, имеющий размерность энергии. Наличие обменного интеграла в выражении для обменной энергии (7.36) связано с перекрытием областей распределения электронного заряда атомов i и j . Обменная энергия не имеет классического аналога, хотя и имеет электростатическое происхождение. Она характеризует различие энергии кулоновского взаимодействия системы в случаях, когда спины параллельны и когда они антипараллельны.

Получить некоторое представление о физической природе энергии обменного взаимодействия можно, сравнив эту величину с тепловой энергией, необходимой для разрушения магнитного упорядочения. Так, у железа при температуре

Кюри θ тепловая энергия, приходящаяся на один атом ($k_B\theta$), необходимая для разрушения магнитного упорядочения, равна примерно 0,1 эВ. Следовательно, величина энергии упорядочивающего обменного взаимодействия, приходящаяся на один атом, должна быть того же порядка.

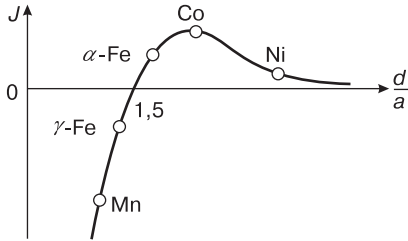


Рис. 7.14. Зависимость обменного интеграла J от отношения межатомного расстояния d к радиусу d -оболочки a недостроенной внутренней оболочки [74]

Если предположить некантовый механизм упорядочения, например упорядочение под действием энергии E , вызывающей ориентацию диполя с магнитным моментом μ_1 в поле другого диполя с магнитным моментом μ_2 , то такая энергия выражается соотношением $E \approx \mu_0 |\mu_1 \mu_2 / r^3|$, где r — расстояние между диполями. Оценка этой энергии для магнитных моментов величиной порядка одного магнетона Бора дает значение приблизительно 0,001 эВ при равновесных расстояниях между ближайшими соседними атомами в твердых телах. Следовательно, эффект дипольно-го взаимодействия по величине по крайней

мере на два порядка слабее того, который обуславливает наблюдаемую на опыте величину обменной энергии.

Таким образом, обменное взаимодействие, ответственное за возникновение ферромагнетизма, нельзя описать с помощью классических моделей, оно представляет собой квантовомеханический эффект.

Установлено, что значение обменного интеграла J зависит от отношения межатомного расстояния d к диаметру a недостроенной внутренней электронной оболочки атома вещества (рис. 7.14). Ферромагнетизм наблюдается только для элементов, у которых обменный интеграл положителен ($J > 0$), что выполняется для $d/a > 1,5$. Например, из элементов группы железа ферромагнетиками являются только альфа-железо (α -Fe), кобальт (Co) и никель (Ni). Гамма-железо (γ -Fe) и другие элементы этой группы не проявляют ферромагнетизма. Однако в ряде случаев при изменении постоянной решетки за счет легирования другим элементом можно добиться того, что данный элемент (слабо легированный) становится ферромагнетиком. Такой эффект наблюдается у марганца (Mn) при легировании его азотом в малых концентрациях, когда отношение d/a оказывается порядка 1,5.

Кроме того, имеется множество химических соединений и сплавов, в составе которых могут присутствовать не ферромагнитные элементы, но сами эти соединения и сплавы являются ферромагнетиками, например сплавы Mn-Cu-Al и соединения MnSb, MnBi, CrO₂, MnOFe₂O₃ и т. д. Эти факты свидетельствуют о том, что кристаллическое строение вещества является одним из факторов, определяющим принадлежность данного вещества к ферромагнетикам.

7.4.3. Доменная структура ферромагнетиков

В ферромагнетике при температурах, не превышающих точку Кюри ($T < \theta$), спиновые моменты атомов с недостроенными d - и f -оболочками ориентируются

ся параллельно друг другу. При этом намагниченность должна стремиться к насыщению. Однако опыт показывает, что намагниченность ферромагнитного образца часто оказывается нулевой и только при помещении его во внешнее магнитное поле намагниченность возрастает и быстро достигает насыщения уже в достаточно слабых полях.

Вейсс предположил, что макроскопический образец ферромагнетика разбивается на множество областей, называемых *доменами*, каждый из которых намагничен до насыщения. Однако направления векторов суммарной намагниченности отдельных доменов ориентированы по-разному, и результирующая намагниченность образца ферромагнетика оказывается нулевой (рис. 7.15).

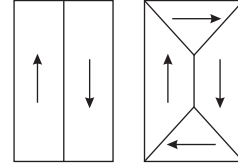


Рис. 7.15. Ферромагнитный образец с нулевой результирующей намагниченностью

Друг от друга домены отделены слоями, в которых происходит поворот спинов от ориентации, свойственной одному домену, к ориентации, свойственной соседнему. Такие слои называются *стенками Блоха* (рис. 7.16). В железе их толщина достигает приблизительно 300 постоянных решетки (около 1000 Å).

Рассмотрим кратко причину возникновения стенок Блоха. Полный переворот спинов соседних доменов не осуществляется скачком в одной области, как это показано на рис. 7.16, а. Согласно теории, обменная энергия при скачкообразном повороте спинов на 180° между двумя соседними доменами должна измениться на величину $E_{o\sigma} = -J(M^{cn})^2$. Если же полный переворот спина на 180° осуществляется за n шагов (рис. 7.16, б), то на это потребуется затрата энергии $E_{o\sigma} = -J(M^{cn})^2 \cos(\frac{\pi}{n})$. Тогда с учетом того, что для достаточно больших значений n косинус можно разложить в ряд, ограничившись двумя первыми членами разложения ($\cos(\frac{\pi}{n}) \approx 1 - \frac{\pi^2}{2n^2}$), затраты обменной энергии на такой процесс составят

$$E_{o\sigma} = n \left[-J(M^{cn})^2 \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) - (-J(M^{cn})^2) \right] = \frac{\pi^2}{2n} J(M^{cn})^2. \quad (7.37)$$

Это значение в $2n/\pi^2$ меньше, чем изменение энергии, имеющее место при скачкообразном перевороте спина.

Доменные границы по своему поведению во многом сходны с границами зерен в поликристаллах. Они обладают повышенной энергией и при стремлении системы к уменьшению общей энергии способны перемещаться в сторону домена с более высокой энергией, уменьшая тем самым суммарный объем доменов с высокой энергией. Этот процесс играет важнейшую роль при намагничивании ферромагнетиков, которое будет рассмотрено ниже.

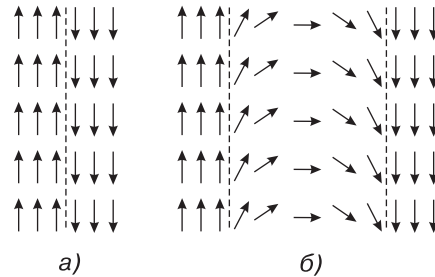


Рис. 7.16. Изменение направления спинов на границе доменов (в стенке Блоха)

Толщина стенок Блоха обычно на порядок меньше размера домена. В тонких

магнитных пленках можно организовать упорядоченное расположение доменов и даже отдельных фрагментов доменной границы, создавая тем самым управляющие магнитные поля. На этом принципе основаны запоминающие устройства с цилиндрическими магнитными доменами (ЦМД ЗУ) и ряд магнитооптических приборов для управления световым лучом.

Одной из важнейших проблем, связанных с доменной структурой ферромагнетиков, является вопрос о зависимости их намагниченности от величины и направления намагничивающего поля. Намагничивание ферромагнитного образца, имеющего нулевой результирующий магнитный момент в отсутствие внешнего поля, происходит за счет изменения формы и ориентации доменов (рис. 7.17). При нулевом поле суммарному объему доменов, намагниченных в одном направлении, соответствует равный ему объем доменов, намагниченных в противоположном направлении (рис. 7.17, а), и поэтому результирующая намагниченность равна нулю. Это равновесие, однако, нарушается при наложении внешнего магнитного поля \vec{H} .

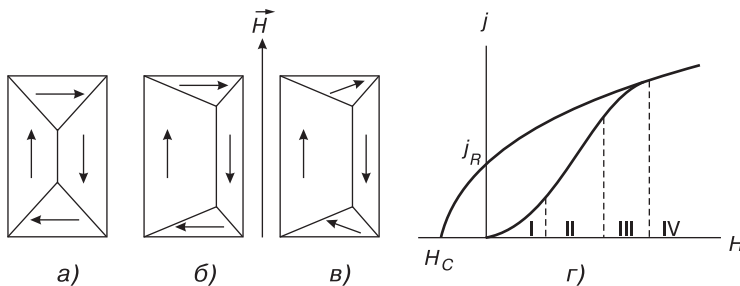


Рис. 7.17. Процесс намагничивания ферромагнетика

Весь процесс намагничивания ферромагнетика во внешнем поле можно разделить на несколько этапов (рис. 7.17). Рассмотрим кратко эти этапы.

1. В слабых полях наблюдается увеличение объема «выгодно» расположенных относительно внешнего поля доменов за счет доменов с «невыгодной» ориентацией (рис. 7.17, б). Если внешнее поле снять, то домены восстановят исходную форму и размеры. Эти процессы называют *обратимым смещением границ доменов*. На кривой зависимости намагниченности от напряженности поля (рис. 7.17, г) этот участок приблизительно соответствует пологой части I кривой намагничивания.
2. Если внешнее поле \vec{H} продолжает увеличиваться, то происходят необратимые процессы, которые возникают за счет препятствий, создаваемых дефектами кристаллической структуры. Чтобы преодолеть их действие, граница домена должна получить от внешнего поля достаточно большую энергию. Если снять внешнее поле, то дефекты помешают границам домена вернуться в исходное положение. Этот этап носит название *необратимого смещения*, и на рис. 7.16, г он отвечает участку кривой II.
3. В области высоких полей намагничивание происходит за счет поворота намагниченности доменов по направлению поля (рис. 7.17, в). При этом намагниченность выходит на насыщение (техническое). Это *процесс вращения*, отмеченный на рис. 7.17, г римской цифрой III.

4. После этого наблюдается очень медленный рост намагниченности, т. к. при $T \approx 0$ К тепловое движение не дает всем спинам доменов ориентироваться строго параллельно. В сильных полях наблюдается так называемый *па-рапроцесс*, который заключается в достижении параллельной ориентации спинов (на рис. 7.17, z это область IV).

Если после достижения намагниченности насыщения отключить внешнее поле ($H = 0$), то ферромагнетик не размагничивается полностью, а сохраняет остаточную намагниченность j_R . Для достижения нулевой намагниченности требуется приложить размагничивающее поле H_c , называемое *коэрцитивной силой*.

Полный цикл перемагничивания ферромагнитного образца представляется *петлей гистерезиса* (рис. 7.3). Характерной особенностью этой кривой является то, что она наглядно показывает отставание процесса размагничивания от уменьшающегося намагничивающего поля. Это отставание показывает, что энергия, приобретенная ферромагнетиком при намагничивании, не полностью отдается при размагничивании, а часть ее теряется. Величина магнитной энергии, потерянной в течение полного цикла, пропорциональна площади, охватываемой петлей гистерезиса. Потери магнитной энергии связаны главным образом с преодолением препятствий движению доменных границ, т. е. с величиной коэрцитивной силы H_c , которая чрезвычайно структурно чувствительна: она резко возрастает с уменьшением размера зерна, при наличии искажений решетки, дислокаций, частиц других фаз и других факторов, препятствующих смещению доменных границ. Величина коэрцитивной силы H_c может меняться от сотен тысяч до нескольких единиц ампер на метр.

Таким образом, кривая, описывающая зависимость намагниченности от напряженности поля $j(H)$, является весьма важной характеристикой магнитных материалов, поскольку она позволяет рассчитать энергетические потери в устройствах, где эти материалы используются. По виду этой петли все ферромагнетики подразделяются на две группы. Ферромагнетики с узкой петлей гистерезиса и низкой коэрцитивной силой ($H_c < 4000$ А/м) относятся к *магнитомягким материалам*. Ферромагнетики, имеющие высокую коэрцитивную силу ($H_c \geq 4000$ А/м) и широкую петлю гистерезиса, называются *магнитотвердыми*. При необходимости максимального снижения магнитных потерь коэрцитивная сила H_c не должна превышать нескольких десятков ампер на метр. Магнитомягкие ферромагнетики применяют для изготовления сердечников трансформаторов, магнитотвердые — для получения постоянных магнитов. В зависимости от химического и фазового составов магнитных мате-

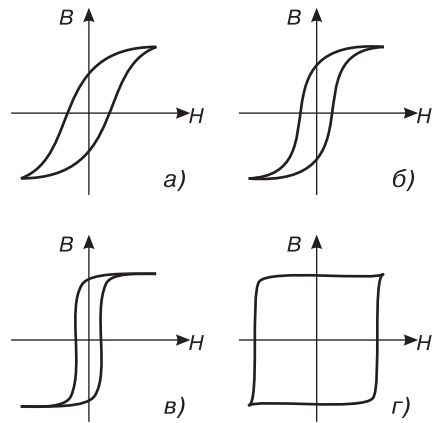


Рис. 7.18. Основные разновидности петли гистерезиса: а) — пологая; б) — крутая; в) — прямоугольная; г) — квадратная

риалов и технологии их изготовления петли гистерезиса могут иметь различную форму (рис. 7.18). Материалы с прямоугольной и квадратной формой петли гистерезиса используют в элементах памяти электронных схем.

Рассмотрим кратко основные положения *теории ферромагнетизма Ландау и Лифшица*. По этой теории наличие ферромагнетизма и существование ферромагнитных доменов является следствием нескольких конкурирующих факторов:

- обменной энергии $E_{об}$;
- энергии кристаллографической магнитной анизотропии;
- магнитоstrictionной деформации;
- магнитостатической энергии;
- магнитной энергии;
- магнитоупругой энергии.

Полная энергия есть сумма этих компонент. Рассмотрим каждый из перечисленных видов энергии более подробно.

1. В соответствии с теорией Ландау и Лифшица обменная энергия ферромагнетика может быть представлена в виде

$$E_{об} = - \sum_{i,j}^N J_{ij} (\vec{M}_i^{cn} \vec{M}_j^{cn}), \tag{7.38}$$

где $\vec{M}_i^{cn}, \vec{M}_j^{cn}$ — результирующие спиновые моменты двух атомов i и j , а N — число атомов в системе.

Если система состоит из двух электронов, то обменный интеграл $J = \frac{1}{2}(E_s - E_t)$, где E_s и E_t — энергии в *синглетном* и *триплетном* состояниях соответственно. Если $E_t < E_s$, в основном триплетном состоянии находятся спины одинаковой ориентации и обменный интеграл $J > 0$, это соответствует ферромагнитному упорядочению. Если обменный интеграл $J < 0$ (т.к. $E_t < E_s$), то ориентация спинов антипараллельна, т.е. материал находится в антиферромагнитном состоянии. Домены отделены друг от друга границами, в которых происходит изменение ориентации спинов (рис. 7.16).

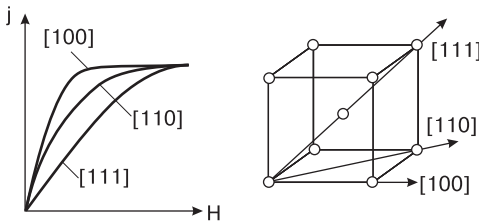


Рис. 7.19. Примерный вид кривых намагничивания монокристалла α -железа в различных направлениях [52]

2. Анализ кривых намагниченности ферромагнитных кристаллов показал, что в ферромагнитном монокристалле существуют *направления* (или оси) *легкого и трудного намагничивания*. Например, в кубических кристаллах α -железа кристаллографические направления [100] и [110] являются направлениями легкого намагничивания, а направления [111] — направлениями трудного намагничивания (рис. 7.19).

Существование направлений легкого и трудного намагничивания связано с величиной перекрытия электронных орбит. Спиновые моменты взаимодействуют с орбитальными из-за наличия спин-орбитальной связи, а орбитальные

моменты, в свою очередь, взаимодействуют с кристаллической решеткой за счет существующих в ней электростатических полей и перекрытия волновых функций соседних атомов. Толщина стенки Блоха бесконечно увеличивалась бы, если бы не *магнитная анизотропия*, которая этому препятствует. Поэтому доля энергии анизотропии увеличивается примерно пропорционально толщине стенки Блоха. Баланс между обменной энергией и энергией анизотропии определяет толщину доменной стенки.

3. *Магнитострикция* — это изменения размеров тела при его намагничивании. Например, образец из никеля при намагничивании до насыщения сжимается в направлении поля и увеличивается в поперечном направлении. Железный образец, наоборот, удлиняется в направлении поля.

Для характеристики магнитострикционного материала используют величину $\Delta l/l = \lambda_S$, называемую *константой магнитострикции* (здесь Δl — изменение размеров тела при намагничивании до насыщения, а l — исходный размер). Энергию магнитной анизотропии определяют по формуле

$$E_\lambda = \frac{B\lambda_S^2}{2}, \quad (7.39)$$

где B — модуль объемной упругости.

4. Некоторую часть энергии ферромагнетика составляет *магнитостатическая энергия*. Эта энергия не связана с наличием стенок между доменами, но имеет непосредственное отношение к доменной структуре. Магнитостатическую энергию можно представить в виде

$$E_s = \frac{\mu_0 N_P j^2}{2}, \quad (7.40)$$

где числовая величина N_P зависит от формы образца и называется *размагничивающим фактором*. Магнитостатическая энергия уменьшается, если образец разбивается на антипараллельные домены, и E_s стремится к нулю, если при образовании доменов они формируются так, что магнитный поток замыкается внутри ферромагнитного вещества.

5. *Магнитная энергия* — это энергия ферромагнетика во внешнем магнитном поле напряженностью \vec{H} , и она может быть представлена в виде

$$E_M = -\mu_0(\vec{j} \cdot \vec{H}). \quad (7.41)$$

Минимуму полной энергии соответствует не насыщенная конфигурация, а некоторая доменная структура.

6. Кроме магнитострикции, магнитоупругое влияние проявляется также в изменении намагниченности при деформации образца. Это *магнитоупругий эффект*, или *эффект Вилларча*. Изменение расстояния между частицами изменяет силу магнитного взаимодействия между ними, следовательно, при этом изменяются средний магнитный момент, температура Кюри и так далее. Возникающая при деформации намагниченность изменяет отдельные составляющие магнитной энергии, а следовательно, и полную энергию магнитного взаимодействия. Различают изотропный и анизотропный вклады в энергию магнитного взаимодействия. *Анизотропная часть* приводит к изменению линейной магнитострикции, что проявляется в изменении кристаллографической симметрии кристалла.

Изотропный вклад приводит к изменению объемной магнитоупругости и, соответственно, коэффициента объемного расширения.

Для ферромагнетиков в линейном приближении по упругим деформациям и в квадратичном приближении по компонентам намагниченности энергия взаимодействия может быть представлена как

$$E_{MB} = b_{ijkl}\varepsilon_{ij}\alpha_k\alpha_l, \quad (7.42)$$

где b_{ijkl} — тензор магнитоупругого взаимодействия, ε_{ij} — тензор упругой деформации, α_k и α_l — направляющие косинусы вектора намагниченности ($\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$).

7.4.4. Антиферромагнетизм. Ферримагнетизм

В 1933 году Ландау теоретически предсказал существование в природе таких веществ, в которых обменное взаимодействие вызывает антипараллельное упорядочение спинов, в отличие от ферромагнетиков, где такое упорядочение параллельно. Это тоже должны быть вещества, которые содержат атомы (ионы) с нескомпенсированными спинами электронов на недостроенных электронных оболочках, они также должны иметь доменную структуру, внутри каждого домена тоже должна наблюдаться строгая упорядоченная ориентация спинов. Однако характер этой упорядоченности противоположен тому, который свойствен ферромагнетикам. При отрицательном знаке обменного интеграла $J < 0$ выгодной является антипараллельная ориентация спинов соседних узлов решетки кристалла. В этом случае расположение спинов может быть также упорядоченным, но спонтанная намагниченность не возникает, т. к. спины соседних узлов компенсируют друг друга (рис. 7.20).

Оказалось, что такие вещества действительно существуют, и экспериментально их существование было доказано в 1938 году Биззетом, Сквайром и Тзе. Антиферромагнетиками являются оксид марганца (MnO), сульфид марганца (MnS), хромит никеля (NiCr), оксид хрома (Cr₂O₃), оксид ванадия (VO₂) и еще довольно большое число других соединений

Например, магнитная структура MnO рассматривается как сложная структура, состоящая из двух подрешеток, намагниченных противоположно друг другу (рис. 7.20). Как ионы марганца, так и ионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решетку. Эти две решетки скомбинированы таким образом, что ионы металла имеют в качестве ближайших соседей только ионы кислорода, и наоборот (структурный тип NaCl). Магнитная структура ионов Mn²⁺ такова, что спины ионов, расположенных в плоскостях (111) гранецентрированной кубической решетки марганца, параллельны, а спины ионов смежных слоев антипараллельны. Очевидно, что моменты ионов в обоих направлениях компенсируются и тело в целом не обладает спонтанной намагниченностью.

Магнитная структура антиферромагнетиков также подвержена влиянию тепловых колебаний атомов. При абсолютном нуле магнитные моменты подрешеток компенсируют друг друга и результирующий магнитный момент равен нулю. При повышении температуры антипараллельное расположение спинов постепенно разрушается и намагниченность антиферромагнетиков повышается. Максимального значения она достигает при температуре Нееля θ_N (рис. 7.21) [65],

при достижении которой упорядоченное расположение спинов полностью нарушается и антиферромагнетик становится парамагнетиком. С дальнейшим повышением температуры намагниченность уменьшается, как и в случае парамагнетика, т. е. подчиняется закону Кюри.

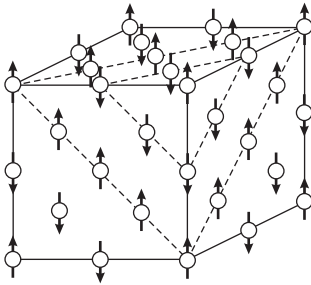


Рис. 7.20. Магнитная структура окисла марганца MnO (показаны только ионы марганца Mn²⁺)

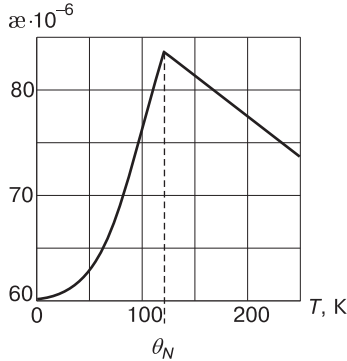


Рис. 7.21. Зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетика MnO от температуры

Зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетика от температуры описывается законом

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_N}. \tag{7.43}$$

Следует заметить, что обменное взаимодействие между спинами ионов антиферромагнетика косвенно. В нем принимают участие электроны магнитно нейтральных ионов, расположенных между «магнитными ионами».

В антиферромагнетиках магнитные моменты подрешеток одинаковы по величине и противоположны по направлению, поэтому (при абсолютном нуле) они компенсируют друг друга. Но возможны случаи, когда величина магнитного момента подрешеток неодинакова, например вследствие неодинакового количества атомов в подрешетках или же их разной природы. В этом случае появляется отличная от нуля разность магнитных моментов подрешеток и возникает спонтанная намагниченность всего кристалла. Такие материалы называют *ферритами*, а само явление — *ферримагнетизмом*.

Внешне поведение феррита сходно с ферромагнетиком, но в силу различия природы намагничивания температурная зависимость спонтанной намагниченности ферритов может быть совершенно иной. Намагниченность ферритов может убывать с повышением температуры не монотонно, а проходить через нуль еще до достижения точки Кюри.

Ферриты представляют собой твердые растворы, состоящие из окиси железа (Fe₂O₃) и окислов одного или нескольких металлов. В состав ферритов могут входить окислы лития (Li), цинка (Zn), никеля (Ni), кадмия (Cd), свинца (Pb), меди (Cu), магния (Mg), марганца (Mn) и других металлов. Наиболее распространенный феррит — магнетит FeO · Fe₂O₃. В нем отрицательные ионы кислорода образуют кубическую гранецентрированную решетку, в которой на

каждую молекулу $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ приходится один двухвалентный Fe^{2+} и два трехвалентных Fe^{3+} иона железа. Двухвалентные ионы железа могут быть замещены ионами других двухвалентных металлов (Mg , Ni , Co , Mn , Cu и т. д.).

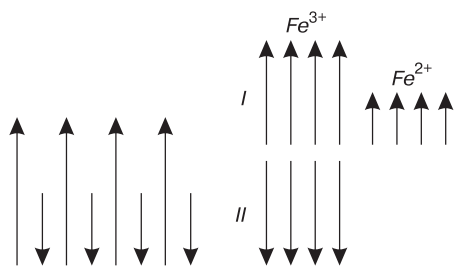


Рис. 7.22. Расположение спиновых магнитных моментов в феррите $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Одна из подрешеток образуется половиной трехвалентных ионов железа, другая — второй половиной трехвалентных ионов и двухвалентными ионами железа или замещающего его металла. Магнитные моменты подрешеток направлены антипараллельно (рис. 7.22). Поэтому магнитный момент трехвалентных ионов компенсируется, а двухвалентных — нет, за счет них и происходит спонтанное намагничивание.

Особенность ферритов — сочетание очень хороших магнитных свойств, малая коэрцитивная сила, высокое значение магнитного насыщения и очень высокое электрическое сопротивление. Поэтому ферриты незаменимы в сверхвысокочастотной технике, где обычные ферромагнитные материалы, обладающие низким сопротивлением, применяться не могут из-за очень высоких потерь на образование вихревых токов Фуко.

Широкое применение в качестве ячеек памяти получили ферриты, имеющие прямоугольную петлю гистерезиса (рис. 7.18, з). Постоянные магниты, изготовленные из феррита, успешно соперничают с электромагнитами.

Сейчас чаще стали использовать ферромагнитные материалы для устройств накопления и хранения информации. Одно из таких устройств, без которых не мог бы работать ни один современный компьютер, — жесткий магнитный диск, или винчестер (рис. 7.23).



Рис. 7.23. Внешний вид винчестера со снятой крышкой

Основная часть винчестера — магнитные диски, которые представляют собой пластины из алюминия, стекла или керамики с нанесенным на них слоем высококачественного ферромагнетика. Состав магнитного покрытия достаточно сложен, оно, как правило, наносится путем напыления или вакуумного осаждения. Первые диски имели покрытие из оксида железа, сегодня в качестве материалов для магнитного покрытия используются как материалы на основе



железа и его окислов, так и пленки других магнитных металлов. Покрытия на основе окислов железа и бариевых ферритов являются достаточно мягкими, поэтому их применение в новых разработках почти прекратилось. Металлические пленочные покрытия обеспечивают более высокую плотность записи и прочность поверхности диска. После нанесения покрытия диски подвергаются специальной обработке для обеспечения высококачественной поверхности. Обработанные диски собирают в один пакет (обычно в пакете содержится от 2 до 12 дисков) и закрепляют на оси, устанавливаемой в привод. Запись и считывание информации с дисков производится с помощью магнитных головок (рис. 7.24), способных позиционироваться над рабочей поверхностью диска с очень большой точностью.

Отдельные участки магнитного покрытия могут быть намагничены одним из двух возможных способов, которые обозначают ноль и единицу (т. е. 1 байт). Такая намагниченная область представляет собой магнитный домен. Если задать намагниченность домена, информация будет записана. Плотность записи информации определяют размеры самого домена. Чтобы записать один бит информации, головка винчестера создает определенным образом направленное магнитное поле, которое ориентирует все элементарные магнитные моменты домена преимущественно в одном направлении. Эта ориентация сохраняется в течение длительного времени после того, как головка прекратила свое воздействие на ферромагнетик.

Новыми материалами, проявляющими нестандартные магнитные свойства, являются спиновые стекла. Как правило, это аморфные немагнитные материалы с включением магнитных примесей. Спиновые стекла рассматриваются как состояние магнитной системы со случайным распределением спин-спиновых взаимодействий. Поскольку в этих материалах отсутствует дальний порядок в расположении атомов, то в них конкурируют ферромагнитные и антиферромагнитные взаимодействия, распределенные случайным образом, но постоянные во времени. Спиновые стекла характеризуются некоторыми параметрами, отличающими их от обычных магнетиков: зависимость $\chi(T)$ имеет резкий излом в точке Кюри, а сама температура Кюри возрастает с увеличением концентрации магнитных примесей и уменьшается с ростом частоты приложенного магнитного поля. Состояние равновесия в спиновых стеклах достигается медленно, поэтому они демонстрируют магнитную вязкость, т. е. зависимость магнитного момента от времени при температурах ниже точки Кюри. Магнитная часть теплоемкости зависит от температуры линейно в области низких температур, а в точке Кюри наблюдается плавный максимум теплоемкости. Это говорит о сильной вырожденности основного состояния спиновых стекол.

7.4.5. Постоянные магниты

Постоянными магнитами называются изделия из магнитотвердого материала, являющиеся автономными источниками постоянного магнитного поля. В наиболее простых случаях постоянные магниты представляют собой тело (в виде подковы, стержня, шайбы и пр.), прошедшее соответствующую термическую обработку и предварительно намагниченное до насыщения [38, 146]. В более сложных случаях постоянные магниты входят как составные части в магнитную

систему, предназначенную для формирования магнитного поля, напряженность и конфигурация которого могут быть как постоянными, так и регулируемыми.

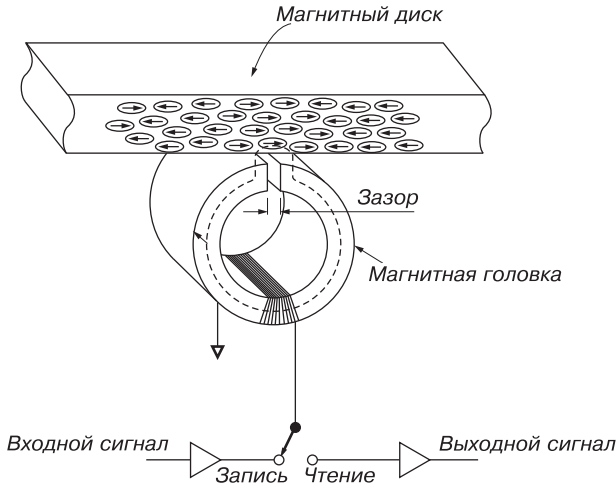


Рис. 7.24. Схематическая иллюстрация устройства для записи и чтения информации на магнитном диске с ферромагнетиком γ - Fe_2O_3 в винчестере [93]

Основными характеристиками магнитотвердых материалов являются коэрцитивная сила H_c , остаточная индукция B_r , максимальная удельная магнитная энергия, отдаваемая во внешнее пространство, ω_{\max} .

Магнитная проницаемость μ магнитотвердых материалов значительно меньше, чем магнитомягких. Чем «тверже» магнитный материал, т. е. чем выше его коэрцитивная сила H_c , тем меньше его магнитная проницаемость.

Влияние температуры на величину остаточной магнитной индукции B_r , которая соответствует максимальному значению магнитной индукции B_{\max} , оценивается температурным коэффициентом остаточной магнитной индукции

$$\alpha_b = \frac{(B_r)_2 - (B_r)_1}{(B_r)_1(T_2 - T_1)}, \quad (7.44)$$

где $(B_r)_1$ и $(B_r)_2$ — значения остаточной индукции материала при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Максимальная удельная магнитная энергия ω_{\max} является важнейшим параметром при оценке качества магнитотвердых материалов, используемых для постоянных магнитов. Она имеет размерность Дж/м³ и определяется из соотношения

$$\omega_{\max} = \frac{(BH)_{\max}}{2}, \quad (7.45)$$

где $(BH)_{\max}$ — максимальное значение произведения координат кривой размагничивания, или максимальное энергетическое произведение.

Постоянный магнит при замкнутом магнитопроводе практически не отдает энергию во внешнее пространство, т. к. почти все магнитные силовые линии замыкаются внутри сердечника и магнитное поле вне сердечника отсутствует. Для использования магнитной энергии постоянных магнитов в магнитопроводе

создают воздушный зазор определенных размеров и конфигурации, магнитное поле в котором используют для технических целей.

Магнитный поток постоянного магнита с течением времени уменьшается. Это явление называется *старением* магнита. Старение может быть обратимым и необратимым. В случае *обратимого старения*, если при воздействии на постоянный магнит ударов, толчков, резких колебаний температуры, внешних постоянных полей происходит снижение его остаточной магнитной индукции B_r на $1 \div 3$ %, то при повторном намагничивании свойства таких магнитов восстанавливаются. Если же со временем в постоянном магните произошли структурные изменения и повторное намагничивание не приводит к восстановлению магнитных свойств, то это явление *необратимого старения*.

По составу и способу получения магнитотвердые материалы, применяемые для изготовления постоянных магнитов, подразделяют на литые, порошковые и прочие.

Литые материалы на основе сплавов

Литые материалы имеют основой сплавы железо–никель–алюминий (Fe-Ni-Al) и железо–никель–кобальт (Fe-Ni-Co) и являются основными материалами для изготовления постоянных магнитов. Магнитотвердые литые материалы получают в результате дисперсионного твердения сплава при его охлаждении с определенной скоростью от температуры плавления до температуры начала распада. Наиболее распространенными являются сплавы железо–никель–алюминий, легированные медью Cu и кобальтом Co.

Марки этих материалов содержат буквы Ю и Н, указывающие на наличие в них алюминия и никеля. При использовании легирующих металлов в обозначение марок вводят дополнительные буквы, которые соответствуют этим металлам, например сплав системы железо–никель–алюминий, легированный кобальтом, имеет марку ЮНДК.

Порошковые магнитотвердые материалы

Порошковые магнитотвердые материалы применяют, как правило, для изготовления миниатюрных постоянных магнитов сложной формы. Их подразделяют на металлокерамические, металлопластические, оксидные и микропорошковые.

Металлокерамические магниты по магнитным свойствам лишь немного уступают литым магнитам, но дороже их. Получают металлокерамические магниты в результате прессования металлических порошков без связующего материала и спекания их при высоких температурах.

Металлопластические магниты имеют пониженные магнитные свойства по сравнению с литыми магнитами, однако они обладают большим электрическим сопротивлением, малой плотностью, меньшей стоимостью.

Получают металлопластические магниты, как и металлокерамические, из металлических порошков, которые прессуют вместе с изолирующей связкой и нагревают до невысоких температур, необходимых для полимеризации связующего вещества.

Магниты из микропорошков марганец-висмут (Mn-Bi) получают прессованием специально подготовленного микропорошка. Для этого марганцево-висмутовый сплав (23 % Mn; 77 % Bi) подвергают механическому дроблению до получения частиц однодоменных размеров ($5 \div 8$ мкм). Пропуская порошок через

магнитный сепаратор, отделяют ферромагнитную фазу Mn–Vi от немагнитных частиц марганца и висмута. В результате прессования микропорошка ферромагнитной фазы при температуре примерно 300 °С в магнитном поле получают магниты, которые состоят из отдельных частиц с одинаковой ориентацией осей легкого намагничивания. Железные и железокобальтовые магниты из микропорошков железа Fe и сплава Fe–Co изготавливают с применением химических способов получения частиц нужного размера. Из полученного порошка магниты прессуют и пропитывают раствором смол. Пропитка повышает коррозионную стойкость железосодержащих магнитов.

Прочие магнитотвердые материалы

К прочим магнитотвердым материалам относятся материалы, которые имеют узкоспециальное применение: пластически деформируемые сплавы, эластичные магниты, материалы для магнитных носителей информации, жидкие магниты.

Пластически деформируемые магниты обладают хорошими пластическими свойствами, хорошо поддаются всем видам механической обработки (хорошо штампуются, режутся ножницами, обрабатываются на металлорежущих станках), однако имеют высокую стоимость.

Эластичные магниты («магнитная резина») представляют собой магниты на резиновой основе с наполнителем из мелкого порошка магнитотвердого материала. В качестве магнитотвердого материала чаще всего используют феррит бария. Эластичные магниты позволяют получить изделия любой формы, которую допускает технология изготовления деталей из резины; имеют высокую технологичность (легко режутся ножницами, штампуются, сгибаются, скручиваются) и невысокую стоимость. «Магнитную резину» применяют в качестве листов магнитной памяти ЭВМ, для отклоняющих систем в телевидении и др.

Жидкие магниты представляют собой жидкость, наполненную мельчайшими частицами магнитотвердого материала. Жидкие магниты на кремнийорганической основе не расслаиваются даже под воздействием сильных магнитных полей, сохраняют работоспособность в диапазоне температур от –70 до +150 °С.

Данные о марках некоторых промышленных магнитотвердых сплавов, их максимальном энергетическом произведении $(BH)_{\max}$, коэрцитивной силе H_c , остаточной индукции B_r и плотности приведены в табл. 7.2 [98].

Важной характеристикой материалов, применяемых для изготовления постоянных магнитов, как было показано выше, является зависимость магнитной индукции в этих материалах от величины приложенного к ним магнитного поля. Вид таких зависимостей для трех композитов на основе железа, кремния и углерода показан на рис. 7.25.

Задачи

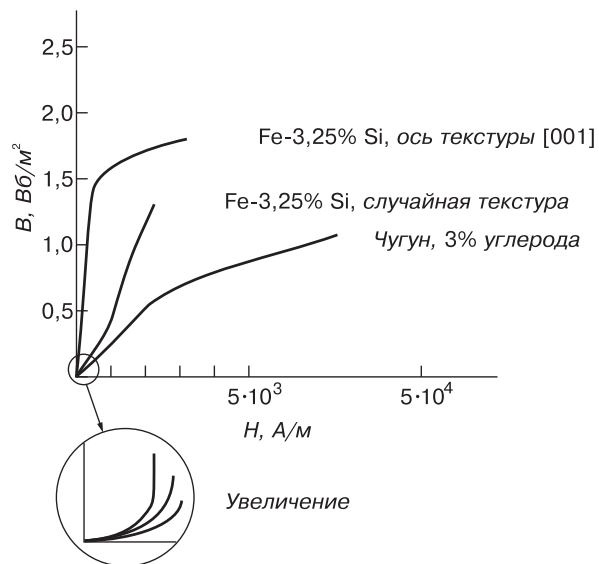
- 7.1. Электрон движется по круговой орбите вокруг ядра с зарядом $+e$. Используя формулу для силы Лоренца, получить выражение для силы, действующей на электрон в присутствии магнитного поля \vec{H} , и показать, что круговая частота вращения электрона равна

$$\omega = -\frac{eH}{2mc} \pm \left[\left(\frac{eH}{2mc} \right)^2 + \frac{e^2}{mr^3} \right]^{1/2}.$$

Таблица 7.2. Магнитные характеристики некоторых промышленных сплавов

Марка сплавов	Максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$, кДж/м ³	Коэрцитивная сила по индукции H_c , кА/м	Остаточная индукция B_r , Тл	Плотность, г/см ³
ЮНД4	Не менее 7,2	Не менее 40	Не менее 0,5	6,9
ЮНТС	Не менее 8,0	Не менее 58	Не менее 0,43	6,9
ЮНДКИ	12,0–19,4	48–55	0,75–0,90	7,3
ЮНДК	36,0–44,0	44–52	1,1–1,15	6,9–7,2
ЮНДКБА	56,0–60,0	44–62	1,4–1,25	7,3
ЮНДКТ5	28,0–44,0	92–110	0,75–0,90	7,3
ЮНДКТ5БА	72,0–88,0	110–120	1,02–1,10	7,3
ЮНДКТ5АА	80,0–88,0	115–120	1,05–1,10	7,3
ЮНДКТ8	Не менее 36,0	145–168	0,70–0,75	7,3

Рис. 7.25. Кривые намагничивания для композитов на основе железа, кремния и углерода [98]



Оценить величину каждого из слагаемых правой части уравнения и сделать соответствующие приближения для расчета частоты Лармора.

- 7.2. Рассчитать значения среднего квадрата радиуса орбиты электрона \bar{r}^2 в атоме водорода в основном состоянии. Сравнить эту величину с квадратом радиуса боровской орбиты электрона в атоме водорода. Рассчитать диамагнитную восприимчивость моля атомарного водорода.
- 7.3. Парамагнитный газ состоит из одинаковых молекул. Каждая молекула обладает постоянным магнитным моментом $\vec{\mu}$, и при наложении магнитного поля H возможны любые ориентации магнитного момента относительно направления поля. Получить выражение для намагниченности в общем случае и в случае слабого магнитного поля, когда выполняется условие $\mu H / k_B T \ll 1$.

ГЛАВА 8

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

8.1. Основные характеристики диэлектриков

Из всего многообразия физических свойств важнейшими, характеризующими вещество как *диэлектрик*, являются электрические свойства. К ним относятся *поляризация, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, поляризуемость* диэлектрика. В основе классификации диэлектрических веществ лежат их наиболее важные для практики свойства и связанные с ними функциональные назначения. Среди этих веществ выделяют, например, пьезо- и сегнетоэлектрики, пироэлектрики, электреты [25, 73].

Долгие годы диэлектрические твердые тела применялись в основном как изоляторы, поэтому наибольшее практическое значение имели их малые электропроводности и диэлектрические потери, высокая электрическая прочность. Такие вещества называют *пассивными диэлектриками*. Они и по сей день используются в силовой энергетике в качестве массивных изоляторов, а также в виде изоляционных тонких слоев и пленок в слаботочной и твердотельной электронике.

Большое количество диэлектрических соединений, кроме высокого электросопротивления, обладают еще и другими весьма полезными свойствами. С их помощью осуществляют преобразование механической и тепловой энергии в электрическую (пьезоэлектрики и пироэлектрики), многие из них обладают очень важными оптическими свойствами (сегнетоэлектрики) и т. д. Ряд диэлектриков находит применение в квантовой электронике, в частности в оптоэлектронике для создания активных элементов лазеров, голографических устройствах, в инфракрасной технике. Эту разнообразную массу диэлектрических материалов составляют *активные диэлектрики*.

В ряде случаев диэлектрические соединения одного и того же химического состава в зависимости от фазового состояния обладают свойствами и пассивных, и активных диэлектриков. Характерным примером такого материала является диоксид кремния (SiO_2). Одна из его полиморфных модификаций — кварц, широко применяется как пьезо- и сегнетоэлектрик, тогда как другая — аморфный $\alpha\text{-SiO}_2$ — важнейший пассивный диэлектрик (изолятор) в полупроводниковой электронике [42, 43].

Диэлектрики (от греческого *δια* — «через, сквозь» и английского *electric* — «электрический») — это вещества, через которые проникает электрическое поле. Обычно диэлектрики построены из молекул, в которых имеются в равных

количества положительные и отрицательные заряды, или из ионов, которые не могут свободно перемещаться внутри диэлектрика. В материале, содержащем в большом количестве свободные носители заряда (в проводнике), приложение электрического поля \vec{E} вызывает перемещение зарядов и установление такого их пространственного распределения, что поле внутри проводника компенсирует внешнее электрическое поле. В отсутствие свободных носителей или при их очень малой концентрации, что имеет место в диэлектриках, возможна лишь частичная компенсация поля, обусловленная малыми смещениями связанных зарядов. К диэлектрикам относят материалы с удельным сопротивлением ($10^8 \div 10^{17}$) Ом·см.

Рассмотрим одну из важных характеристик диэлектриков — их *электропроводность (проводимость)*. В реальных диэлектриках всегда имеется некоторое количество свободных носителей заряда, но их концентрация исключительно мала. В то же время при наличии в диэлектрике примесных атомов свободные носители заряда могут появиться за счет *тепловой генерации*. Поэтому при нормальных и низких температурах проводимость в диэлектриках является *примесной*. Если примесь имеет *донорный* характер, то основными носителями заряда будут электроны, а неосновными — дырки. Такой диэлектрик по аналогии с полупроводниками называют *электронным*, или диэлектриком *n*-типа. Если же примесь *акцепторная*, то основными носителями заряда будут дырки. В этом случае диэлектрик называют *дырочным*, или *p*-типа. Как уже было сказано выше, концентрация электронов и дырок в диэлектриках незначительна, поэтому и мала их электропроводность. Для различных веществ она колеблется в пределах $10^{-10} \div 10^{-22}$ (Ом·см) $^{-1}$. Кроме тепловой генерации, возможна генерация под действием облучения светом, быстрыми частицами или под действием сильных полей.

Для диэлектриков собственную проводимость σ можно представить в виде электронной и дырочной составляющих:

$$\sigma = en\mu_n + er\mu_p, \quad (8.1)$$

где e — заряд электрона, n и p — концентрация электронов и дырок соответственно, а μ_n и μ_p — величины, называемые *подвижностью носителей заряда*. В случае примесной проводимости вклад в электропроводность дает только один сорт носителей.

Зависимость проводимости от температуры в диэлектриках достаточно хорошо описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (8.2)$$

где σ_0 — проводимость при абсолютном нуле температур, ΔE — энергия активации, которая имеет смысл энергетического барьера, который необходимо преодолеть носителю заряда для перехода из связанного в свободное состояние.

Экспоненциальная зависимость проводимости от температуры (8.2) является следствием того, что концентрация свободных носителей в диэлектрике изменяется с температурой тоже по экспоненциальному закону.

Соотношение (8.1) справедливо не только для диэлектриков, оно описывает электропроводность и в полупроводниках. Однако подвижность электронов

и дырок в диэлектриках в сотни и даже тысячи раз ниже, чем в полупроводниках. Фактически это означает, что свободные носители находятся в диэлектрике в частично связанном с кристаллической решеткой состоянии. За счет тепловых флуктуаций *свободные носители* перемещаются в диэлектрике «прыжками» из одного положения в другое. Если к диэлектрику приложено электрическое поле, то такие прыжки приобретают направленный характер, т. е. возникает *прыжковая проводимость*.

Если к диэлектрику приложено слабое электрическое поле, то оно не может сколько-нибудь значительно изменить ни концентрацию, ни подвижность носителей заряда. В этом случае значения величин n , p , μ_n и μ_p остаются весьма низкими и вклад электронной проводимости очень незначителен. В сильных электрических полях энергии поля может быть достаточно для освобождения полем электронов (или дырок) из связанного состояния, т. е. подвижность свободных носителей заряда увеличивается.

В некоторых диэлектриках возможен еще один механизм проводимости — ионный. Ток здесь переносится положительными или отрицательными ионами. При этом происходит не только перенос зарядов, но и перенос вещества. Вещества с таким видом проводимости мы уже рассматривали в параграфе, озаглавленном «Твердые электролиты».

Кроме проводимости, которая, как было показано, в большинстве диэлектриков в нормальном состоянии является весьма низкой величиной, имеются другие не менее важные характеристики. Рассмотрим их подробнее.

Опыты Фарадея показали, что емкость конденсатора C зависит от вида диэлектрика, помещенного между его обкладками. Оказалось, что при заполнении пространства между обкладками конденсатора диэлектриком его емкость возрастает в ϵ раз. Значение величины ϵ , которую называют *диэлектрической проницаемостью (относительная диэлектрическая проницаемость)*, зависит только от свойств диэлектрика и показывает, во сколько раз поле в диэлектрике меньше, чем в вакууме.

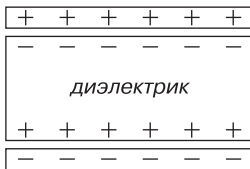


Рис. 8.1. Плоский конденсатор, заполненный диэлектриком

Емкость конденсатора связана с зарядом Q на его обкладках и разностью потенциалов U между ними известным соотношением $C = Q/U$. Если заряд не меняется ($Q = \text{const}$), а емкость увеличивается, значит, снижается разность потенциалов U . Следовательно, электрическое поле внутри конденсатора становится меньше. Этот факт можно объяснить, допустив, что на поверхности диэлектрика индуцируются заряды, противоположные по знаку тем, которые имеются на обкладках конденсатора. Они нейтрализуют часть полного заряда на обкладках, что и уменьшает напряженность поля в диэлектрике по сравнению с вакуумом (рис. 8.1). Частицы, составляющие диэлектрик, превращаются в диполи, т. е. частицы, положения центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в которых не совпадают. Во внешнем электрическом поле положительные полюсы диполей сдвигаются в направлении поля, а отрицательные — против него.

Вследствие этого в диэлектрике, помещенном в электрическое поле, возникает *дипольный момент*, что является признаком *поляризации*. Вектор суммарного

дипольного момента, возникающего в диэлектрике, помещенном в электрическое поле, является признаком поляризации. Вектор суммарного

дипольного момента единицы объема диэлектрика называется *вектором поляризации* \vec{P} . Если \vec{p}_i — элементарные электрические моменты отдельных частиц, возникающие в диэлектрике под действием поля, и N — количество диполей, приходящихся на единицу объема (объемная плотность диполей), то суммарный вектор поляризации в общем случае будет

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i; \quad \vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}. \quad (8.3)$$

Коэффициент пропорциональности между вектором поляризации \vec{P} и внешним электрическим полем \vec{E} обозначается α и называется *поляризуемостью* диэлектрика. Если смещение зарядов происходит строго по полю, что может иметь место только в изотропных диэлектриках, и это смещение составляет величину x , то можно перейти к скалярному виду уравнения (8.3), тогда величина поляризации выражается соотношением

$$P = Nex. \quad (8.4)$$

Связь между вектором поляризации, векторами напряженности электрического поля в вакууме \vec{E} и в диэлектрике \vec{D} (вектор электрической индукции) в системе единиц СИ имеет вид

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}, \quad \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (8.5)$$

Здесь величина ε_0 , равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, есть диэлектрическая проницаемость вакуума, или электрическая постоянная, ε — относительная диэлектрическая проницаемость. Это безразмерная величина, характеризующая свойства изолирующей среды. Она показывает, во сколько раз взаимодействие между зарядами в однородной среде меньше, чем в вакууме. Для большинства диэлектриков их диэлектрическая проницаемость в слабых и умеренных полях (если поле не больше 10^6 В/м) — величина постоянная, не зависящая от напряженности поля. Тогда из равенств (8.5) следует, что вектор поляризации можно представить как

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \vec{E}. \quad (8.6)$$

Величина $\varepsilon - 1 = \chi$ является еще одной характеристикой диэлектрика и называется *относительной диэлектрической восприимчивостью*.

В изотропных диэлектриках векторы \vec{P} , \vec{D} и \vec{E} имеют одно и то же направление, так что χ и ε — простые числа. В случае, когда кристалл диэлектрика проявляет анизотропию свойств, диэлектрическая проницаемость и восприимчивость зависят от направления в кристалле и выражаются в виде тензоров второго ранга $\varepsilon_0^{-1} D_i = \varepsilon_{ij} E_j$, где $i, j = 1, 2, 3$.

Совершенно очевидно, что макроскопические свойства диэлектриков напрямую связаны с их микроскопической структурой и процессами, вызывающими ее изменение при наложении внешнего электрического поля.

Поляризация отдельных атомов и молекул в электрическом поле может быть обусловлена тремя причинами.

1. Электрическое поле может вызывать относительное смещение положительного и отрицательного зарядов в атоме, приводя к возникновению дипольного момента у атома, т. е. к *электронной поляризации*.

2. Положительно и отрицательно заряженные ионы могут под действием поля также испытывать смещение, обуславливая *ионную поляризацию*.
3. Постоянные диполи (т. е. диполи, существующие в диэлектрике и в отсутствие внешнего поля) могут ориентироваться в направлении поля, вызывая так называемую *дипольную поляризацию*.

Иногда выделяют еще один вид поляризации, присущий определенному классу диэлектриков, называемых сегнетоэлектриками. В таких материалах в ограниченном температурном интервале, соответствующем устойчивому состоянию определенной кристаллической структуры, поляризация существует даже в отсутствие электрического поля. Такую поляризацию называют *спонтанной*.

Кроме того, для полной характеристики процессов поляризации необходимо учитывать не только природу частиц, подвергающихся действию электрического поля, но и особенности сил связи между этими частицами. Если силы, препятствующие перечисленным процессам, носят квазиупругий характер, то речь идет об *упругой поляризации*. Если же ионы или диполи при смещении в электрическом поле преодолевают потенциальные барьеры, то в процессе поляризации происходит превращение части энергии внешнего электрического поля во внутреннюю энергию, и такую поляризацию называют *релаксационной*, или *тепловой*.

На явлениях, связанных с диэлектрической проницаемостью и поляризацией вообще, основаны многообразные виды использования диэлектриков. Так, сильная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от напряженности электрического поля используется для создания нелинейных конденсаторов (варикондов). Взаимосвязь электронной поляризации и упругой деформации применяется в пьезотехнике и акустоэлектронике. Влияние диэлектрической проницаемости на показатель преломления электромагнитных волн ($n = \sqrt{\epsilon}$) используется в электрооптических приборах. Диапазон значений диэлектрической проницаемости и преобладающий тип поляризации для некоторых диэлектриков приведены в табл. 8.1 [48].

Таблица 8.1. Значения диэлектрической проницаемости и преобладающий тип поляризации для некоторых диэлектриков

Диэлектрик	ϵ	Тип поляризации
Стекло	3–20	Электронная и ионная упругая
Ионные кристаллы	4–300	Электронная и ионная упругая
Ионные кристаллы с дефектами структуры	600–3000	То же плюс ионная тепловая
Сегнетоэлектрики	300–50000	Спонтанная
Титанат бария	1500	Спонтанная
Титанат бария — титанат кальция	1180	Спонтанная

8.2. Упругая поляризация

8.2.1. Электронная упругая поляризация

Электронная упругая поляризация характерна для всех диэлектриков вне зависимости от их агрегатного состояния (газ, жидкость или твердое тело) и сте-

пени порядка структуры (кристалл либо аморфное тело), поскольку деформация электронных оболочек атомов в электрическом поле — их общее свойство. Электронные оболочки и ядра упруго смещаются друг относительно друга, поэтому такой вид поляризации часто называют *деформационной поляризацией*. Поскольку ядра в $10^3 \div 10^5$ раз тяжелее электронов, то смещение испытывают в основном электроны, причем преимущественно валентные как более слабо связанные с ядром по сравнению с электронами более глубоких оболочек. Вследствие смещения электронных орбит поляризованная частица (атом или молекула) становится электрическим диполем с определенным наведенным (индуцированным) электрическим моментом, равным произведению заряда на величину смещения.

Такой механизм поляризации наименее инерционен, время ее установления составляет всего $10^{-16} \div 10^{-17}$ с. Это приводит к тому, что при электронной упругой поляризации в веществе успевает устанавливаться поляризованное состояние даже при сравнительно высоких частотах электромагнитного поля (оптические колебания видимого и инфракрасного спектров), что приводит к слабому поглощению такого излучения в веществе.

Рассмотрим механизм электронной упругой поляризации на примере водородоподобного атома (рис. 8.2).

В отсутствие внешнего электрического поля \vec{E} центры положительного и отрицательного зарядов в атоме совпадают. Под действием электрического поля \vec{E} смещается геометрический центр отрицательного заряда. Обозначим это смещение через x . Равновесие в системе достигается, если сила упругости, стремящаяся вернуть электрон в исходное состояние, будет уравновешена силой, действующей на него со стороны электрического поля, т. е.

$$eE = kx. \quad (8.7)$$

Здесь предполагается, что k — это коэффициент упругости упругой возвращающей силы \vec{F}_1 . Смещение зарядов приводит, как уже было сказано выше, к возникновению дипольного момента атома $p = ex$. Тогда, учитывая уравнение (8.7), смещение электронной орбиты можно представить в виде $x = eE/k$, откуда электрический дипольный момент

$$p = \frac{e^2}{k} E. \quad (8.8)$$

Коэффициент пропорциональности между величинами p и E $\alpha_e = e^2/k$ называется *электронной поляризуемостью* диэлектрика ($p = \alpha_e E$).

Из рис. 8.2 видно, что квазиупругая возвращающая сила F_1 является проекцией силы притяжения между ядром и электроном на направление напряженности электрического поля, т. е. $F_1 = F \cdot \sin \alpha$, где F — кулоновская сила. По зако-

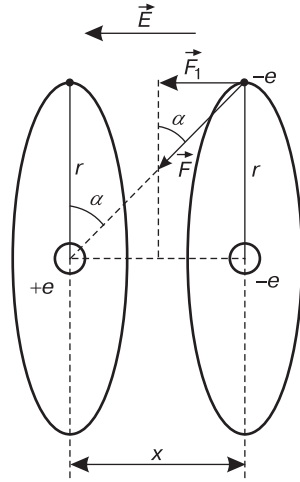


Рис. 8.2. Механизм поляризации водородоподобного атома [74]

ну Кулона, $F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(r^2+x^2)}$. Поскольку $\sin \alpha = \frac{x}{\sqrt{r^2+x^2}}$, где r — радиус орбиты электрона, то возвращающую силу можно представить в вид

$$F_1 = \frac{e^2 x}{4\pi\epsilon_0(r^2+x^2)^{3/2}}. \quad (8.9)$$

Обычно внешние поля много меньше внутреннего электрического поля в атоме, поэтому смещение x мало по сравнению с r . При $x \ll r$ из (8.9) получим

$$F_1 = \frac{e^2 x}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (8.10)$$

Значит, возвращающая сила пропорциональна смещению с коэффициентом пропорциональности:

$$k = \frac{F_1}{x} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}. \quad (8.11)$$

Подставляя полученное выражение для коэффициента упругости k в уравнение (8.8), найдем электронную поляризуемость диэлектрика как

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3. \quad (8.12)$$

Полученное выражение (8.12) свидетельствует о том, что параметром атома, определяющим его способность поляризоваться, является радиус электронной орбиты. Отметим, что расчетные значения поляризуемости атомов различных химических элементов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Чем больше радиус орбиты, тем меньше сила притяжения между ядром и электроном и тем больше смещение при одинаковых значениях напряженности внешнего поля.

Поскольку электронная структура атома практически не зависит от температуры, то с теоретической точки зрения величина α_e не должна претерпевать существенных изменений при изменении температуры. Эксперименты подтверждают справедливость этого вывода.

8.2.2. Ионная упругая поляризация

Ионная поляризация заключается в смещении в электрическом поле ионов, образующих гетерополярные (ионные) молекулы. Ионная поляризация характерна для диэлектриков с резко выраженной ионной связью. В этом случае нет отдельных пар ионов, все ионы связаны в одну кристаллическую решетку. По принципу смещения заряженных частиц этот вид поляризации относится, как и электронная, к числу деформационных, или упругих. Из-за большой массы ионов ионная упругая поляризация более инерционна, чем электронная. Время ее установления соответствует частоте колебаний ионов ($10^{10} \div 10^{14}$ Гц), которая находится в инфракрасной области и составляет около 10^{-14} с.

Простейшим случаем определения поляризуемости ионного смещения может служить расчет ионной поляризуемости кристаллов с кубической формой кристаллической решетки, состоящей из ионов двух химических элементов, например кристаллов NaCl (рис. 8.3).

Как было показано в гл. 2, зависимость энергии взаимодействия от расстояния в случае ионного типа связи может быть выражена формулой

$$U(r) = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{r^n}, \quad (8.13)$$

где $Z_1 e$ и $Z_2 e$ — заряды каждого из взаимодействующих ионов. Показатель степени n в потенциале отталкивания Борна для различных веществ колеблется в пределах от 7 до 11.

Определим коэффициент b в формуле (8.13) из условия минимума энергии $\partial U / \partial r \Big|_{r=r_0} = 0$. Отсюда

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}. \quad (8.14)$$

Если ионы однократно заряжены (т. е. $Z_1 = Z_2 = 1$), то энергия их взаимодействия с учетом выражений (8.13) и (8.14) принимает вид

$$U(r) = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n r^n} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (8.15)$$

Под действием электрического поля E ионы смещаются, и если поле невелико, то мало и смещение x (см. рис. 8.3). Так же, как и в случае электронной поляризации, в такой системе возникнет возвращающая упругая сила kx . Тогда аналогично рассуждениям, сделанным в предыдущем параграфе, можно записать:

$$eE = kx; \quad p = ex = \alpha_i E, \quad (8.16)$$

где α_i — *ионная поляризуемость*, равная, как видно из выражений (8.16), e^2/k .

Для нахождения коэффициента квазиупругой силы воспользуемся соотношением

$$U(r_0 + x) - U(r_0) = \int kx dx = \frac{kx^2}{2}. \quad (8.17)$$

Продифференцировав дважды левую и правую части (8.17) по x , получим: $k = \frac{\partial^2 U(r_0+x)}{\partial x^2}$. Для нахождения второй производной энергии связи по координате воспользуемся соотношением (8.15), в которое вместо r подставим $(r_0 + x)$. Учтем, что смещение ионов мало по сравнению с расстоянием между ними, тогда после дифференцирования имеем

$$k = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} (n - 1). \quad (8.18)$$

Подставив это выражение в уравнение для ионной поляризуемости, получим

$$\alpha_i = \frac{4\pi\epsilon_0 r_0^3}{Z_1 Z_2 (n - 1)}. \quad (8.19)$$

Если представить ионы в виде несжимаемых шаров, касающихся друг друга в состоянии равновесия, то расстояние r_0 представляет собой сумму радиусов катиона r_+ и аниона r_- ($r_0 = r_+ + r_-$). В этом случае уравнение (8.19) можно

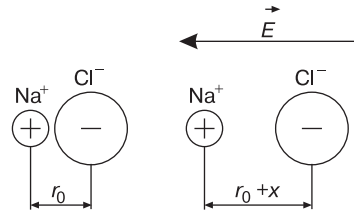


Рис. 8.3. Ионная поляризация молекулы типа NaCl

представить в виде

$$\alpha_i = \frac{4\pi\varepsilon_0(r_a + r_\kappa)^3}{Z_1 Z_2(n - 1)}. \quad (8.20)$$

Видно, что ионная поляризуемость определяется практически кубом суммы радиусов ионов и, следовательно, по порядку величины она близка к электронной поляризуемости атомов и ионов.

Большой интерес представляет связь между ионной поляризацией и плотностью упаковки частиц твердого тела. В ионных кристаллах с рыхлой структурой, когда расстояния между ионами в узлах кристаллической решетки велики по сравнению с размерами самих ионов, смещение последних (относительно центра их равновесного положения) в электрическом поле может быть довольно велико. В результате в объеме диэлектрика возникают значительные суммарные электрические моменты и наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости. Такой диэлектрик будет иметь относительную диэлектрическую проницаемость, намного превосходящую ее значение, обусловленное одной электронной поляризацией. Сканави, изучая явление ионной поляризации, обнаружил, что у минерала перовскита относительная диэлектрическая проницаемость равна 160. Позднее им же были получены керамические материалы, у которых вследствие интенсивной ионной поляризации относительная диэлектрическая проницаемость имеет еще большие значения. Такие материалы представляют большой интерес для практики, т. к. дают, в частности, возможность получать конденсаторы с большой удельной емкостью (емкость в единице объема).

При наличии сильно выраженной ионной поляризации нарушается присущая электронной поляризации закономерность — равенство относительной диэлектрической проницаемости квадрату показателя преломления света. Например, у хлористого натрия (каменной соли NaCl) относительная диэлектрическая проницаемость равна 6,0, а квадрат показателя преломления света — 2,37; у кальцита (CaCO₃) — соответственно 6,1 и 2,78; у рутила (TiO₂) — 114 (для поликристаллической формы) и 7,3.

8.2.3. Дипольная упругая поляризация

Дипольная поляризация наблюдается в диэлектриках, состоящих из *полярных молекул*. Поместим *полярный диэлектрик* между обкладками плоского конденсатора. Вследствие неупорядоченного расположения полярных молекул, разориентированных за счет теплового движения, сумма их электрических моментов в отсутствие внешнего электрического поля равна нулю. В электрическом поле происходит ориентация полярных молекул или полярных групп атомов в молекулах. Такая ориентация приводит к тому, что суммарный электрический момент уже не будет равен нулю — будет наблюдаться явление поляризации. Этот процесс послужил основанием для отнесения дипольной поляризации к виду *ориентационной*.

В диэлектриках с собственным электрическим моментом атомов \vec{P}_0 при повороте диполей во внешнем электрическом поле возникают упругие возвращающие силы. Пусть диполь с моментом \vec{P}_0 ориентирован внутренним электрическим полем $\vec{E}_{вн}$ (рис. 8.4). Под действием внешнего поля \vec{E} , направленного под

углом β к внутреннему $\vec{E}_{ен}$, диполь поворачивается на угол γ . При его отклонении от положения равновесия возникает квазиупругая возвращающая сила \vec{F} .

Пусть величина внешнего поля меньше величины напряженности внутреннего ($E < E_{ен}$). Задача, как и прежде, будет состоять в нахождении поляризуемости диэлектрика, обладающего рассматриваемым видом поляризации. Изменение электрического момента системы во внешнем поле пропорционально напряженности поля $P = \alpha_d E$, где α_d — *дипольная поляризуемость*. За счет поворота на малый угол γ меняется проекция \vec{P}_0 на направление внешнего поля \vec{E} . Это равносильно возникновению дипольного момента в направлении этого поля:

$$P = P_0 \cos(\beta - \gamma) - P_0 \cos \beta. \quad (8.21)$$

Полученное уравнение (8.21), используя тригонометрические соотношения, можно переписать в виде

$$P = P_0 [\sin \beta \cdot \sin \gamma - 2 \cos \beta \cdot \sin^2(\gamma/2)]. \quad (8.22)$$

Поскольку мы приняли, что напряженность внешнего поля мала по сравнению с напряженностью внутреннего, то угол γ мал, и, следовательно, величиной $\sin^2(\gamma/2)$ можно пренебречь в силу ее малости в сравнении с $\sin \gamma$. Поэтому наведенный дипольный момент составляет:

$$P = P_0 \sin \beta \cdot \sin \gamma. \quad (8.23)$$

В состоянии равновесия системы вращающий момент и момент, стремящийся вернуть диполь к исходной ориентации (возвращающий момент), уравниваются. Математически это можно записать в виде:

$$P_0 E \sin(\beta - \gamma) = P_0 E_{ен} \sin \gamma. \quad (8.24)$$

Упростим выражение (8.24), снова учитывая малость внешнего поля по сравнению с полем внутренним, а значит, и малость угла γ . При этом $\sin(\beta - \gamma) \approx \sin \beta$, что дает нам право записать выражение для $\sin \gamma$ как

$$\sin \gamma = \frac{E}{E_{ен}} \sin \beta. \quad (8.25)$$

Подставляя выражение (8.25) в уравнение для дипольного момента (8.23), получим

$$P = P_0 \frac{E}{E_{ен}} \sin^2 \beta. \quad (8.26)$$

Обычно в качестве характеристики связи используют не напряженность внутреннего поля $E_{ен}$, а энергию диполя в нем, которую можно представить в виде

$$U_0 = -P_0 E_{ен} \cos \gamma \approx -P_0 E_{ен}. \quad (8.27)$$

Выражая отсюда напряженность внутреннего поля $E_{ен}$ и подставляя ее в уравнение (8.26), получим выражение

$$P = \frac{P_0^2 \sin^2 \beta}{|U_0|} E, \quad (8.28)$$

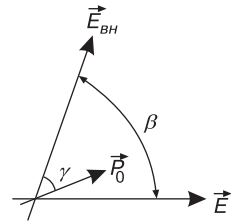


Рис. 8.4. Схема ориентации диполя в электрическом поле

из которого поляризуемость дипольной упругой поляризации выглядит как:

$$\alpha_d = \frac{P_0^2}{|U_0|} \sin^2 \beta. \quad (8.29)$$

Зависимость дипольной поляризуемости от угла между направлениями внешнего и внутреннего полей β указывает на анизотропию диэлектрических свойств твердого тела, вклад в поляризацию которого вносит рассматриваемое здесь явление. Ясно, что при углах β , равных $\pi/2$ и $3\pi/2$, т. е. когда внешнее и внутреннее поля взаимно перпендикулярны друг другу, поляризуемость будет максимальна, а при одинаковом направлении внешнего и внутреннего полей она обращается в нуль. Кроме того, как видно из уравнения (8.29), поляризуемость непосредственно связана с энергией межмолекулярного взаимодействия U_0 и дипольным моментом каждой молекулы P_0 .

Кроме ориентации диполей, может иметь место и эффект их «растяжения» под влиянием сил взаимодействия зарядов с полем, что также вносит определенный вклад в величину поляризуемости диэлектрика и его диэлектрическую проницаемость.

Растяжение диполей и их ориентация соответствуют направлению смещения электронов за счет электронной поляризации и поэтому усиливают общую поляризацию в диэлектрике. Очевидно, что дипольная поляризация будет тем интенсивнее, чем больше дипольный момент молекул данного диэлектрика и чем легче происходит их ориентация в электрическом поле. В газообразных и жидких диэлектриках с малой плотностью и молекулами сравнительно малых размеров в электрическом поле происходит ориентация посредством поворота самих молекул. В твердых аморфных диэлектриках с относительно малой вязкостью также возможна ориентация самих молекул. В высокомолекулярных соединениях с крупными молекулами, насчитывающими многие тысячи звеньев в своих цепях, дипольными моментами обладают обычно отдельные группировки атомов, которые могут ориентироваться в поле без нарушения их связи с молекулами (без отрыва от них).

У диэлектриков, вязкость которых зависит от температуры, температура сильно влияет на процесс дипольной поляризации.

Из вышеизложенного ясно, что полярные диэлектрики имеют повышенную диэлектрическую проницаемость по сравнению с неполярными.

8.3. Тепловая (релаксационная) поляризация

Сведения об упругой поляризации диэлектриков, приведенные в предыдущем параграфе, не содержали информации о зависимости этого процесса от температуры. Между тем ясно, что индуцированный внешним полем электрический дипольный момент определяется не только напряженностью электрического поля и особенностями строения частиц, составляющих тело, но и интенсивностью их теплового движения. Поскольку в процессах поляризации, как известно, участвуют электроны, ионы и диполи, то соответственно различают *электронную*, *ионную* и *дипольную тепловые поляризации*.

В отличие от упругой, тепловая поляризация устанавливается достаточно медленно и является процессом *релаксационным*, т. е. поляризованное состояние достигается не сразу, а за некоторое время, называемое *временем релаксации*. (Строго говоря, упругие виды поляризации тоже характеризуются конечным временем релаксации, но оно на несколько порядков меньше, чем при тепловой поляризации.) Причина постепенного установления поляризации состоит в том, что твердое (жидкое или газообразное) тело является термодинамической системой, которая при определенной температуре может находиться в равновесном состоянии, одной из характеристик которого является поляризация. Приложение внешнего электрического поля к диэлектрику, находящемуся в состоянии равновесия, приводит к определенной перестройке системы, в результате чего за время релаксации устанавливается новое поляризованное равновесное состояние. Если электрическое поле выключить, то в обычном диэлектрике (справедливо не для всех диэлектриков) за счет тепловых колебаний и перемещений частиц восстанавливается хаотическая ориентация диполей или хаотическое распределение электронов и ионов и поляризованное состояние через некоторое время исчезает. Уменьшение поляризации со временем описывается экспоненциальной зависимостью:

$$P = P_0 \exp(-t/\tau), \quad (8.30)$$

где τ — время релаксации, т. е. время, в течение которого поляризация P изменяется по сравнению с ее первоначальной величиной P_0 в e раз.

8.3.1. Электронная тепловая поляризация

Некоторые твердые диэлектрики, содержащие определенного рода дефекты, могут поляризоваться по электронному механизму, обусловленному тепловым движением. Среди них, например, рутил TiO_2 , содержащий анионные вакансии (рис. 8.5).

В одном из узлов дефектной кристаллической решетки рутила может отсутствовать ион кислорода O^{2-} . Нехватка заряда в этом узле компенсируется тремя ближайшими ионами титана Ti^{3+} (в трехмерном случае таких ионов шесть), т. е. титан становится трехвалентным и содержит на внешней оболочке по одному слабо связанному электрону. Под действием тепловых флуктуаций два электрона перескакивают между ближайшими к вакансии ионами титана. При этом им приходится преодолевать некоторый потенциальный барьер.

В отсутствие внешнего поля такие перескоки совершаются хаотически, и поляризация не возникает. Если же к такому диэлектрику приложить электрическое поле, то перескоки становятся в значительной мере согласованными, т. е. возникает преимущественное направление перескоков. Такая согласованность приводит к возникновению результирующего электрического дипольного момен-

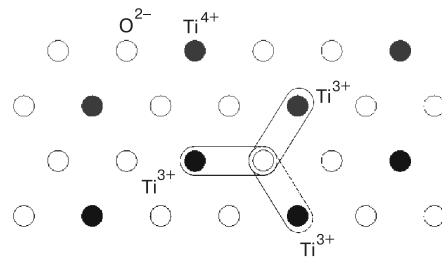


Рис. 8.5. Механизм электронной тепловой поляризации на примере двумерной модели структуры рутила TiO_2 [74]

та. Время установления (релаксации) электронной тепловой поляризации составляет $10^{-2} \div 10^{-7}$ с. Видно, что оно значительно превышает время релаксации электронной упругой поляризации.

Тепловая электронная поляризация играет существенную роль во многих диэлектриках, например щелочно-галлоидных кристаллах, где этот вид поляризации обусловлен появлением F-центров, механизм возникновения которых был рассмотрен нами в гл. 3. С тепловой электронной поляризацией связаны также процессы в твердых электролитах, фотоэлектрические эффекты в люминесцирующих полупроводниках и др.

Поскольку, как мы видели ранее, электрон является частицей, проявляющей квантовые свойства, то при описании его движения и выводе электронной тепловой поляризуемости необходимо основываться на квантово-механических представлениях. Учет этих факторов достаточно сложен и в данном учебном пособии не рассматривается.

8.3.2. Ионная тепловая поляризация

Некоторые диэлектрики характеризуются тем, что в их структуре имеются слабо связанные ионы, которые обычно размещаются в междоузлиях или локализованы вблизи дефектов структуры. Тепловое движение может приводить к перемещению таких ионов из одних положений равновесия в другие путем преодоления некоторых потенциальных барьеров. Если внешнее поле отсутствует, то такие перемещения совершаются случайно и диэлектрик не поляризуется. Под действием электрического поля высота и форма потенциальных барьеров меняются и характер перемещения становится упорядоченным. Такое упорядоченное перемещение ионов вызывает поляризацию, время релаксации которой составляет $10^{-8} \div 10^{-4}$ с., в зависимости от типа диэлектрика и вида дефектов в нем.

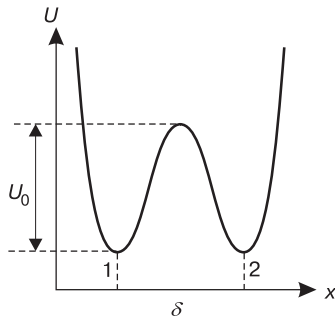


Рис. 8.6. Потенциальный рельеф энергии иона в отсутствие внешнего электрического поля

Рассмотрим ионную тепловую поляризацию более подробно (рис. 8.6).

Пусть ион находится в равновесии на дне потенциальной ямы (положение 1), отделенной от другой потенциальной ямы 2 энергетическим барьером U_0 .

Пространственно ямы разделены зазором δ . Если энергия иона в какой-то момент превысит значение U_0 , то он может из потенциальной ямы 1 перейти в равновесное положение 2. Вероятность такого перехода равна $\exp(-\frac{U_0}{k_B T})$.

Пусть в единичном объеме диэлектрика содержится n_0 слабосвязанных ионов, а ν — частота их тепловых колебаний около положения равновесия. Тогда число ионов, преодолевших потенциальный барьер U_0 в направлении оси x за 1 секунду, составит

$$n = \frac{n_0}{6} \nu \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad (8.31)$$

Множитель $n_0/6$ связан с тем, что по законам вероятности из всех n_0 ионов только $1/6$ из них будет перемещаться в положительном направлении x . Из всего остального числа ионов $1/6$ будет перемещаться в отрицательном направлении оси x , а остальные $4/6$ ионов будут соответственно перемещаться вдоль и против осей y и z . Поскольку каждый ион ν раз в секунду движется в направлении x , то число «попыток» перескочить барьер в единицу времени составляет $\nu n_0/6$, но т. к. не все частицы смогут перейти этот барьер, то это число необходимо умножить на вероятность того, что у частицы имеется запас энергии U_0 [56].

Если внешнего поля нет, то все перескоки ионов через потенциальный барьер равновероятны. Наложение внешнего поля вдоль оси x изменяет вид потенциального рельефа $U(x)$ (рис. 8.7).

В результате для иона, находящегося в положении 1, высота потенциального барьера составит $U_0 - \Delta U$, а в положении 2 она будет $U_0 + \Delta U$. Соответственно вероятность перехода из 1 в 2 увеличивается, а из 2 в 1 будет уменьшаться. Если заряд иона равен e , то изменение высоты потенциального барьера под действием поля составит $\Delta U = eE\delta/2$. Число перескоков в положительном направлении x доминирует над числом перескоков в обратном направлении, и в диэлектрике устанавливается асимметричное распределение зарядов, т. е. возникает некоторый дипольный момент.

Пусть Δn — уменьшение числа ионов в положении 1, равное увеличению их количества в положении 2. После включения поля и установления равновесия количества ионов в положениях 1 (n_1) и 2 (n_2) станут

$$n_1 = \frac{n_0}{6} - \Delta n; \quad n_2 = \frac{n_0}{6} + \Delta n. \quad (8.32)$$

Поскольку каждый избыточный ион создает дипольный момент δe , то в единице объема возникнет суммарный электрический дипольный момент

$$P = \Delta n \delta e. \quad (8.33)$$

Тогда по ранее найденным соотношениям поляризуемость, приходящаяся на каждый переброшенный ион, составит

$$\alpha_{iT} = \frac{P}{n_0 E} = \frac{\Delta n e \delta}{n_0 E}. \quad (8.34)$$

Найдем величину Δn , которая зависит от температуры диэлектрика T и напряженности внешнего электрического поля E . Поскольку $\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{dn_1}{dt}$, то можно записать:

$$\frac{dn_1}{dt} = - \underbrace{n_1 \nu \exp\left(-\frac{U_0 - \Delta U}{k_B T}\right)}_I + \underbrace{n_2 \nu \exp\left(-\frac{U_0 + \Delta U}{k_B T}\right)}_{II}. \quad (8.35)$$

Здесь первое слагаемое, обозначенное I , представляет собой число частиц,

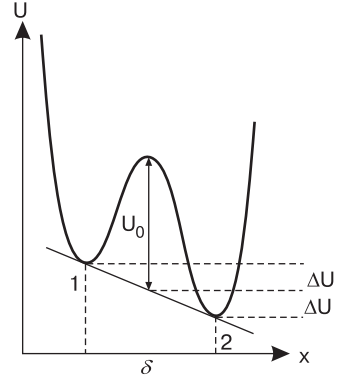


Рис. 8.7. Зависимость потенциальной энергии иона от смещения при наложении внешнего поля вдоль оси x

покинувших положение 1, а II — число частиц, перешедших в положение 2. Подставим в уравнение (8.35) значения n_1 и n_2 из уравнений (8.32). Тогда

$$\frac{dn_1}{dt} = \nu e^{-\frac{U_0}{k_B T}} \left[\frac{n_0}{6} \left(e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} - e^{\frac{\Delta U}{k_B T}} \right) + \Delta n \left(e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} + e^{\frac{\Delta U}{k_B T}} \right) \right]. \quad (8.36)$$

Рассмотрим случай, когда внешнее поле слабое, т. е. $\Delta U \ll k_B T$. Тогда, используя разложение экспонент $\pm \frac{\Delta U}{k_B T}$ в ряд и ограничиваясь двумя первыми слагаемыми, получим

$$e^{\pm \frac{\Delta U}{k_B T}} \approx 1 \pm \frac{\Delta U}{k_B T} = 1 \pm \frac{e\delta E}{2k_B T}. \quad (8.37)$$

Используя (8.37), приведем уравнение (8.35) к виду

$$\frac{dn_1}{dt} = 2 \cdot \Delta n \cdot \nu \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) - \frac{n_0 e \cdot \delta \cdot E}{12k_B T} 2\nu \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right). \quad (8.38)$$

Будем считать для упрощения, что среднее поле, действующее на каждый ион, одинаково во всем диэлектрике ($E = \text{const}$), тогда вид потенциального рельефа в районе любого из слабосвязанных ионов тоже будет одинаков и $\Delta U = \text{const}$. Введем обозначения

$$2\nu \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) = \frac{1}{\tau}; \quad \frac{n_0 e \cdot \delta \cdot E}{12k_B T} = C, \quad (8.39)$$

где τ , как и ранее, является временем релаксации. Заменяем dn_1/dt на $-d(\Delta n)/dt$, в результате чего получим

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n - C}{\tau}. \quad (8.40)$$

Решение этого уравнения $\Delta n = C + B \exp(-t/\tau)$, где B — постоянная интегрирования, которую можно найти из условия равенства $\Delta n = 0$ в начальный момент времени ($t = 0$). Тогда $B = -C$, и окончательно величину Δn можно представить в виде

$$\Delta n = \frac{n_0 e \cdot \delta}{12k_B T} E (1 - e^{-t/\tau}). \quad (8.41)$$

Подставив (8.41) в (8.34), получим выражение для ионной тепловой поляризуемости

$$\alpha_{iT} = \frac{e^2 \cdot \delta^2}{12k_B T} (1 - e^{-t/\tau}). \quad (8.42)$$

Если поле действует в течение длительного времени, то $t \rightarrow \infty$ и устанавливается постоянная поляризация, величина которой определяется соотношением:

$$\alpha_{iT} = \frac{e^2 \cdot \delta^2}{12k_B T}. \quad (8.43)$$

Поляризуемость уменьшается с увеличением температуры, т. к. тепловое движение препятствует упорядоченному распределению ионов.

Видно, что ионная тепловая поляризуемость α_{iT} , имеющая вид (8.43), существенно отличается от ионной поляризуемости α_i при упругом смещении, определяемой из уравнения (8.20). В случае тепловой поляризации дипольный момент, возникающий при перемещении каждого иона, постоянен и не зависит

от напряженности внешнего поля, поэтому ионная тепловая поляризуемость α_{iT} от напряженности внешнего поля не зависит.

8.3.3. Дипольная тепловая поляризация

Если в диэлектрике имеются слабо связанные друг с другом полярные молекулы, то под действием поля они могут более или менее легко разворачиваться. В результате возникает дипольная поляризация, зависящая от теплового движения.

Расчет дипольной тепловой поляризации предложен Дебаем [25].

Пусть диэлектрик содержит N диполей, обладающих электрическим моментом \vec{P}_0 . Рассмотрим ситуацию, когда какой-либо диполь направлен под углом θ к направлению внешнего поля \vec{E} (рис. 8.8).

Потенциальная энергия диполя в электрическом поле $U = -P_0 E \cos \theta$. Стремление системы к минимуму энергии означает стремление угла θ к нулю, т. е. в этом случае все диполи стремятся ориентироваться в направлении поля. Тепловое же движение препятствует этому процессу. Следовательно, результирующий дипольный момент диэлектрика определяется статистическим равновесием между ориентирующим действием поля и разориентирующим действием теплового движения.

Индукцированный полем дипольный момент

$$P = N \langle P \rangle = \alpha_{dT} E, \quad (8.44)$$

где $\langle P \rangle$ — средний электрический момент молекулы в поле E . Таким образом, задача сводится к нахождению среднего дипольного момента молекулы в направлении поля.

Вероятность того, что дипольный момент \vec{P}_0 направлен по отношению к полю под углом, лежащим в пределах от θ до $\theta + d\theta$, и его вектор находится в пределах некоторого телесного угла $d\Omega$ (рис. 8.8), определяется распределением Больцмана:

$$\omega = A_1 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) d\Omega = A_1 \exp\left(-\frac{P_0 E \cos \theta}{k_B T}\right) d\Omega, \quad (8.45)$$

где A_1 — константа нормировки.

Телесный угол $d\Omega$ опирается на шаровой пояс, вырезанный на сфере радиуса r двумя коническими поверхностями. Площадь этого пояса равна длине окружности $2\pi r \sin \theta$, умноженной на ширину кольца $r \cdot d\theta$, поэтому $dS = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$.

Если сфера имеет единичный радиус ($r = 1$), то $dS = d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$. Подставляя это выражение в формулу (8.45), получим

$$\omega = A \exp\left(-\frac{P_0 E \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta, \quad (8.46)$$

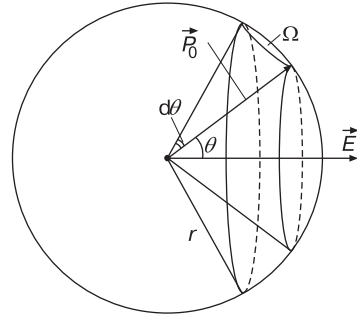


Рис. 8.8. Ориентация диполя с дипольным моментом \vec{P}_0 во внешнем электрическом поле \vec{E}

где новая постоянная величина $A = A_1 \cdot 2\pi$. Средний дипольный момент молекулы в электрическом поле $\langle P \rangle = \langle P_0 \cos \theta \rangle$.

Введем обозначения $\frac{P_0 E}{k_B T} = a$, $\cos \theta = x$, тогда среднее значение дипольного момента равно $\langle P \rangle = -P_0 A \int_{-1}^1 x \exp(-ax) dx$. Постоянная A ищется из условия $-A \int_{-1}^1 \exp(-ax) dx = 1$. Тогда

$$\langle P \rangle = P_0 \frac{\int_{-1}^1 x e^{ax} dx}{\int_{-1}^1 e^{ax} dx} \quad (8.47)$$

или

$$\langle P \rangle = P_0 \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = P_0 \left(\operatorname{cth} a - \frac{1}{a} \right), \quad (8.48)$$

где $\operatorname{cth} a - \frac{1}{a} = L(a)$ — функция Ланжевена. График функции $L(a)$ приведен на рис. 8.9. Прокомментируем поведение кривой на представленном рисунке.

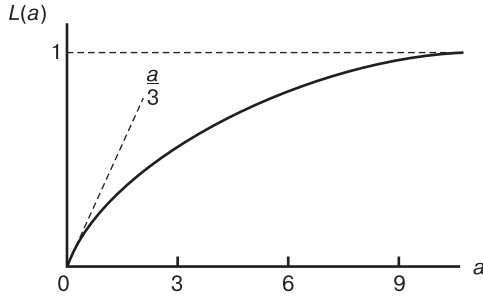


Рис. 8.9. Зависимость функции Ланжевена $L(a)$ от a

При малых значениях a , т. е. в области низких температур и малых полей, функцию Ланжевена $L(a)$ можно разложить в быстро сходящийся ряд $L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots$. Тогда среднее значение дипольного момента $\langle P \rangle = \frac{P_0 a}{3} (1 - \frac{a^2}{15} + \dots)$, т. е.

$$\langle P \rangle = \frac{P_0^2 E}{3k_B T} \left(1 - \frac{P_0^2 E^2}{15k_B T} + \dots \right). \quad (8.49)$$

При $\frac{P_0 E}{k_B T} \ll 1$ второе и последующие слагаемые в выражении (8.49) можно не учитывать. Тогда для N молекул суммарная поляризация будет

$$\langle P \rangle = \frac{NP_0^2 E}{3k_B T}. \quad (8.50)$$

Физический смысл выражения (8.50) состоит в том, что при малых полях средний дипольный момент в направлении поля пропорционален напряженности поля. Таким образом, тепловая поляризуемость, создаваемая в диэлектрике N молекулами α_{dT} , может быть выражена как

$$\alpha_{dT} = \frac{NP_0^2}{3k_B T}. \quad (8.51)$$

В сильных полях, когда потенциальная энергия диполя сравнима с тепловой энергией $P_0 E / (k_B T) \approx 1$, пропорциональность нарушается и поляризация $\langle P \rangle$ стремится к насыщению.

На практике условия, при которых a является очень большой величиной, никогда не достигаются. Например, для молекулы HCl в поле порядка 10^6 В/м $a \approx 0,25/T$, так что при комнатной температуре $a < 10^{-3}$. Следовательно, с достаточно большой степенью точности величину $L(a)$ в выражении (8.48) можно заменить на $a/3$. Тогда при низких температурах и в умеренных полях мы получим для тепловой (релаксационной) поляризации представленные выше выражения (8.50) и (8.51).

8.4. Связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью

Поляризация реальных диэлектриков имеет обычно сложный характер. Она является совокупностью отдельных простейших видов поляризации. Если n_m — концентрация частиц, участвующих в m -м виде поляризации, а α_m — поляризуемость этого вида, то результирующий дипольный момент единичного объема диэлектрика можно представить в виде

$$P = \left(\sum_m n_m \alpha_m \right) \cdot E, \quad (8.52)$$

где $m = 1, 2, \dots, 6$ (с учетом всех рассмотренных типов поляризации), E — макроскопическое поле в диэлектрике.

Однако при выводе этого выражения никак не учитывается то, что между атомами и молекулами реального тела, находящегося в конденсированном состоянии, всегда существуют силы взаимодействия. Все приведенные до сих пор рассуждения достаточно хорошо описывают поведение диэлектриков в газообразном состоянии, когда такие силы очень малы. Изучение же поляризации атомов и молекул в твердых телах или жидкостях становится значительно более сложной задачей, чем исследование этого явления в газах. Новое здесь заключается не в появлении дополнительных типов поляризации: атомы и молекулы как в газах, так и в твердых и жидких телах, обладают электронной, ионной и дипольной поляризацией. Разница состоит в том, что *локальное поле*, действующее на атом в конденсированном состоянии вещества, не равно приложенному внешнему полю. В общем случае трудность составляет как раз вычисление локального поля.

Представим упрощенный вариант такого расчета в контексте связи между поляризуемостью диэлектриков и их диэлектрической проницаемостью [74].

Макроскопический параметр диэлектрика — его диэлектрическая проницаемость ε . Она связана с дипольным моментом P и напряженностью поля E соотношением

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}. \quad (8.53)$$

Как уже было сказано выше, электрическое поле, действующее на атом или молекулу в диэлектрике $E_{\text{лок}}$ (локальное), не всегда совпадает со средним макроскопическим полем E . Каждый атом или молекула находится в окружении себе подобных, и поля соседей действуют на него. Эти поля изменяются при наложении внешнего поля, т. к. молекулы (атомы) поляризуются. В результа-

те численный расчет локального поля оказывается невероятно сложен. Лоренц предположил метод расчета такого локального поля, применимый для газов, неполярных жидкостей и кубических кристаллов.

Действующее на какую-либо молекулу внутри кристалла поле $E_{лок}$ в *методе Лоренца* разбивается на векторную сумму полей:

$$\vec{E}_{лок} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3, \tag{8.54}$$

где \vec{E}_0 — это внешнее поле, \vec{E}_1 — поле, обусловленное зарядами на поверхности диэлектрика (*деполяризующее поле*) (рис. 8.10), \vec{E}_2 и \vec{E}_3 — поля, природа которых будет разъяснена несколько ниже.

Сумма напряженностей внешнего \vec{E}_0 и деполяризующего \vec{E}_1 полей, присутствующая в уравнении (8.54), представляет собой макроскопическое поле в диэлектрике \vec{E} :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 = \frac{\vec{P}}{\epsilon_0(\epsilon - 1)}. \tag{8.55}$$

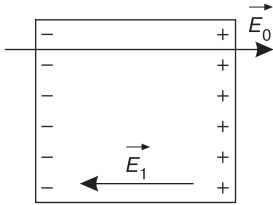


Рис. 8.10. Внешнее поле \vec{E}_0 и поле \vec{E}_1 , наведенное зарядами на поверхности диэлектрика

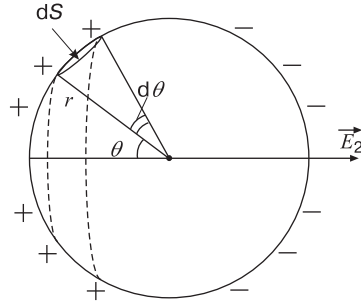


Рис. 8.11. К пояснению физического смысла компонент \vec{E}_2 и \vec{E}_3 локального электрического поля

Для пояснения физического смысла полей \vec{E}_2 и \vec{E}_3 мысленно вырежем в диэлектрике сферу радиусом в несколько десятков межатомных расстояний (рис. 8.11).

Действие молекул, находящихся вне сферы, на молекулу в центре ее опишем компонентой \vec{E}_2 , а действие молекул, находящихся внутри сферы, на ту же молекулу — компонентой \vec{E}_3 . Для вычисления поля E_2 предположим, что все молекулы внутри сферы, кроме той, что находится в центре, изъяты. Поскольку диэлектрик поляризован, то на поверхности сферы возникает связанный заряд q .

Выделим на сфере элементарную поверхность dS , вырезанную телесным углом $d\theta$, расположенную под углом θ к направлению внешнего поля. Малый заряд, распределенный по этой поверхности, обозначим dq . Тогда напряженность поля, создаваемая зарядом dq в центре сферы,

$$dE_2 = \frac{dq}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos\theta. \tag{8.56}$$

Выразим элементарный заряд dq через поверхностную плотность заряда ρ_n и площадь поверхности, на которой он локализован dS , как $dq = \rho_n dS$. По-

верхностная плотность заряда связана с величиной поляризации и углом, под которым расположена площадка: $\rho_n = P \cos \theta$, а величина $dS = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$. Тогда элементарный заряд

$$dq = P \cos \theta \cdot 2\pi r^2 \sin \theta d\theta. \quad (8.57)$$

Подставим выражение (8.57) в (8.56) и для нахождения полного поля E_2 проинтегрируем полученное выражение по углу θ :

$$E_2 = \frac{P}{2\varepsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta. \quad (8.58)$$

Интеграл в уравнении (8.58) табличный и дает численное значение $2/3$, поэтому окончательное выражение для искомой компоненты внутреннего поля будет иметь простой вид:

$$E_2 = \frac{P}{3\varepsilon_0}. \quad (8.59)$$

Вычисление компоненты поля E_3 для сложных структур весьма трудоемко. В случае кубической кристаллической решетки действия симметрично расположенных молекул относительно молекулы, находящейся в центре сферы, складываются, давая в сумме нуль. Поэтому для простейшего случая кубической структуры $E_3 = 0$.

Учитывая вышесказанное, локальное поле можно теперь представить в виде

$$E_{лок} = \frac{P}{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)} + \frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} \cdot \frac{P}{3\varepsilon_0}. \quad (8.60)$$

Подставляя это выражение в уравнение для результирующего дипольного момента (8.52), получим уравнение, известное как *уравнение Клаузиуса – Мосотти*:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_m n_m \alpha_m, \quad (8.61)$$

позволяющее вычислять поляризуемость атомов (молекул) из измерения диэлектрических постоянных. Принимая в расчет суммарную поляризуемость тела α , состоящего из N частиц, уравнение (8.61) можно переписать в виде, более часто встречающемся в специальной литературе:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}. \quad (8.62)$$

Величину $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ называют *удельной поляризацией диэлектрика*.

8.5. Электрострикция, пьезоэффект, пирозффект

Как было показано выше, помещение диэлектрика в электрическое поле вызывает деформацию исходной электронной конфигурации или вращение постоянных диполей. Такие процессы ведут к изменениям размеров твердых тел. Этот эффект, хотя он, в общем, и мал, имеет большое значение. Рассмотрим некоторые особенности рассматриваемого явления.

Изменение размеров твердого тела под действием электрического поля называется *электрострикцией*. Относительное изменение размеров тела $\Delta l/l$ про-

порционально квадрату напряженности электрического поля E , так что $\Delta l/l = AE^2$, где A — постоянная величина. Подобная зависимость следует из того факта, что величина относительного изменения размеров не должна зависеть от знака напряженности поля E . Обратного эффекта не существует, т. е. при наложении механических напряжений электрическое поле в материале не возникает. Большинство диэлектриков, по-видимому, обладают электрострикцией, хотя часто этот эффект оказывается чрезвычайно слабым. Например, у стекла при наложении поля напряженностью 10^4 В/м линейное удлинение образца не превышает $10 \text{ \AA}/\text{м}$.

Электрострикция относится к электромеханическим эффектам. Еще один из этого класса эффектов — *пьезоэффект*. В связи с тем, что для ряда диэлектриков пьезоэффект имеет достаточно большую величину, он важнее, чем электрострикция, и находит более широкое применение.

Пьезоэлектрики — это диэлектрики, в которых электрическая поляризация возникает под действием приложенных механических упругих напряжений (так называемый *прямой пьезоэффект*), а также вещества, в которых под действием электрического поля возникает упругая деформация (*обратный пьезоэффект*). Пьезоэффект наблюдается только в кристаллах, отвечающих определенным требованиям симметрии: он возможен исключительно в кристаллах, не имеющих центра симметрии. Характерным и практически очень важным пьезоэлектриком является кварц — $\alpha\text{-SiO}_2$ (α -кварц). Гексагональная элементарная ячейка SiO_2 (рис. 8.12, а) содержит чередующиеся положительные и отрицательные ионы.

При отсутствии внешних механических напряжений дипольный момент ячейки равен нулю. Если под действием таких напряжений ячейка растянется (рис. 8.12, б) или сожмется (рис. 8.12, в), то возникает дипольный момент. Он будет равен $P = \pm q \cdot \Delta a$, где q — заряд ионов, Δa — растяжение или сжатие ячейки. Знак «+» относится к растяжению, а «-» к сжатию. Растяжение или сжатие приводит к тому, что на двух противоположных гранях кристалла возникают электрические заряды. Поскольку структура кристалла по разным направлениям внутри него различна, то приложение механических напряжений по разным направлениям будет вызывать различные значения поляризации. Таким образом, пьезоэффект — анизотропное явление. Анизотропия

пьезоэлектрических материалов является причиной того, что электромеханические свойства являются тензорными величинами.

Количественно пьезоэффект характеризуется *пьезоконстантами* — коэффициентами пропорциональности между электрическими величинами (напряжен-

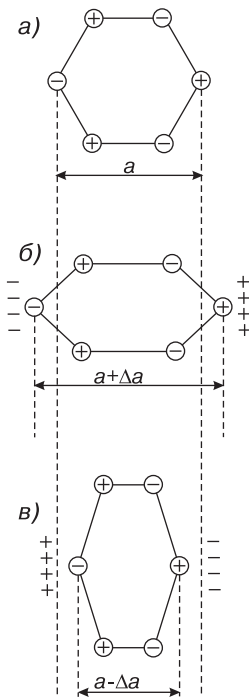


Рис. 8.12. Проекция гексагональной элементарной ячейки кварца SiO_2 : а) — исходная ячейка; б) — растяжение ячейки; в) — сжатие ячейки [99]

ность электрического поля E , поляризация P) и механическим напряжением σ . Пьезоконстанты — величины анизотропные.

Вектор поляризации \vec{P} описывается тремя компонентами P_i (где $i = 1, 2, 3$). Для нецентросимметричного кристалла в случае произвольно приложенного напряжения существует линейная связь между компонентами тензора напряжений и поляризации, которую можно представить в виде

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}, \quad (8.63)$$

где d_{ijk} — тензор пьезоэлектрических модулей (*пьезомодуль*). Для кристаллов различных типов пьезомодули могут сильно различаться. Кроме кварца, пьезоэффект проявляют, например, дигидрофосфат калия (KH_2PO_4), дигидрофосфат аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Пьезоэлектрические материалы применяются не только в виде монокристаллов, но и в поликристаллическом состоянии в виде спеченных порошков, которые представляют собой различные *пьезокерамики*. Для использования анизотропности пьезоэлектрических свойств в пьезокерамике создается текстура при помощи прессования порошка в электрическом поле, обеспечивающего предварительную поляризацию.

В силу своих свойств пьезоэлектрики применяются в качестве *электро-механических преобразователей* разного назначения. Среди них имеются преобразователи механических колебаний среды, в том числе ультразвуковых, в электрические сигналы (здесь используется прямой пьезоэффект). На обратном пьезоэффекте построены преобразователи электрических сигналов в механические перемещения и упругие волны, что составляет основу акустоэлектроники — интенсивно развивающегося направления техники преобразования и обработки радиосигналов. Пьезоэффект используется при создании различных излучателей и приемников ультразвука, стабилизаторов частоты, трансформаторов напряжения и тока [12].

На рис. 8.13 приведена конструкция пьезоэлектрического преобразователя, использующего прямой и обратный пьезоэффекты [150].

При детектировании ультразвуковых волн используется прямой пьезоэффект. Меняющееся акустическое давление ультразвуковой волны генерирует на пьезоэлементе переменное напряжение той же самой частоты. При использовании преобразователя как источника ультразвука на него подают переменное напряжение соответствующей частоты, и рабочая поверхность пьезоэлектрического преобразователя является источником ультразвуковых волн.

Одно из современных применений пьезоэффекта как основы для растровой туннельной и атомной силовой микроскопии рассмотрим более подробно. Пьезоэлектрические управляющие уст-

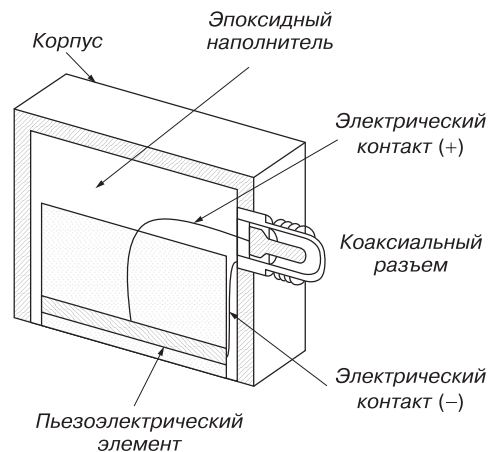


Рис. 8.13. Схема ультразвукового пьезоэлектрического преобразователя [98]

ройства открыли путь к созданию одного из современных вариантов микроскопа ближнего поля — растрового, или *сканирующего, туннельного микроскопа*, изобретатели которого Бинниг и Рорер из компании ИВМ (США) были удостоены Нобелевской премии в 1986 году.

В сканирующем туннельном микроскопе роль элемента, с помощью которого получают микроскопическое изображение поверхности твердого тела, играет тончайшее металлическое (как правило, вольфрамовое) острие — зонд, кончик которого может представлять собой один-единственный атом и иметь диаметр около 0,2 нм. Если между объектом и зондом создать разность потенциалов, электроны будут «перескакивать» (туннелировать) через зазор и появится туннельный ток. Величина этого тока чрезвычайно чувствительна к ширине зазора: обычно она уменьшается в 10 раз при увеличении зазора на 0,1 нм. Более подробно явление туннелирования рассмотрено в гл. 14.

Пьезоэлектрические устройства позволяют подводить зонд на расстояние 1–2 нм к поверхности исследуемого электропроводящего объекта — настолько близко, что электронные облака на кончике зонда и ближайшего к нему атома объекта перекрываются. Пьезоэлектрические двухкоординатные манипуляторы перемещают зонд вдоль поверхности образца, формируя *растровое изображение*. При этом параллельные строки растра отстоят друг от друга на доли нанометра. Если бы кончик зонда не повторял профиль поверхности, то туннельный ток менялся бы в очень широких пределах, увеличиваясь в те моменты, когда зонд проходит над выпуклостями (например над атомами на поверхности), и уменьшаясь до ничтожно малых значений при прохождении зазоров между атомами. Однако зонд заставляют двигаться вверх и вниз в соответствии с рельефом поверхности. Осуществляется это с помощью механизма обратной связи, который улавливает начинающееся изменение туннельного тока и изменяет напряжение, прикладываемое к третьему манипулятору, который сдвигает зонд в направлении, перпендикулярном поверхности, таким образом, чтобы величина туннельного тока не менялась, т. е. чтобы зазор между зондом и объектом оставался постоянным. По изменению напряжения на третьем пьезоэлектрическом манипуляторе компьютер строит трехмерное изображение поверхности. При этом разрешающая способность сканирующего туннельного микроскопа достигает атомного уровня, т. е. могут быть видны отдельные атомы, размеры которых составляют порядка 0,2 нм [16, 17, 21].



Рис. 8.14. Трубчатый пьезоэлемент

Основу пьезоэлектрических манипуляторов перемещения зонда составляет трубчатый пьезоэлемент, меняющий геометрический линейный размер на доли нанометра при изменении напряжения на нем на единицы вольт. На рис. 8.14 показан такой пьезоэлемент.

Соединение трех трубок в один узел позволяет реализовать прецизионные перемещения зонда микроскопа в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Такой элемент получил название трипода и является базовым элементом любых зондовых микроскопов (рис. 8.15).

Существуют и другие технологические реализации прецизионных перемещений зонда сканирующего туннельного микроскопа по трем координатам с использованием пьезоэффекта. Одним из них является трубчатый *пьезосканер* (рис. 8.16), позволяющий реализовать сканирование в плоскости XYZ только на одном трубчатом пьезоэлементе, имеющем четыре секции на внешней оболочке цилиндрической трубки.

Для позиционирования исследуемого образца в сканирующих туннельных микроскопах используются шаговые пьезодвигатели, которые позволяют приблизить исследуемые образцы к зонду и зафиксировать расстояние «зонд–подложка» на уровне, обеспечивающем необходимый туннельный ток. На рис. 8.17. приведена схема такого пьезодвигателя.

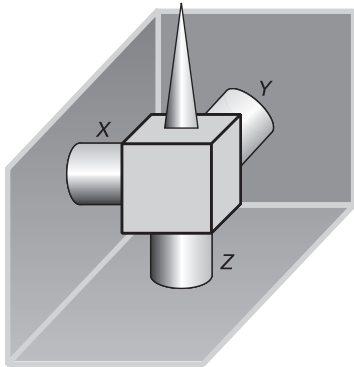


Рис. 8.15. Сканирующий элемент в виде трипода, собранный на трубчатых пьезоэлементах

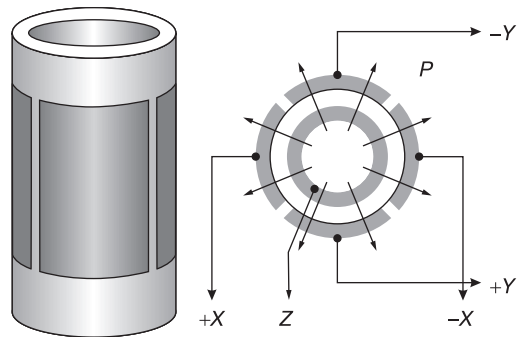


Рис. 8.16. Трубчатый пьезосканер

Говоря о возможностях сканирующего туннельного микроскопа, нельзя не отметить, что они выходят далеко за рамки чисто микроскопических задач. Например, с его помощью можно, точно направив зонд в определенную точку поверхности и приложив нужное напряжение, как бы «рассечь» молекулу на части, оторвав от нее несколько атомов, и исследовать ее электронные свойства. Американские исследователи экспериментально показали, что, прикладывая к зонду определенное напряжение, можно заставить атомы притягиваться к острию или двигаться вдоль поверхности. Манипуляции с отдельными атомами означают, что можно сконструировать искусственные структуры нанометровых размеров, используя отдельные атомы как кирпичики. Первое приложение, по-видимому, будет касаться хранения информации, ведь компьютерная память основана на том, что бит (единица информации) задается определенным состоянием элемента

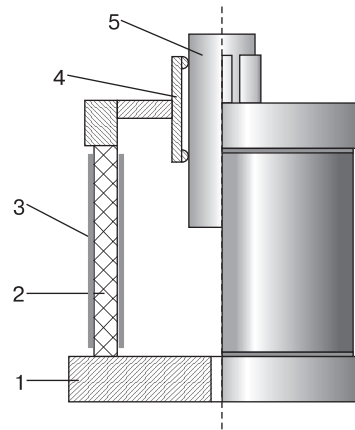


Рис. 8.17. Шаговый пьезодвигатель: 1 — основание; 2 — пьезоэлектрическая трубка; 3 — электроды; 4 — разрезная пружина; 5 — цилиндрический держатель объекта

среды (магнитной, электрической, оптической), в которой записывается информация. Проще говоря, элемент памяти показывает, включено что-то или выключено, присутствует что-либо или отсутствует и т. д. Исходя из этого, можно реализовать такую ситуацию на поверхности, когда 1 бит будет записан в виде скопления, например, 1000 атомов.

Сканирующий туннельный микроскоп явился прототипом (базовой моделью) целого семейства еще более совершенных сканирующих микроскопов ближнего поля с зондами-остриями. Необходимость дальнейших разработок диктовалась потребностью избавиться от основного недостатка базового микроскопа — обязательной электропроводности объектов, ведь даже проводники и полупроводники часто покрыты изолирующим слоем оксида. Не проводят ток и биологические материалы.

В 1986 году в США был создан *атомно-силовой микроскоп*. Здесь образец уже не обязательно должен быть проводящим. Как и в сканирующем туннельном микроскопе, над объектом перемещается крошечное острие — заостренный до атомных размеров (и даже до размера одного атома) осколок алмаза, закрепленный на полоске из металлической фольги. Электронное облако острия алмаза оказывает давление на электронные облака отдельных атомов образца, порождая отталкивающую силу, меняющуюся в соответствии с рельефом поверхности. Эта сила отклоняет кончик острия, перемещения которого регистрируются не электрически (путем измерения туннельного тока), а оптически — с помощью луча лазера, который отражается от верхней части держателя на фотодиодное чувствительное устройство. Механизм обратной связи реагирует на изменения оптического хода луча и воздействует на пьезоэлектрический преобразователь, регулирующий высоту, на которой находится образец, так что отклонение держателя остается постоянным. В соответствии с перемещениями образца строится контур поверхности. Фольга действует как пружина, приближая кончик острия к исследуемой поверхности.

Еще одно явление, связанное с поляризацией диэлектриков, — *пироэффekt*. Это явление изменения поляризации в кристалле при его нагревании или охлаждении. Оно наблюдается в кристаллах, имеющих полярную ось. В то же время, как и для пьезоэлектрических кристаллов, это означает отсутствие центра симметрии, поэтому *пироэлектрики* являются одновременно и пьезоэлектриками. Пример такого кристалла — турмалин $(\text{FeCrNaKLi})_4\text{Mg}_{12}\text{B}_6\text{Al}_{16}\text{H}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{63}$.

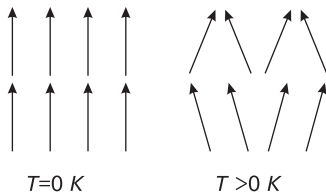


Рис. 8.18. Разупорядочение диполей при увеличении температуры

Изменение поляризации с температурой возможно только в таких диэлектриках, в которых поляризация существует спонтанно. Если допустить идеализированный случай одинаковой ориентации всех диполей при температуре, равной 0 К, то при повышении температуры тепловое движение ведет к частичному разупорядочению и уменьшению поляризации (рис. 8.18). Это *первичный*, или *«истинный»*, *пироэффekt*.

Вторичный, или *«ложный»*, *пироэффekt* связан с тепловым расширением диэлектрика. При увеличении линейных размеров меняется и поляризация.

Оба этих эффекта вносят общий вклад в изменение поляризации, который можно представить как

$$\Delta P = (P_1 + P_2)\Delta T, \quad (8.64)$$

где P_1 и P_2 — соответственно *пирокоэффициенты* первичного и вторичного эффектов.

Пироэлектрики применяются в основном как материал для изготовления чувствительных тепловых датчиков.

8.6. Сегнетоэлектрики

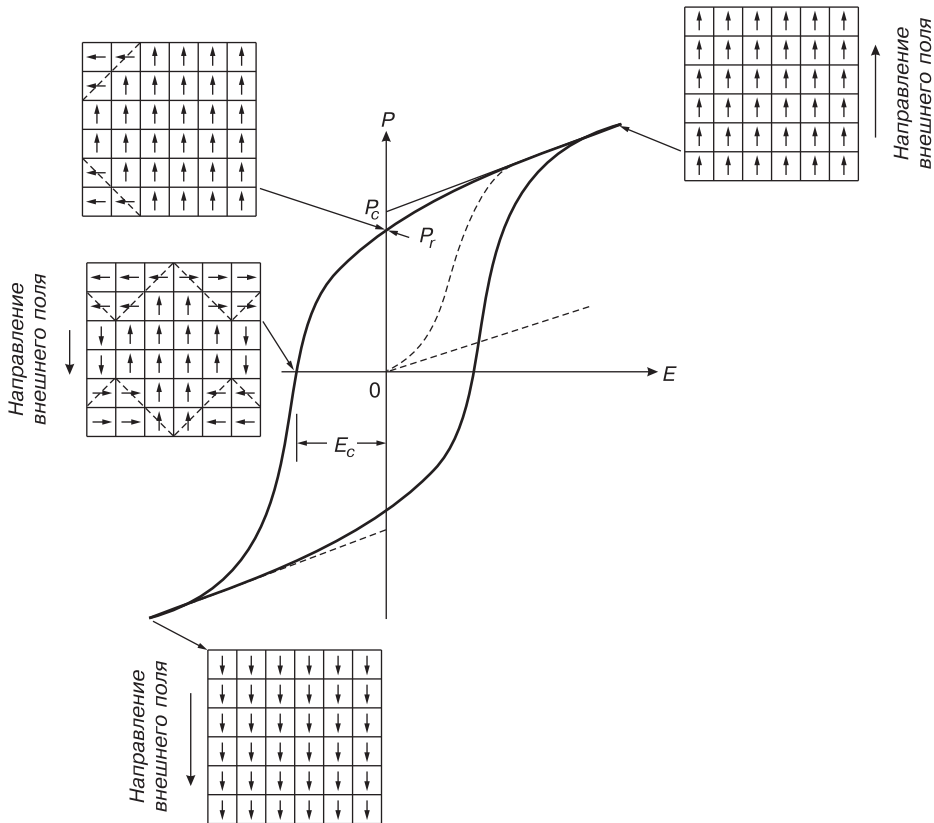


Рис. 8.19. Петля гистерезиса для сегнетоэлектрика [96]

Все диэлектрики, о которых шла речь до сих пор, характеризовались отсутствием поляризации при нулевой напряженности внешнего электрического поля. Исключения составляли лишь пьезо- и пироэлектрические материалы, в которых поляризация возникает соответственно под действием механических напряжений и изменения температуры. Другим важнейшим классом диэлектриков являются *сегнетоэлектрики*, для которых в определенном интервале температур

характерно явление *самопроизвольной поляризации*: соседние диполи стремятся ориентироваться параллельно друг другу вследствие взаимодействия между ними. Это стремление к упорядочению передается в кристалле сегнетоэлектрика от атома к атому так, что целые макроскопические области кристалла могут обладать самопроизвольной поляризацией в определенном направлении. Такие области (по аналогии с ферромагнетиками) называются сегнетоэлектрическими доменами. Характер равновесной доменной структуры определяется требованием минимума полной энергии кристалла. В сегнетоэлектриках доменные стенки могут смещаться под действием электрического поля, причем объем доменов, поляризация которых ориентирована вдоль направления внешнего электрического поля, увеличивается за счет доменов, поляризованных против поля. В реальных кристаллах доменные стенки обычно закреплены на дефектах структуры, т. е. для того, чтобы перейти из одного положения в другое, доменной стенке необходимо преодолеть энергетические барьеры. В сильных электрических полях эти барьеры сглаживаются и стенка может перемещаться по образцу довольно быстро. Возможно перемещение и в слабых полях за счет термоактивации преодоления барьера. Это перемещение может быть очень медленным. Энергетические барьеры для перемещения доменных стенок существуют и в бездефектных кристаллах благодаря дискретности атомной структуры. Перестройка доменной структуры сегнетоэлектрика под действием электрического поля определяет характер зависимости $P(E)$ (рис. 8.19).

Влияние температуры и внешнего электрического поля на поляризуемость сегнетоэлектриков аналогично влиянию температуры и внешнего магнитного поля на намагниченность ферромагнетиков. Здесь наиболее замечательной особенностью является зависимость поляризации \vec{P} от поля \vec{E} . Эти материалы обладают *электрическим гистерезисом* (рис. 8.19), подобно магнитным материалам, обладающим магнитным гистерезисом (отсюда второе название сегнетоэлектриков — ферроэлектрики).

Фазовые переходы между полярным и неполярным состояниями в сегнетоэлектриках могут быть двух видов: фазовые переходы типа смещения (сдвигового характера) и фазовые переходы типа порядок-беспорядок. В первом случае при температуре фазового перехода происходит самопроизвольное смещение подрешеток кристалла, изменяющее его симметрию. Это смещение приводит к спонтанной поляризации P_c . Типичным примером сегнетоэлектриков такого рода являются вещества со структурой *перовскита* — титанат бария и его аналоги.

Переход типа порядок-беспорядок связан с тем, что структурные элементы кристалла (молекулы, ионы) могут находиться в нескольких равновесных положениях, каждое из которых характеризуется своим дипольным моментом. При высоких температурах энергия теплового движения превышает энергию диполь-дипольного взаимодействия. Диполи направлены неупорядоченно, и суммарная поляризация равна нулю ($P_c = 0$). При температурах ниже температуры фазового перехода роль диполь-дипольного взаимодействия возрастает настолько, что происходит спонтанное упорядочение полярных структурных элементов и возникает спонтанная поляризация ($P_c > 0$). Примером сегнетоэлектриков с переходом типа порядок-беспорядок является сегнетова соль (название которой положено в основу данного класса диэлектриков). Аналогично магнетикам тем-

пература фазового перехода между неполярным и поляризованным состояниями в сегнетоэлектриках называется *температурой Кюри* T_c . Данные о температуре Кюри и величине спонтанной поляризации некоторых сегнетоэлектриков с фазовыми переходами типа смещения и типа порядок–беспорядок приведены в табл. 8.2 [52].

Таблица 8.2. Температура Кюри T_c и величина спонтанной поляризации P_c для некоторых сегнетоэлектриков

Сегнетоэлектрики типа смещения			Сегнетоэлектрики типа порядок–беспорядок		
Кристалл	T_c , °C	P_c , мкКл/см ²	Кристалл	T_c , °C	P_c , мкКл/см ²
Титанат бария (BaTiO ₃)	130	30	Сегнетова соль (KNaC ₄ H ₄ O ₆)	–18, +24	0,25
Титанат свинца (PbTiO ₃)	490	60	Литий аммоний тартрат (ЛАТ)	–167	0,22
Ниобат лития (LiNbO ₃)	1200	15	Нитрат калия (KNO ₃)	124, 110	6,3
Танталат лития (LiTaO ₃)	655	25	Селенат калия (K ₂ SeO ₄)	–180	—
Сложные оксиды PbBiNbO ₆	465	—	Сульфат аммония ((NH ₄) ₂ SO ₄)	–49	0,45
BiTi ₃ O ₁₂	675	14			

Рассмотрим структуру и свойства сегнетоэлектриков на примере *титаната бария* [15]. Химические связи в BaTiO₃ — ионно-ковалентные. Титанат бария имеет четыре кристаллические модификации. Высокотемпературная модификация характеризуется кубической структурой типа перовскита и не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Остальные три низкотемпературные модификации отличаются более низкой симметрией и являются сегнетоэлектриками.

Неполярная структура BaTiO₃ типа перовскита представляет собой плотнейшую кубическую упаковку, образованную ионами Ba²⁺ и O²⁻, которые имеют близкие ионные радиусы. В части октаэдрических пустот в ячейке размещены ионы титана Ti⁴⁺. На элементарную ячейку приходится одна формульная единица BaTiO₃, четыре октаэдрических и восемь тетраэдрических пустот. Такая структура устойчива при температурах выше 400 К. При понижении температуры до 400 К происходит фазовый переход типа смещения, приводящий к образованию тетрагональной модификации титаната бария, которая устойчива в интервале температур 400–280 К. Ниже 280 К возникает ромбическая фаза, которая устойчива до 180 К. При 180 К вновь происходит фазовый переход, связанный с образованием ромбоэдрической фазы. Схематично элементарные ячейки всех перечисленных кристаллических модификаций BaTiO₃ показаны на рис. 8.20.

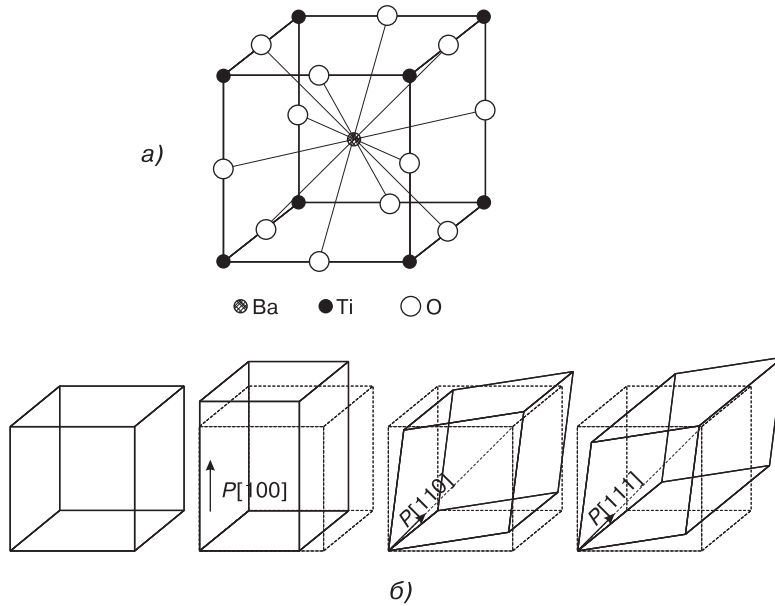


Рис. 8.20. Элементарная ячейка титаната бария BaTiO_3 : а) — структура типа перовскита; б) — (слева направо) кубическая, тетрагональная, ромбическая (фрагмент) и ромбоэдрическая модификации BaTiO_3 (стрелками показаны направления полярных осей в спонтанно поляризованных модификациях) [52]

В низкотемпературных фазах BaTiO_3 , обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, ион титана смещается из центра элементарной ячейки, а следовательно, и из центра октаэдра TiO_6 , т. е. в этих фазах связи ионов титана с различными ионами кислорода становятся неравноценными. В результате возникает спонтанная поляризация — появление в низкотемпературных фазах электрических диполей Ti-O, которые и являются носителями электрических дипольных моментов. В соседних доменах диполи ориентированы параллельно друг другу. Кристаллы титаната бария могут быть получены как одно-, так и многодоменными. Спонтанная поляризация происходит вдоль полярных осей (см. рис. 8.20), число эквивалентных осей спонтанной поляризации типа [100] равно 6 в тетрагональной, 12 осей типа [110] в ромбической и 8 осей типа [111] в ромбоэдрической фазах.

Сегнетоэлектрическими свойствами обладают более 500 соединений со структурой перовскита и общей химической формулой ABO_3 , где в качестве компонента В выступает переходной металл. Среди них такие соединения, как SrTiO_3 , LiNbO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3 .

На основе сегнетоэлектриков изготавливаются пьезоэлементы, элементы памяти ЭВМ, приборы для управления лазерным излучением видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра и ряд других приборов. В целом сегнетоэлектрики образуют классы материалов, обладающих электрооптическим эффектом и оптически нелинейными свойствами. Резкое изменение электропроводности вблизи фазового перехода в некоторых сегнетоэлектриках используется для контроля и измерения температур.

8.7. Электреты

В отличие от обычных диэлектриков, где электрическая индукция и поляризация после снятия внешнего электрического поля быстро исчезают, имеются такие диэлектрики, в которых остаточная поляризация (или заряджение) может сохраняться длительное время (многие месяцы и даже годы) и формирует внешнее электрическое поле. Такие материалы называются *электретами*. Электреты являются электрическим аналогом постоянных магнитов, т. е. так же, как постоянные магниты, способны долгое время создавать магнитное поле, электреты могут поддерживать в течение продолжительного времени сильные постоянные внешние электрические поля [50, 151].

В отличие от сегнетоэлектриков, поведение которых в электрическом поле по своему характеру практически совпадает с поведением ферромагнетиков в магнитном поле, электрет с «замороженной» поляризацией является термодинамически неравновесным объектом. Его состояние неустойчиво, а нагревание ведет к быстрому необратимому разрушению поляризации диэлектрика. Неравновесность — основное свойство электретного состояния, каковы бы ни были конкретные механизмы его получения. Релаксация — переход в равновесное (неполяризованное, незаряженное) состояние — характерна для любого электрета. Она является не только отличительным признаком электретов, но и причиной технических трудностей, с которыми сталкиваются производители устройств, основанных на электретном эффекте. Именно наличие релаксации является стимулом настойчивых поисков материалов, из которых можно изготовить «долгоживущие», стабильные электреты, у которых этот процесс протекает гораздо медленнее [23].

Релаксация электретного состояния сопровождается уменьшением величины избыточного заряда, накопленного электретом, уменьшением поверхностного потенциала, протеканием тока в объеме образца и другими явлениями. Она может происходить как при постоянной температуре (изотермическая релаксация), так и при повышении температуры со временем по определенному закону (термостимулированная релаксация).

Релаксация ускоряется под воздействием факторов окружающей среды — ионизирующих излучений, атмосферной влажности, пыли, механических напряжений и деформаций и др. Она может протекать самопроизвольно, бесконтрольно при хранении или эксплуатации изделий, содержащих электреты, и использоваться как инструмент научных исследований электретного эффекта. В последнем случае ведется регистрация временной или температурной зависимости заряда, потенциала или тока, протекающего в образце в процессе релаксации. Экспериментальные методики с применением термостимулированной релаксации позволяют получить важную информацию о природе электретного состояния в данном материале, кинетических и структурных переходах в диэлектриках и др.

Для создания электретов используются методы, основанные на изменении их внутреннего электрического поля под влиянием различных воздействий. Кроме сильного внешнего электрического поля, действие которого приводит к значительной остаточной поляризации, для получения электретов применяют дополнительно какое-либо активизирующее воздействие. В зависимости от способа такого воздействия различают *термоэлектреты* (нагревание), *фото- и радио-*

электреты (освещение оптическим или γ -излучением), магнито- и механоэлектреты (действие магнитного поля и механического растяжения или сжатия).

Рассмотрим механизм возникновения остаточной поляризации на примере термоэлектретов. При их создании диэлектрик нагревается в сильном электрическом поле и подвергается бомбардировке быстрыми электронами, в результате чего происходит их эмиссия вглубь диэлектрика (рис. 8.21).

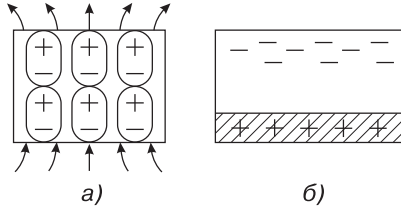


Рис. 8.21. Схема механизма поляризации электретов: а) — поляризация микродиполей; б) — внедрение в диэлектрик электрического заряда [48]

Как следствие в диэлектрике возникает пространственно разделенное накопление зарядов разного знака (поляризация). Для сохранения поляризованного состояния диэлектрик охлаждается без выключения электрического поля, в результате чего его поляризованное состояние «замораживается». После цикла такой обработки время, в течение которого сохраняется поляризованное состояние диэлектрика, увеличивается в миллионы раз, что способствует сохранению свойств электрета в течение многих лет [52].

Чаще всего в технических целях используются электреты, изготовленные в виде тонких неполярных фторполимерных пленок толщиной 10–25 мкм, которые могут быть с одной стороны покрыты тонким слоем металла, чаще всего алюминия. Металлический слой наносят методом вакуумного распыления. Он служит одним из электродов устройства, в котором используется электрет. Электрет электризуется, как правило, в коронном разряде со стороны свободной поверхности полимера и имеет в диэлектрике избыточные заряды одного знака (*моноэлектрет*). В напыленном металлическом слое индуцируется и сохраняется заряд противоположного знака.

Другой вид электретов — фотоэлектреты — основан на действии электрического поля и освещения поверхности диэлектрика. На освещенных участках фоточувствительного диэлектрика носители заряда освобождаются вследствие фотоэффекта, на теневых участках они оседают, как на ловушках, и образуют локальные заряды. После выключения освещения на поверхности фотоэлектрета остается распределение заряда, которое представляет собой след воздействия света, т. е. изображение. Такое электростатическое изображение можно проявить осаждением на заряженной поверхности какого-либо красящего порошка, частицы которого притягиваются к заряженным участкам фотоэлектрета электростатическими силами. Материалами для фотоэлектретов служат соли, окись цинка, сульфиды и селениды цинка и другие вещества. В качестве этого класса диэлектриков могут также применяться мелкие поликристаллы серы, антрацена, нафталина и др. Электрофоточувствительная проводящая пластина покрывается тонким слоем фотоэлектрета, предварительно заряженного в темноте коронным разрядом. На пластину проецируется изображение. Из-за высокого электросопротивления заряд электрета сохраняется довольно долго. В освещенных местах заряды релаксируют, создавая скрытые электрические изображения, которые затем с помощью пигментных порошков переносятся на бумагу. Приведенный принцип получения изображения широко используется в копировальных

устройствах и лазерных принтерах. Схема лазерного принтера приведена на рис. 8.22.

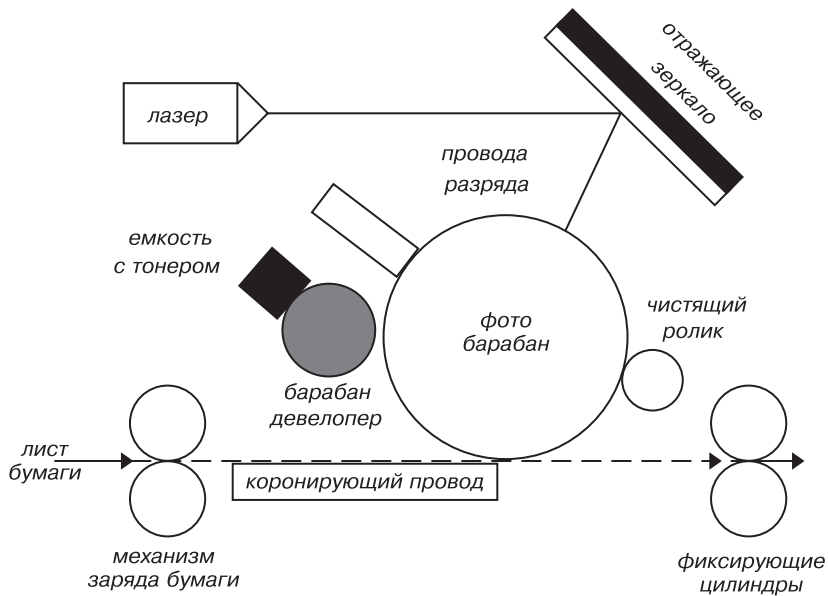


Рис. 8.22. Схема, используемая в лазерных принтерах для реализации технологии электрофотографического копирования



Рис. 8.23. Электретный микрофон и копировальный аппарат (масштаб не соблюден)

Электреты широко применяются для создания конденсаторов с управляемой емкостью, микрофонов, датчиков давления, сенсорных переключателей, для записи сигналов и изображений. На рис. 8.23 приведен внешний вид компактных

микрофонов, использующих электреты в качестве входного сенсора, а также копирующего аппарата.

Задачи

- 8.1. Шар из диэлектрического материала помещен в однородное электрическое поле E_0 . Вычислить:
- напряженность поля внутри малой сферической полости внутри шара;
 - поле в лоренцевой полости внутри диэлектрика (считать, что структура диэлектрика такова, что поляризация внутри лоренцевой полости непосредственно не влияет на поле в самой полости). Определить количественное различие этих двух результатов. Какой степени электростатического экранирования можно достичь с помощью оболочки из диэлектрической керамики с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r = 5000$?
- 8.2. Поляризация титаната бария (BaTiO_3) при некоторой температуре составляет около $0,25 \text{ К/м}^2$. Какова напряженность электрического поля в пластинке из титаната бария, вырезанной перпендикулярно к сегнетоэлектрической оси? Какова окончательная напряженность электрического поля после некоторого времени выдержки на воздухе? Зная, что титанат бария обладает кубической симметрией с периодом элементарной ячейки около 4 \AA , определить величину дипольного момента на одну элементарную ячейку. Если бы наблюдаемая поляризация была обусловлена просто сдвигом относительных положений ионов титана, то какова была бы амплитуда этого сдвига?
- 8.3. Сегнетоэлектрический материал можно использовать, чтобы стабилизировать его собственную температуру вблизи температуры Кюри, а значит, и температуру окружающей среды, если приложить к нему переменное электрическое поле достаточной интенсивности. Непосредственно ниже точки Кюри T_c поляризация насыщения $P_{нас}$ некоторого сегнетоэлектрика с идеально прямоугольной петлей гистерезиса линейно зависит от температуры с коэффициентом $0,1 \text{ К}\cdot\text{м}^2\cdot\text{град}^{-1}$. Коэрцитивная сила E_c , обусловленная доменной структурой сегнетоэлектрика и его внутренним полем, более или менее постоянна, вплоть до напряженности порядка $10^5 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$. Допустим, что частота переменного поля равна 50 Гц . Считая, что характерная прямоугольная петля гистерезиса сохраняется, найти скорость выделения тепла, если температура падает ниже T_c .

ГЛАВА 9

ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В предыдущих главах в основном использовались представления классической механики, поскольку речь шла исключительно о расположении атомов в кристаллической решетке. Квантовые представления оказались необходимы лишь в том случае, когда обсуждались эффекты, связанные с колебаниями атомов кристаллической решетки. Атомы, если их рассматривать как несжимаемые шары, достаточно велики, так что макроскопическая механика Ньютона вполне характеризует их поведение. Однако внутренняя структура атомов не может быть рассмотрена в рамках классической теории. В частности, электроны настолько малы по размерам и массе, что обычная макроскопическая физика неприменима для описания их поведения. В этом случае на помощь приходит аппарат квантовой механики, который позволяет сформулировать задачу о взаимодействии всех частиц, составляющих твердое тело. Вместе с тем точное описание такого взаимодействия представляет собой практически неразрешимую задачу. Дело в том, что каждая частица (электроны и ядра атомов), входящая в состав кристалла объемом 1 см^3 , взаимодействует с 10^{23} – 10^{24} частиц, причем все они находятся в непрерывном и очень сложном движении. Сложность задачи привела к созданию моделей, позволяющих, благодаря ряду упрощений, прийти к построению теории твердого тела в ее современном виде.

При описании ряда свойств твердых тел (электрические, магнитные, оптические) необходимо, прежде всего, знать состояние валентных электронов. Данное обстоятельство упрощает задачу, однако не позволяет решить ее точно.

Рассмотрим модель металла, внешняя электронная оболочка атомов в котором заполнена лишь частично. При сближении атомов электроны получают возможность достаточно свободно мигрировать в пространстве и образуют так называемый электронный газ. В первом приближении такие электроны можно считать свободными, не чувствующими влияния кулоновского поля ионов, а кристалл рассматривать как совокупность периодически расположенных ионов, «плавающих» в однородном электронном газе. Такая модель носит название *модели свободных электронов* [27, 79].

Однако такая модель в большинстве случаев не позволяет объяснить различия между диэлектриками, полупроводниками и проводниками. Для выяснения природы этого различия необходимо учесть тот факт, что электроны движутся в периодическом поле ионов, находящихся в узлах решетки. Периодическое по-

ле ионов кристалла обуславливает неоднородность распределения электронного газа в пространстве.

9.1. Одноэлектронное приближение. Теорема Блоха

Решение задачи движения свободных электронов в кристалле, вообще говоря, сложно, т. к. и количество электронов, и количество ионов очень велико. Приближенное решение может быть сведено к задаче движения одного (любого) электрона в поле периодически расположенных в кристалле ионов. Такой подход носит название *одноэлектронного приближения*. В этом приближении вводится ряд упрощающих условий:

1. Большая разница масс атомных ядер и электронов приводит к очень большой разнице в скоростях движения. Поэтому при описании движения электрона можно не учитывать движение ядер, а рассматривать движение электрона в поле неподвижных ядер. Это условие получило название *адиабатического приближения*.
2. Медленное движение ядер можно рассматривать не в поле, создаваемом мгновенным расположением электронов, а в поле, создаваемом средним пространственным распределением зарядов электронов.
3. Взаимодействие каждого электрона с остальными, зависящее от мгновенного расположения всех электронов, рассматривается как взаимодействие электрона с самосогласованным полем, создаваемым средним пространственным распределением зарядов электронов.

В результате введения перечисленных упрощений уравнение Шредингера оказывается разрешимым и дает возможность определить значения энергии электрона в кристалле [54, 57, 67, 68]. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

При обсуждении понятия атомных орбиталей в гл. 2 было приведено уравнение Шредингера (2.30), описывающее стационарное (не зависящее от времени) состояние квантовых частиц. Оператор Гамильтона \hat{H} (гамильтониан), стоящий в левой части уравнения, можно представить в виде суммы $\hat{H} = \hat{K} + U$, где \hat{K} — оператор кинетической энергии частицы, имеющий вид $\hat{p}^2/(2m)$ (\hat{p} — оператор импульса, m — масса частицы), а U — ее потенциальная энергия. В общем случае потенциальная энергия частиц, составляющих твердое тело, складывается из энергий парного взаимодействия электронов с электронами, ядер с ядрами и электронов с ядрами. Такой подход делает задачу выяснения характера движения электронов в кристаллической решетке практически неразрешимой, поскольку уравнение Шредингера становится весьма сложным и решить его в аналитическом виде не удается. Однако упомянутое выше одноэлектронное приближение упрощает задачу.

Рассмотрим взаимодействие электрона с периодическим полем кристалла в одномерном случае [59]. Пусть $U(x)$ — потенциальная энергия электрона в одномерной периодически расположенной цепочке атомов, расстояние между которыми равно a . Трансляционная симметрия кристалла позволяет записать равенство

$$U(x) = U(x + a). \quad (9.1)$$

Поскольку электрон движется в поле с потенциалом $U(x)$, то гамильтониан в уравнении Шредингера, описывающий поведение электрона в кристалле, в одномерном виде можно записать как

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + U(x), \quad (9.2)$$

а само уравнение Шредингера в виде:

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + U(x) \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (9.3)$$

Так как $U(x)$ — периодическая функция, то она может быть разложена в ряд Фурье:

$$U(x) = \sum_g U_g \exp(igx), \quad (9.4)$$

где $g = 2\pi n/a$, n — целые числа.

Заметим, что вид функции $U(x)$ может быть достаточно сложен. Если внутри отрезка, равного периоду кристаллической решетки, находится лишь один ион, то функция потенциальной энергии имеет колоколообразный вид, если решетка более сложная, то $U(x)$ может представлять собой сумму функций такого типа.

Из свойств интегралов Фурье следует, что Фурье-компоненты таких функций убывают с ростом параметра g . Кроме этого, будем считать, что среднее значение потенциальной энергии по всей решетке U_0 равно нулю. Подставляя уравнение (9.4) в (9.3), получим

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \sum_g U_g \exp(igx) \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (9.5)$$

Записывая оператор импульса в явном виде, уравнение (9.5) можно представить в виде

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_g U_g \exp(igx) \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (9.6)$$

Определим вид волновой функции $\psi(x)$. Введем периодические граничные условия:

$$\psi(x) = \psi(x + L), \quad (9.7)$$

где $L = Na$, N — число атомов в решетке, расположенных вдоль направления x .

Найдем решение уравнения (9.5) с учетом условия (9.7). Примем во внимание, что при $U(x) \rightarrow 0$ решение уравнения (9.6) должно представлять собой решение для свободных электронов. В этом случае удобно представить искомую волновую функцию $\psi(x)$ в виде суперпозиции плоских волн типа $\exp(ikx)$. Подставляя такую функцию в уравнение (9.7), можно убедиться в том, что для выполнения граничных условий необходимо, чтобы удовлетворялось условие $\exp(ikL) = 1$, откуда следует:

$$k = \frac{2\pi n}{L}, \quad (9.8)$$

где n — любое целое число.

Взаимодействие электрона с полем кристалла может привести к тому, что коэффициенты перед функциями $\exp(ikx)$ могут перестать быть постоянными: они будут зависеть от волнового числа k . Но по определению они не должны зависеть от координаты x . Это условие эквивалентно равенству

$$\psi(x) = \sum_k C(k) \exp(ikx), \tag{9.9}$$

где $C(k)$ — коэффициенты, зависящие только от k .

Найдем теперь слагаемые в уравнении (9.6) после подстановки в них выражения (9.9):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = k^2 \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k C(k) \exp(ikx); \tag{9.10}$$

$$\sum_g U_g \exp(igx) \psi(x) = \sum_g \sum_k U_g C(k) \exp[i(g+k)x]. \tag{9.11}$$

Тогда с учетом соотношений (9.10) и (9.11) уравнение (9.6) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \sum_k k^2 \frac{\hbar^2}{2m} C(k) \exp(ikx) + \sum_g \sum_k U_g C(k) \exp[i(g+k)x] = \\ = E \sum_k C(k) \exp(ikx). \end{aligned} \tag{9.12}$$

Это уравнение можно упростить, используя свойство ортонормированности Фурье-компонент с различными волновыми числами k и k' :

$$\frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \exp(-ik'x) \exp(ikx) dx = \frac{2i \sin(k-k')L/2}{L(k-k')}. \tag{9.13}$$

С учетом того, что $k = (2\pi/L)n$ и $k' = (2\pi/L)n'$, получим

$$\frac{L}{2}(k-k') = \frac{2\pi L}{2L}(n-n') = \pi(n-n'). \tag{9.14}$$

Отсюда следует, что

$$\frac{2 \sin(k-k')L}{2L(k-k')} = \begin{cases} 1 & \text{при } k = k', \\ 0 & \text{при } k \neq k'. \end{cases} \tag{9.15}$$

Чтобы использовать указанное свойство для упрощения уравнения (9.12), умножим последнее на $\exp(-ik'x)$ и проинтегрируем по x от $-L/2$ до $L/2$. Получим в зависимости от вида экспоненты с учетом $k = k'$ либо $g+k = k'$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-L/2}^{L/2} \exp(-ik'x) \sum_k \exp(ikx) k^2 C(k) dx = \frac{\hbar^2}{2m} k'^2 C(k'), \tag{9.16}$$

$$\int_{-L/2}^{L/2} \exp(-ik'x) \sum_g \sum_k U_g C(k) \exp[i(g+k)x] dx = \sum_g U_g C(k'-g), \tag{9.17}$$

$$\int_{-L/2}^{L/2} \exp(-ik'x) E \sum_k C(k) \exp(ikx) dx = EC(k'). \quad (9.18)$$

Суммируя, найдем

$$\frac{\hbar^2}{2m} k'^2 C(k') + \sum_g U_g C(k' - k) = EC(k'). \quad (9.19)$$

Все значения волновых чисел k и k' равноправны, поэтому везде можно заменить k' на k . Кроме того, можно использовать замену $\frac{\hbar^2}{2m} k = \lambda_k$. В результате получим систему уравнений относительно коэффициентов $C(k)$:

$$(\lambda_k - E) C(k) + \sum_g U_g C(k - g) = 0. \quad (9.20)$$

Система уравнений (9.20) является одной из форм уравнения Шредингера, однако, в отличие от исходного, она состоит не из дифференциальных, а из алгебраических уравнений, что значительно упрощает процедуру решения. Наиболее важной особенностью системы уравнений (9.20) является то, что она связывает коэффициенты $C(k)$ и $C(k - g)$. В силу этого соотношения коэффициенты $C(k)$ в волновой функции (9.9) не могут выступать самостоятельно, а входят вместе с совокупностью коэффициентов $C(k')$, аргументы которых различаются на $g = 2\pi n/a$. При этом коэффициенты $C(k)$ распадаются на группы коэффициентов $C(k)$, $C(k \pm g)$, $C(k \pm 2g)$, ... с различными исходными значениями k . Тогда волновая функция $\psi(k)$ будет состоять из совокупности волновых функций, в каждую из которых входят волновые функции вида $C(k \pm mg) \exp[i(k \pm mg)x]$. Очевидно, если выбрать исходные значения волнового вектора k так, чтобы они принимали все возможные значения между ближайшими g , то и суммарный набор k будет включать все возможные значения.

Итак, мы получили, что волновая функция $\psi(k)$ будет состоять из волновых функций $\psi_k(x)$, имеющих вид

$$\psi_k(x) = \sum_g C(k - g) \exp[i(k - g)x], \quad (9.21)$$

причем для определения всех волновых функций электронов требуется найти $C(k)$ со значениями волновых чисел, выбранных в интервале $-g/2 \leq k \leq g/2$.

Проанализируем свойства волновой функции. Для этого преобразуем (9.21):

$$\psi_k(x) = \left[\sum_g C(k - g) \exp(-igx) \right] \exp(ikx). \quad (9.22)$$

Выражение в квадратных скобках (9.22) представляет собой ряд Фурье, следовательно, оно описывает периодическую функцию

$$U_k(x) = \sum_g C(k - g) \exp(-igx), \quad (9.23)$$

период которой равен a . Это означает, что волновая функция $\psi_k(x)$ равна произведению фазового множителя $\exp(ikx)$, который характеризует поведение свободных частиц на оси x , на периодическую функцию $U_k(x)$ с периодом, равным

периодичности потенциала. Этот результат представляет знаменитую *теорему Блоха*, которая в трехмерном случае гласит: собственные функции волнового уравнения с периодическим потенциалом имеют вид произведения плоской волны $\exp(i \vec{k} \vec{r})$ на функцию $U_k(\vec{r})$, периодическую в решетке кристалла:

$$\psi_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r}) \exp(i \vec{k} \vec{r}). \tag{9.24}$$

Функцию (9.24) часто называют блоховской волновой функцией.

Таким образом, в периодическом поле кристалла на амплитуду волновой функции электрона накладывается дополнительное условие: она не остается постоянной, а периодически изменяется или, иначе говоря, модулирована с периодом, равным периоду решетки a .

9.2. Изменение состояния электронов при сближении атомов

Изолированный атом является потенциальной ямой, в которой электрон может занимать одно из ряда дискретных энергетических состояний. Плотность вероятности нахождения электронов на данном расстоянии от ядра $\rho(r)$ в случае изолированных атомов натрия показана на рис. 9.1.

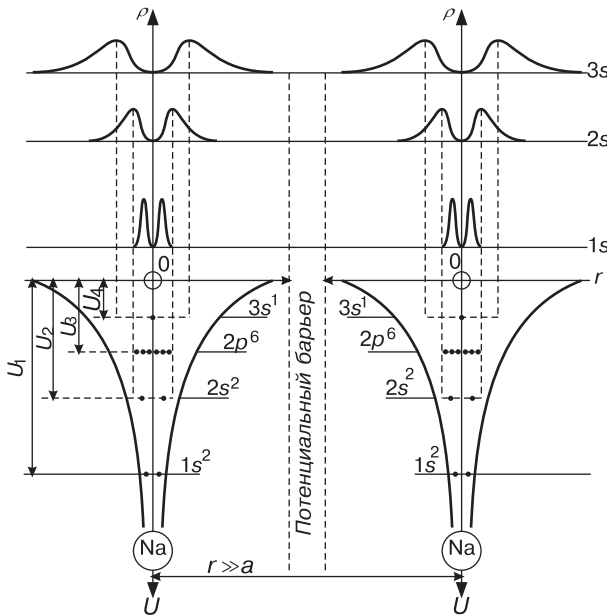
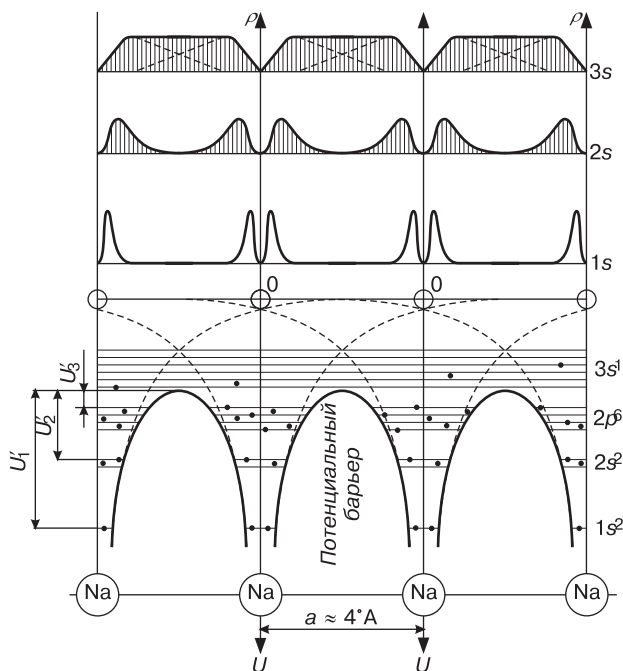


Рис. 9.1. Распределение плотности вероятности $\rho(r)$ нахождения электронов в изолированных атомах в зависимости от расстояния от ядра атома натрия [74]

Если атомы находятся на расстоянии $r \gg a$ (a — период кристаллической решетки), взаимодействие между ними еще не проявляется. Потенциальный барьер в этом случае препятствует свободному переходу электронов от одного атома к другому.

Если сблизить атомы на расстояние $r = a$ ($a \approx 10^{-10}$ м), то за счет возникающего между ними взаимодействия уменьшается высота потенциального барьера (рис. 9.2).

Рис. 9.2. Распределение плотности вероятности обнаружения электронов в зависимости от расстояния от ядер атомов натрия при их сближении [74]



Уменьшение высоты потенциального барьера объясняется притяжением электронов одного атома ядрами соседних. Поскольку в кристалле расположение атомов строго периодически в трех направлениях, то энергетическую схему можно представить в виде периодически расположенных потенциальных ям, разделенных барьерами.

9.2.1. Энергетические зоны

Уменьшение высоты потенциальных барьеров при сближении атомов (рис. 9.2) приводит к тому, что валентные электроны в металле не локализованы в конкретном атоме, а переходят от одного атома к другому. Может показаться, что такие переходы приводят к нарушению принципа Паули и в любой момент в атоме может оказаться несколько электронов с одинаковой энергией. Однако при образовании кристалла происходит не только уменьшение высоты потенциального барьера, но и качественное изменение энергетических уровней электронов в атомах. Воспользуемся соотношением неопределенности для энергии $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$, где Δt — время нахождения электрона в энергетическом состоянии, характеризующемся интервалом энергии от E до $E + \Delta E$. Величина ΔE определяет ширину энергетического уровня, если известно время пребывания на нем электрона. В изолированном атоме время Δt сколь угодно велико, поэтому ΔE исчезающе мало.

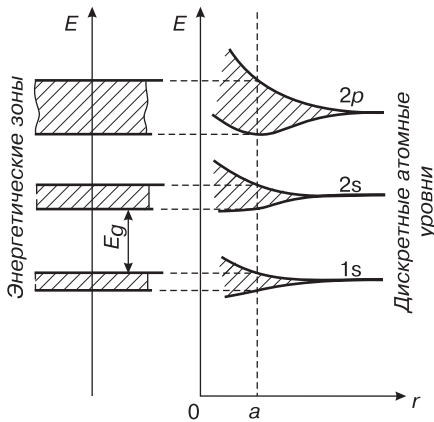


Рис. 9.3. Расщепление энергетических уровней на зоны

непрерывный ряд значений энергии электронов, а система дискретных уровней энергии.

Если обобществленные электроны достаточно сильно связаны с атомом, то их потенциальную энергию можно представить как $U = U_a + \delta U$, где U_a — потенциальная энергия электрона в изолированном атоме, а δU — поправочный член, учитывающий влияние соседних атомов.

По мере сближения изолированных атомов и образования из них решетки каждый атом попадает во все возрастающее поле своих соседей. Каждый из уровней атома расщепляется на N подуровней, где N — количество атомов в кристалле. При ширине уровня 1 эВ и количестве атомов в 1 см^3 , равном 10^{23} , расстояния между подуровнями чрезвычайно малы, и такую область можно рассматривать как *энергетическую зону* с квазинепрерывным спектром энергетических состояний. Следовательно, моноэнергетический уровень расщепляется в энергетическую зону, получившую название зоны разрешенных энергий. Зоны разрешенных энергий отделены друг от друга *зонами запрещенных энергий*.

Выясним физический смысл существования запрещенных зон. Рассмотрим одномерную решетку (линейную цепочку одинаковых атомов) с периодом a . В этом случае распределение электронов по энергиям можно изобразить в виде приведенной зонной диаграммы (рис. 9.5). Это распределение характеризуется разрывом при значениях волнового числа $k = \pm\pi/a$, что и создает область запрещенных энергий. В одномерном случае формула Вульфа–Брэггов $2d \sin \theta = n\lambda$ принимает вид:

$$k = \frac{n\pi}{a}.$$

Первые отражения возникают при условии, что $k = \pm\pi/a$, и первая зона запрещенных энергий (энергетическая щель) оказывается соответствующей именно этим значениям волнового числа. Последующие энергетические щели возникают при следующих положительных и отрицательных значениях k . Отражение при $k = \pm\pi/a$ возникает вследствие того, что волны, отраженные от соседних

В кристалле скорость движения электронов $v \approx 10^5 \text{ м/с}$, поэтому около данного узла решетки он находится в течение приблизительно 10^{-15} с . Приняв это значение за Δt , получим значение ширины энергетического уровня $\Delta E \approx 1 \text{ эВ}$. Такой результат свидетельствует о том, что при образовании кристалла энергетический уровень электрона расщепляется в *энергетическую зону* (рис. 9.3). Эффект расщепления энергетических уровней на зоны для металлического натрия и элементов IV группы таблицы Менделеева (алмаз, кремний и германий) показан на рис. 9.4.

Следовательно, при образовании кристалла возникает система энергетических зон. Однако энергетическая зона — это не

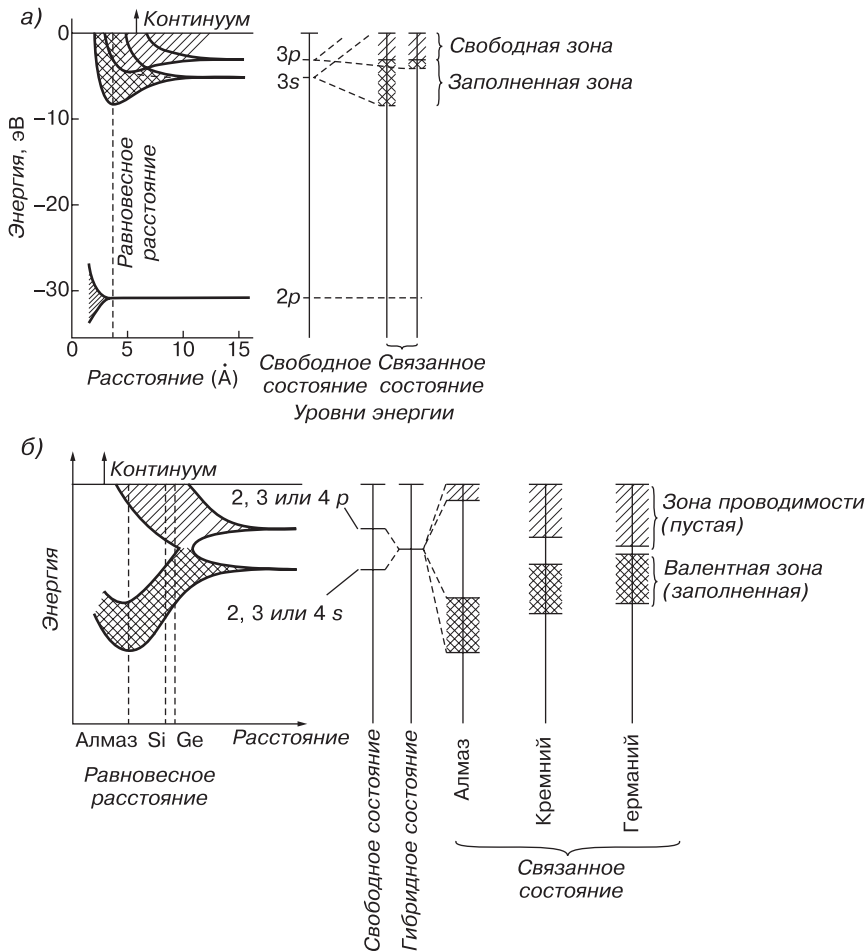


Рис. 9.4. Образование энергетических зон: а) — в металлическом натрии; б) — в элементах IV группы элементов: алмаз, кремний и германий [89]

атомов в цепочке, усиливаются в результате интерференции, причем разность фаз при данном значении волнового числа k будет составлять $\pm 2\pi$. Область пространства волновых векторов (k -пространство) между значениями $-\pi/a$ и π/a в этом примере носит название первой зоны Бриллюэна. Внутри зоны Бриллюэна энергия квазинепрерывна, а на границах она имеет разрыв.

Как было показано в § 9.1, на амплитуду волновой функции свободного электрона в периодическом поле ионных остовов кристаллической решетки накладывается дополнительное условие: она не остается постоянной, а периодически изменяется или, иначе говоря, модулирована с периодом решетки. Волновая функция электрона в этом случае имеет вид блоховской функции (9.24).

Исходя из зонного характера энергии электрона, можно утверждать, что внутри каждой разрешенной энергетической зоны энергия электрона E является периодической функцией от волнового вектора \vec{k} (рис. 9.5).

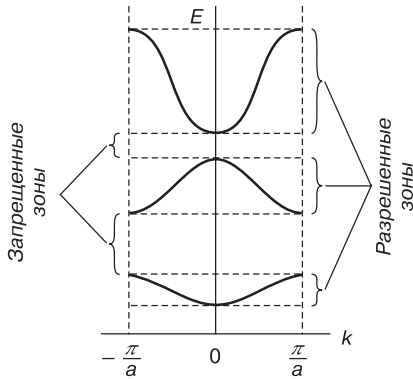


Рис. 9.5. Зависимость энергии электрона от волнового вектора для одномерной монокристаллической цепочки

Конкретный вид зависимости $E(k)$ определяется как симметрией кристалла, так и типом атомов, его образующих. Анизотропия кристалла обуславливает зависимость $E(k)$ от кристаллографического направления. На рис. 9.6 представлена трехмерная картина изменения энергетических уровней в периодическом поле двумерной гексагональной кристаллической решетки и дисперсия энергии электрона вдоль направлений наибольшей симметрии этой решетки. Из рис. 9.6, б видно, что энергетические уровни свободного электрона претерпевают значительные изменения при наложении периодического потенциала. Более подробно анализ этих зависимостей проведен в § 9.4.

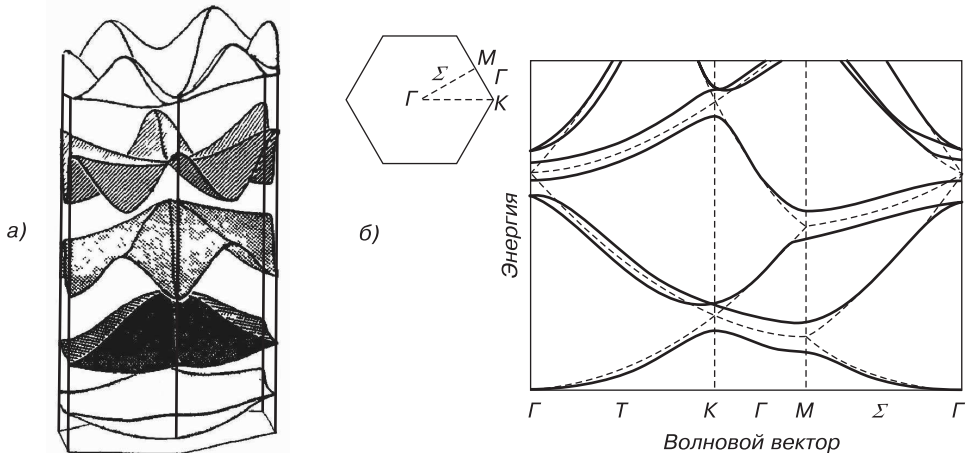


Рис. 9.6. Зависимости энергии электрона от волнового вектора: а) — изменение энергетических уровней свободного электрона, находящегося в поле ненулевого периодического потенциала в случае двумерной гексагональной решетки; б) — дисперсия энергии вдоль направлений наибольшей симметрии гексагональной решетки (пунктир показывает уровни свободного электрона) [89]

9.3. Приближение почти свободных электронов. Модель Кронига–Пенни

В модели почти свободных электронов, которую предложили Крониг и Пенни, рассматривается движение электрона в линейной цепочке прямоугольных потенциальных ям. Ширина ям равна a , и они отделены друг от друга потенциальными барьерами толщиной b и высотой U_0 . Длина цепочки равна L , а период цепочки равен $c = a + b$ (рис. 9.7).

Пусть E — энергия электрона. Состояние электрона описывается уравнением Шредингера:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0. \quad (9.25)$$

Решение этого уравнения разбивается на две части:

1. Для области I, где потенциальная энергия $U = 0$, волновая функция, являющаяся решением уравнения (9.25), может быть представлена в виде

$$\psi_1(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}. \quad (9.26)$$

Первое слагаемое в уравнении (9.26) соответствует прямой волне, а второе — волне, отраженной от потенциального барьера.

2. Для области II, где $U = U_0$, волновую функцию можно записать в виде

$$\psi_2(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}. \quad (9.27)$$

В уравнениях (9.26) и (9.27) коэффициенты $\alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $\beta = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}$, величины A, B, C, D — некоторые константы.

Подставим вместо ψ_1 и ψ_2 одномерную функцию Блоха $\psi(x) = U(x) \exp(ikx)$ и найдем вид периодической функции $U(x)$ в областях I и II:

$$U_1(x) = Ae^{(\alpha - ik)x} + Be^{-(\alpha + ik)x}, \quad U_2(x) = Ce^{(\beta - ik)x} + De^{-(\beta + ik)x}. \quad (9.28)$$

Для того чтобы определить коэффициенты A, B, C, D , используем тот факт, что функция $U(x)$ и ее первая производная непрерывны в местах скачка потенциала. Например, в точке $x = 0$

$$U_1(0) = U_2(0), \quad \left(\frac{\partial U_1}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial x} \right)_{x=0}.$$

Кроме того, функции $U(x)$ обладают свойством периодичности с периодом $c = a + b$:

$$U_1(a) = U_2(-b), \quad \left(\frac{\partial U_1}{\partial x} \right)_{x=a} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial x} \right)_{x=-b}.$$

Подставляя эти условия в систему уравнений (9.28) для потенциалов $U_1(x)$ и $U_2(x)$, получим четыре уравнения. Известно, что такая система уравнений будет иметь ненулевые решения при условии, что определитель, составленный из коэффициентов при A, B, C, D , будет равен нулю. Это требование приводит к уравнению

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \operatorname{sh}(\beta b) \sin(\alpha a) + \operatorname{ch}(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos k(a + b). \quad (9.29)$$

Рассмотрим предельный случай, устремив ширину барьера b к нулю и увеличив высоту барьера, устремив ее к бесконечности ($U_0 \rightarrow \infty$). При этом потребуем, чтобы произведение $b \cdot U_0$ оставалось постоянным. Обозначим $b \cdot U_0 = \frac{\hbar^2}{ma} P$, тогда $P = \frac{ma}{\hbar^2 b U_0}$, где P — величина, характеризующая прозрачность барьера.

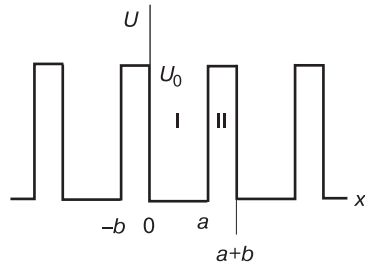


Рис. 9.7. Зависимость потенциальной энергии электрона от межатомного расстояния в модели Кронига–Пенни

Для этого предельного случая уравнение (9.29) примет вид

$$\frac{P \sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka). \quad (9.30)$$

Уравнение (9.30) выражает зависимость энергии электрона, которая входит в коэффициент α , от волнового числа k для барьеров различной прозрачности P . Поскольку $\cos(ka)$ не может быть больше ± 1 ($-1 \leq \cos(ka) \leq 1$), то и левая часть уравнения (9.30) лежит в этих же пределах. Эти значения определяют области разрешенных энергий электрона — энергетические зоны (рис. 9.8). Они отделены друг от друга полосами запрещенных энергий — запрещенными зонами. С увеличением энергии электрона ширина разрешенных зон увеличивается, а запрещенных — уменьшается. Ширина зон зависит также от параметра прозрачности барьера P . При $P \rightarrow \infty$ разрешенные зоны сужаются, превращаясь в дискретные уровни, соответствующие $\alpha a = \pi n$, где $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Тем самым мы приходим к случаю электрона в изолированном атоме. При стремлении прозрачности барьера к нулю $P \rightarrow 0$, наоборот, исчезают запрещенные зоны и электрон становится свободным. Покажем зависимость энергии электрона E от модуля волнового вектора k (рис. 9.9).

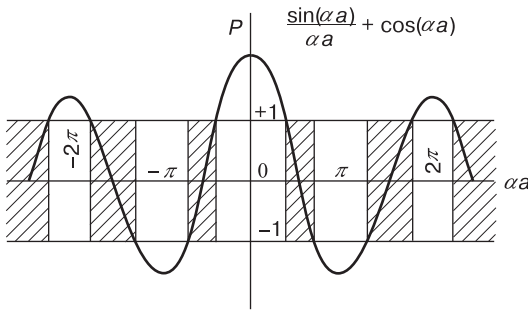


Рис. 9.8. Зависимость левой части уравнения (9.30) от αa . Интервалы допустимых значений заштрихованы [74]

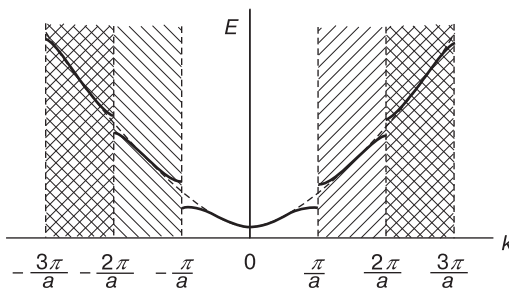


Рис. 9.9. Энергетические зоны линейной цепочки атомов в расширенной зонной схеме [74]

Внутри каждой зоны энергия электрона растет с ростом значения модуля волнового вектора. При значениях $k = n\pi/a$, где $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, энергия терпит разрыв (рис. 9.10), приводящий к образованию запрещенных зон.

Области значений k , в пределах которых энергия электрона изменяется квазинепрерывно, а на границах терпит разрыв, называют *зонами Бриллюэна*. Для

случая трехмерной решетки, где $a \neq b \neq c$, запрещенные зоны различных направлений в кристалле накладываются друг на друга, образуя абсолютно запрещенную зону для кристалла в целом. Возможен случай, когда разрешенные зоны одного направления накладываются на запрещенные зоны другого, тогда образуется разрешенная зона энергий без разрыва. Энергетический интервал между зонами разрешенных энергий в реальных твердых телах является важной физической характеристикой, определяющей целый ряд свойств материала. Этот интервал называется шириной запрещенной зоны, и его принято обозначать E_g .

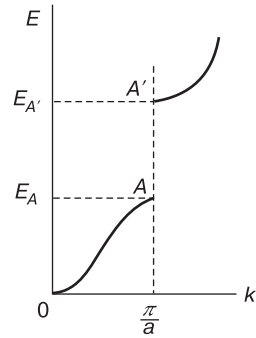


Рис. 9.10. Разрыв энергии электрона при $k = \pi/a$

9.4. Структура энергетических зон

Как уже было сказано выше, зоны разрешенных энергий имеют несплошную структуру. Каждая из них состоит из дискретного набора очень близко расположенных уровней, представляющих собой энергетический спектр электрона, движущегося в периодическом поле кристаллической решетки. Стационарные состояния такого электрона описываются функцией Блоха (9.24) и энергетическим спектром (или законом дисперсии) $E_n(\vec{k})$, где \vec{k} — волновой вектор, а n — номер энергетической зоны. Периодичность потенциала в кристалле обуславливает периодичность энергии $E_n(\vec{k})$ в \vec{k} -пространстве ($E_n(\vec{k} + \vec{H}) = E_n(\vec{k})$), где \vec{H} — вектор обратной решетки.

На рис. 9.11 показан вид зоны Бриллюэна для гранецентрированного кубического кристалла (рис. 9.11, б), а рис. 9.11, а иллюстрирует положение границ энергетических зон для такого кристалла с указанием направлений и характерных точек внутри зоны Бриллюэна.

Здесь символом Γ обозначен центр зоны Бриллюэна, а символами Δ , Λ , L , Σ , K , W — симметричные точки в зоне Бриллюэна для гранецентрированного кубического кристалла. Положение этих точек определяется с использованием методов теории групп [5]. Направления Δ , Λ , Σ для ГЦК-ячейки будут соответственно $[100]$, $[111]$, $[110]$.

Методы расчета зонной структуры

Расчет зонной структуры для реальных твердых тел проводится с использованием аппарата квантовой механики и теории групп. Наибольшее распространение получили методы с использованием приближения слабой связи. В этом методе в качестве нулевого приближения используются волновые функции свободного электрона, а потенциал взаимодействия атомных остовов рассматривается как возмущение. Поскольку точное значение потенциала определить трудно, используют модельные значения псевдопотенциала с учетом экранировок. В других методах, получивших название «приближение сильной связи», в качестве нулевого приближения используют волновые функции изолированных атомов. При этом

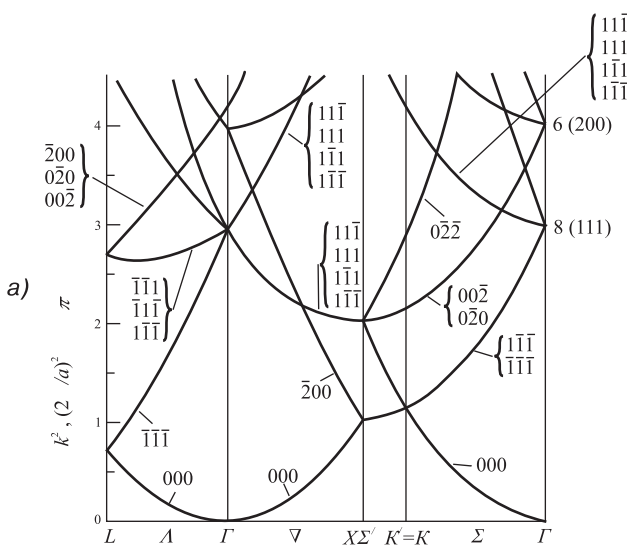
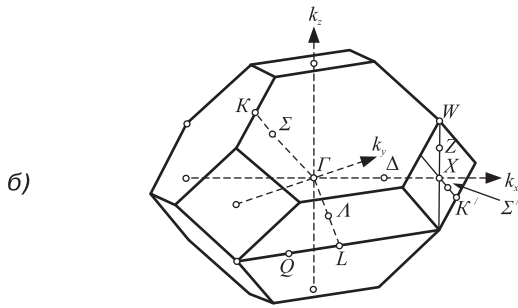


Рис. 9.11. Зонная структура в одноэлектронном приближении для гранцентрированного кубического кристалла [89]



интегралы перекрытий волновых функций не рассчитываются, а подбираются так, чтобы расчетный энергетический спектр совпадал с экспериментальным в выделенных точках зоны Бриллюэна.

Зависимость энергии от волнового вектора в реальных материалах определяется как типом кристаллической структуры, так и сортом атомов, образующих то или иное соединение. На рис. 9.12 в качестве примера приведена рассчитанная зонная структура полупроводниковых соединений группы A_2B_6 (селенида цинка ZnSe), группы A_3B_5 (арсенида галлия GaAs) и элементов четвертой группы — кремния Si и германия Ge.

Для дальнейших рассуждений введем два новых понятия — валентной зоны и зоны проводимости. Валентной зоной в полупроводниках называют последнюю полностью заполненную электронами зону разрешенных энергий, а зоной проводимости — следующую за ней полностью пустую зону разрешенных энергий. Для германия и кремния элементарная ячейка является ГЦК и описывается структурным типом алмаза. Как следует из рис. 9.12, в, г, в этом случае вершина валентной зоны находится в центре зоны Бриллюэна, а дно зоны проводимости

находится в других областях зоны Бриллюэна. Для такого типа кристаллических структур в генерационно-рекомбинационных процессах будут превалировать не прямые переходы и указанные полупроводники будут оптически неактивны.

В арсениде галлия элементарная ячейка описывается структурным типом цинковой обманки. Как следует из рис. 9.12, *a*, в этом случае вершина валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в центре зоны Бриллюэна. Для такого типа кристаллических структур в генерационно-рекомбинационных процессах будут превалировать прямые переходы, и арсенид галлия будет оптически активным материалом.

В подпараграфе 9.2.1 обсуждалось возникновение энергетических зон в твердых телах при сближении атомов, их образующих. Внешние возмущения за счет силового поля взаимодействующих атомов снимают вырождение, и n -кратно вырожденные уровни расщепляются в зоны разрешенных энергий. Энергетические параметры зон определяются характеристиками потенциала взаимодействия атомов.

В реальных твердых телах межатомные расстояния зависят от температуры и давления. Изменение этих параметров меняет перекрытие волновых функций и потенциалы взаимодействия, а следовательно, и энергетические параметры зонной структуры. Наиболее простым и доступным для наблюдения параметром зонной структуры является ширина запрещенной зоны E_g . Этому значению соответствует энергетический зазор между минимумом в зависимости $E(k)$ для зоны проводимости и максимумом в зависимости $E(k)$ для валентной зоны. Отметим, что минимумы и максимумы зависимости $E(k)$ для различных полупроводников могут находиться как при $k = 0$, так и при $k \neq 0$. Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от температуры T и давления p описывается эмпирическим соотношением

$$E_g(T, p) = E_g(T_0, p_0) + \beta \Delta T + \alpha \Delta p. \quad (9.31)$$

Параметры α и β в уравнении (9.31) являются характерными для каждого полупроводника и определяют изменение ширины запрещенной зоны от температуры и давления. В табл. 9.1 [89] приведены значения параметров α и β , определяющих изменение ширины запрещенной зоны E_g от температуры T и давления p .

Характерные значения ширины запрещенной зоны E_g при абсолютном нуле и комнатной температуре для различных полупроводников приведены в табл. 9.2 [89, 103]. Как видно из данных этой таблицы, с ростом температуры от $T = 0$ К до комнатной $T = 300$ К для большинства полупроводников происходит уменьшение ширины запрещенной зоны. Для отдельных узкозонных полупроводников (например селенида свинца PbSe) ширина запрещенной зоны с ростом температуры возрастает.

На основе зонной теории легко классифицировать вещества на металлы, полупроводники и диэлектрики:

1. К группе металлов относятся тела, у которых над целиком заполненными зонами располагается зона, лишь частично заполненная (рис. 9.13, *a*). Частично заполненная зона возникает, когда атомный уровень, из которого она образуется, заполнен не полностью (например у щелочных металлов).

Таблица 9.1. Значения параметров α и β , определяющих ширину запрещенной зоны E_g некоторых чистых полупроводников и полупроводниковых соединений при различных температурах T

Вещество	β (эВ/К)	T (К)	α (эВ/бар)	T (К)
C(d)	$5 \cdot 10^{-5}$	135 ÷ 300	$2 \cdot 10^{-7}$	80
Si	$2,8 \cdot 10^{-4}$	200	$-1,41 \cdot 10^{-6}$	300
Ge	$3,7 \cdot 10^{-4}$	200 ÷ 400	$3 \cdot 10^{-6}$	80
SiC	$5,8 \cdot 10^{-4}$	295 ÷ 700		
AlAs	$4 \cdot 10^{-4}$	300		
AlSb	$3,5 \cdot 10^{-4}$	300	$-1,6 \cdot 10^{-6}$	300
GaN	$4,8 \cdot 10^{-4}$	140 ÷ 350	$4,2 \cdot 10^{-6}$	77 ÷ 296
GaP	$5,2 \cdot 10^{-4}$	300	$-1,4 \cdot 10^{-6}$	300
GaAs	$3,9 \cdot 10^{-4}$	80 ÷ 300	$12 \cdot 10^{-6}$	300
GaSb	$3,7 \cdot 10^{-4}$	77 ÷ 296	$14,5 \cdot 10^{-6}$	2 ÷ 300
InP	$2,9 \cdot 10^{-4}$	6 ÷ 300	$4,6 \cdot 10^{-6}$	300
InAs	$3,5 \cdot 10^{-4}$	77 ÷ 497	$9,8 \cdot 10^{-6}$	300
InSb	$2,8 \cdot 10^{-4}$	77 ÷ 415	$15,5 \cdot 10^{-6}$	200 ÷ 575

Таблица 9.2. Ширина запрещенной зоны при абсолютном нуле и комнатной температуре для различных полупроводников: i — в полупроводниках с непрямыми переходами, d — в полупроводниках с прямыми переходами

Вещество	E_g (эВ) 0 К	E_g (эВ) 300 К	Вид перехода	Вещество	E_g (эВ) 0 К	E_g (эВ) 300 К	Вид перехода
Алмаз	5,48	5,47	i	PbS	0,286	0,41	d
Si	1,16	1,12	i	PbSe	0,145	0,27	d
Ge	0,741	0,66	i	PbTe	0,187	0,31	d
α -Sn	0,0	0,08	d	CdS	2,58	2,42	d
InP	1,42	1,35	d	CdSe	1,85	1,70	d
InAs	0,42	0,36	d	CdTe	1,61	1,56	d
InSb	0,24	0,17	d	ZnO	2,436	3,2	d
GaP	2,35	2,26	i	ZnS	3,85	3,68	d
GaAs	1,522	1,42	d	ZnSe	2,82	2,68	d
GaSb	0,81	0,72	d	ZnTe	2,39	2,25	d
GaN	3,50	3,44	d	ZnSb	0,56	0,56	
AlAs	2,228	2,15	i	SnTe	0,3	0,18	d
AlP	2,5	2,45	i	AgCl	3,25	3,2	i
AlSb	1,7	1,6	i	AgI	3,02	2,8	
SiC	2,417	2,2	i	Cu ₂ O	2,172		d
Te	0,33		d	TiO ₂	3,03		d
CaO	1,09		i	HgTe	-0,3		d

ным интервалом (алмаз и со структурой алмаза) (рис. 9.13, в). Если валентная зона заполнена полностью и отделена от близлежащей широкой энергетической щелью, то внешнее поле не в состоянии изменить энергию электронов. Следовательно, в диэлектриках электрический ток не протекает.

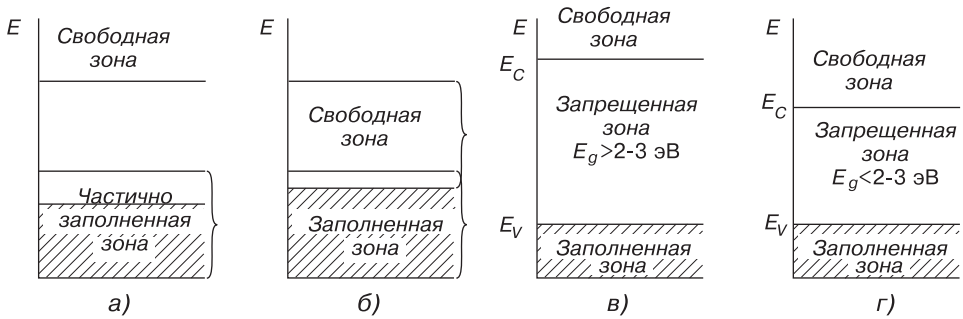


Рис. 9.13. Заполнение зон электронами: а), б) — в металлах; в) — в диэлектриках; г) — в полупроводниках (E_V — вершина валентной зоны, E_C — дно зоны проводимости, E_g — ширина запрещенной зоны) [74]

3. К группе полупроводников относятся вещества, имеющие сравнительно узкую запрещенную зону. К ним относятся германий, селен и другие (рис. 9.13, г). В таких твердых телах за счет флуктуаций тепловой энергии возможен переход электронов из полностью заполненной зоны в лежащую над ней зону разрешенных энергий. Полупроводники имеют промежуточное значение проводимости между металлами и диэлектриками.

9.5. Движение электрона в периодическом поле кристалла под действием внешнего поля. Эффективная масса электрона

Вследствие того, что в кристалле на электрон действует периодическое поле решетки, он приобретает некоторые свойства, в корне отличающие его от классической частицы [60, 82].

Пусть на вещество наложено внешнее электрическое поле E , тогда сила, действующая на электрон, $\vec{F} = -e\vec{E}$. Скорость движения электрона равна групповой скорости распространения волн:

$$v_z = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk}, \tag{9.32}$$

т. к. $E = \hbar\omega$.

За время dt внешняя сила F совершает работу по перемещению электрона:

$$dE = v_z dt \cdot F = \frac{F}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} dt. \tag{9.33}$$

Отсюда

$$F = \hbar \cdot \frac{dk}{dt}. \tag{9.34}$$

Продифференцируем выражение (9.32) для групповой скорости v_z по времени и определим ускорение электрона:

$$a = \frac{dv_z}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt}. \tag{9.35}$$

Подставим сюда из формулы (9.34) dk/dt , тогда

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} F. \quad (9.36)$$

Эта формула выражает второй закон Ньютона. Под действием внешней силы F , возникающей при наложении поля, электрон движется в среднем так, как двигался бы под действием этой силы свободный электрон некоторой массы m^* , определяемой соотношением

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E/dk^2}. \quad (9.37)$$

Значение массы m^* носит название *эффективной массы* электрона в решетке.

Для свободного электрона, энергия которого определяется как $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$, эффективная масса m^* принимает значение массы покоя электрона m .

Эффективная масса не является массой в ее обычном понимании. Она не определяет ни гравитационных, ни инерционных свойств электрона. По величине она может быть как больше, так и меньше массы свободного электрона, а по знаку — как положительной, так и отрицательной.

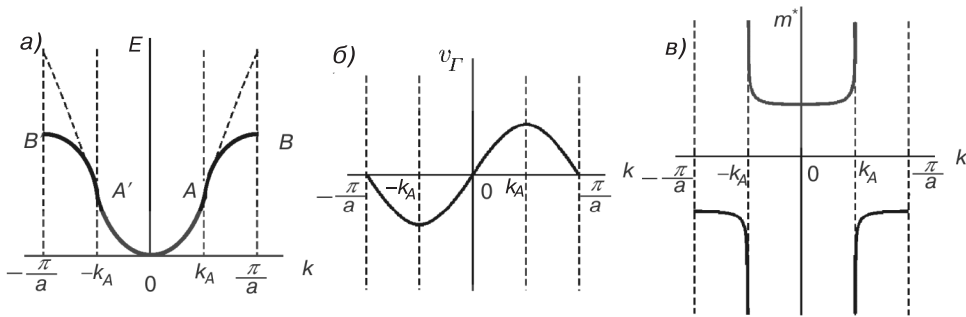


Рис. 9.14. Зависимость от волнового числа: а) — энергии; б) — скорости; в) — эффективной массы электрона (пунктир соответствует зависимости энергии от волнового числа для свободного электрона)

Рассмотрим следующий пример. Пусть в первой зоне Бриллюэна находится один свободный электрон, который в отсутствие внешнего поля располагается на дне зоны. Приложим к кристаллу внешнее поле \vec{E} , под действием которого электрон будет ускоряться, его кинетическая энергия будет расти, что приведет к его переходу на более высокие энергетические уровни зоны.

При небольших значениях волнового числа k , пока кривая $E(k)$ остается параболой (рис. 9.14), $E = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$ и скорость движения электрона $v_e = \frac{\hbar}{2m^*} k$ линейно растет с ростом k , а эффективная масса $m^* = \hbar^2 (d^2 E/dk^2)^{-1}$ остается практически постоянной и равной массе покоя электрона. По мере удаления от нуля кривая $E(k)$ отходит от параболы, нарастание скорости с увеличением k замедляется, а следовательно, увеличивается эффективная масса m^* . В точке A (точка перегиба) первая производная энергии по волновому числу dE/dk максимальна, а вторая производная $d^2 E/dk^2$ обращается в нуль.

Поэтому при значении волнового числа k_A , соответствующего точке перегиба зависимости $E(k)$, скорость движения электрона максимальна, а эффективная

масса m^* обращается в бесконечность. При значениях $k > k_A$ эффективная масса электрона m^* меняет знак и становится отрицательной. Скорость движения электрона при $k > k_A$ уменьшается, хотя направление внешней силы сохраняется. В точке B ($k = \pi/a$ — граница зоны Бриллюэна) электрон испытывает брэгговское отражение и появляется в точке B' . В интервале $B'A'$ он ускоряется в направлении, противоположном действию внешней силы, и его скорость меняется от нуля до максимального значения, а эффективная масса — от массы покоя до $-\infty$. В точке A' знак эффективной массы меняется на положительный, и в интервале $A'O$ электрон ускоряется в направлении действия внешней силы.

Наличие анизотропии кристаллов обуславливает анизотропию динамических свойств электронов при их движении. Вследствие этого эффективная масса является величиной тензорной. Чаще всего анизотропия проявляется в двух направлениях, и поверхности постоянной энергии имеют вид эллипсоидов вращения. В этом случае эффективная масса подразделяется на эффективную массу в продольном направлении m_l^* и эффективную массу в поперечном направлении m_t^* . При отсутствии анизотропии поверхность постоянной энергии имеет вид сферы и эффективная масса является величиной скалярной. В табл. 9.3 [89] приведены экспериментальные значения эффективной массы электронов вблизи дна зоны проводимости для ряда полупроводников.

Таблица 9.3. Эффективная масса электронов вблизи дна зоны проводимости для ряда полупроводников

Вещество	m^*/m	m_t^*/m	m_l^*/m	T (K)
Si		0,1905	0,9163	1,26
Ge		0,08152	1,588	1,4
AlAs		0,19	1,56	
AlSb		0,23	1,64	300
GaN	0,28			300
GaP		0,21	7,25	
GaAs	0,067			296
GaSb	0,04			
InP	0,077			300
InAs	0,027			300
InSb	0,013			300
Cu ₂ O	0,99			

Для дырок валентной зоны анизотропия кристалла в меньшей мере влияет на динамические характеристики, поскольку дырки являются способом описания коллективного движения электронов в неполностью заполненной валентной зоне. Для дырок характерно влияние спин-орбитального расщепления, которое обуславливает появление зоны тяжелых m_h^* и легких m_l^* дырок. В табл. 9.4 [89] приведены характеристические параметры для изоэнергетической поверхности вблизи вершины валентной зоны, описывающие спин-орбитальное взаимодействие, и эффективная масса легких и тяжелых дырок, а также эффективная масса, описывающая динамические свойства с участием обоих типов дырок m_{s^*o} для ряда полупроводников.

Таблица 9.4. Характеристические параметры для изоэнергетической поверхности вблизи вершины валентной зоны и эффективная масса дырок для ряда полупроводников при 300 К

Вещество	A	B	C	m_{lh}^*/m	m_{hh}^*/m	m_{soh}^*/m
Алмаз				0,7	2,18	1,06
Si	-4,29	-0,68	4,87	0,153	0,52	0,234
Ge	-13,38	-8,48	13,15	0,043	0,34	0,084
AlP	-3,47	-0,130	3,96	0,20	0,63	0,29
AlAs	-4,03	-2,09	4,63	0,15	0,76	0,24
AlSb	-4,12	-2,09	4,71	0,14	0,94	0,29
GaAs	-6,98	-4,5	6,2	0,068	0,5	0,133
GaP	-4,20	-1,97	4,60	0,16	0,54	0,24
GaSb	-11,7	-8,19	11,07	0,047	0,3	0,12
InAs	-19,7	-16,8	13,66	0,025	0,41	0,089
InP	-6,28	-4,17	6,24	0,089	0,85	0,17
InSb	-35	-31,4	20,92	0,016	0,39	0,47
Cu ₂ O				0,58		0,69

9.6. Примеси и примесные уровни

Большое влияние на зонную структуру твердых тел оказывают дефекты. Дефекты могут появляться, в частности, при введении в исходную кристаллическую решетку атомов какой-либо примеси (легирование). При этом возникает ситуация, когда в запрещенной зоне могут образовываться дополнительные уровни энергии. Легирование полупроводников различными примесями позволяет создавать материалы с совершенно новыми свойствами, отличающимися от свойств основного полупроводника и примеси.

Примесными уровнями называются энергетические состояния полупроводника, расположенные в запрещенной зоне и обусловленные присутствием в нем примесей и структурных дефектов. В зависимости от того, мало или сравнимо с шириной запрещенной зоны расстояние от примесного уровня до ближайшей разрешенной зоны, различают мелкие и глубокие примесные уровни. По способности примесного атома отдавать электрон в зону проводимости либо принимать его из валентной зоны примесные уровни разделяют на *донорные* и *акцепторные* [13, 42].

Мелкие примесные уровни, соответствующие примесям замещения (замещение атома кристалла примесным атомом), проявляют донорный характер, если валентность примесного атома превышает валентность атомов основного элемента, и акцепторной — при обратном соотношении. Глубокие примесные уровни обычно образуются при замещении атомов основного вещества атомами, отличающимися по валентности более чем на ± 1 . Такие примеси иногда способны образовывать несколько примесных уровней, соответствующих различным зарядовым состояниям, например атомы меди в германии создают три примесных уровня, соответствующих ионам Cu^{1-} , Cu^{2-} и Cu^{3-} . Глубокие примесные уровни, отвечающие разным ионам, могут иметь различный характер (одни могут быть донорными, другие — акцепторными).

В случае примесей внедрения донорный или акцепторный характер примесных уровней не зависит от их валентности, а определяется величиной электроотрицательности (см. гл. 2). Если электроотрицательность у примесных атомов больше, чем у атомов матрицы, то примесный уровень является акцепторным, в обратном случае — донорным. Одна и та же примесь может быть донором при замещении и акцептором при внедрении (например кислород в кремнии) либо наоборот.

Примесные уровни локализованы вблизи дефектов. При очень высоких концентрациях примесей волновые функции, соответствующие примесным уровням, перекрываются, что приводит к «размыванию» примесных уровней в примесные зоны.

Как видно из рис. 9.15, в качестве примеси замещения выступает элемент пятой группы — мышьяк As. Энергетический уровень, соответствующий энергии связи пятого валентного электрона, находится ниже дна зоны проводимости. Этот энергетический уровень может быть свободен (что соответствует критерию ионизации донора) или занят электроном (что соответствует критерию нейтрального зарядового состояния донора).

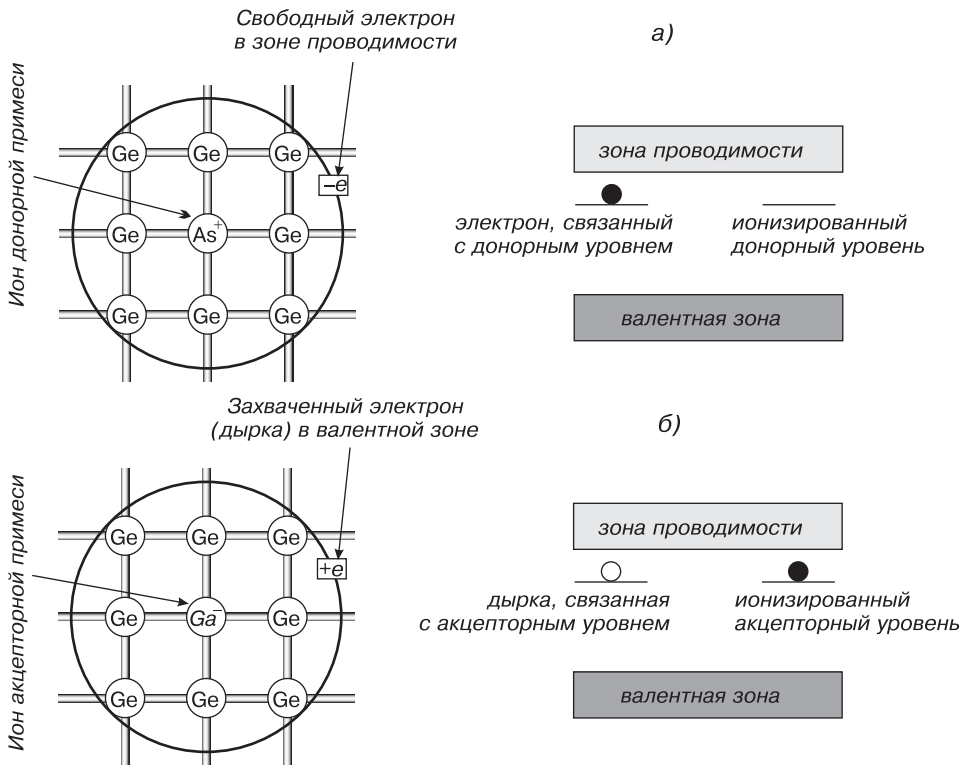


Рис. 9.15. Схема, иллюстрирующая формирование энергетических уровней в запрещенной зоне для донорных и акцепторных примесей [103]

Для акцепторной примеси энергетический уровень, соответствующий энергии связи захваченного дополнительно электрона, находится выше вершины ва-

лентной зоны. Этот энергетический уровень может быть заполнен электроном (что соответствует критерию ионизации акцептора) или свободен от электрона (что соответствует критерию нейтрального зарядового состояния акцептора).

Методы квантовой механики позволяют рассчитать значение энергетического положения локальных уровней и видов волновых функций. Эти методы достаточно громоздки и сложны.

В отдельных случаях, например для атома водорода, когда потенциальная энергия в уравнении Шредингера (9.3) задается в кулоновском виде, возможно в аналитической форме получить выражение для спектра энергий электрона и вида волновых функций. Такой подход применительно к расчету энергетического положения донорных и акцепторных уровней получил название водородоподобной модели.

9.6.1. Водородоподобная модель мелких уровней доноров и акцепторов

Будем рассматривать атом донорной примеси как точечный положительный заряд Ze , находящийся в диэлектрической среде со значением диэлектрической проницаемости ε_S . Потенциальная энергия взаимодействия избыточного электрона с атомом примеси может быть записана в виде

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_S\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{r}. \quad (9.38)$$

Проводя расчет энергетических уровней по Бору, получаем, что возможные энергетические состояния донорной примеси будут иметь водородоподобный вид [60]:

$$E = E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{1}{8} \frac{Z^2 e^4}{h\varepsilon_0^2} \frac{m^*}{\varepsilon_S^2}. \quad (9.39)$$

Для радиуса орбиты, по которой вращается электрон вокруг примесного атома, получаем

$$r_n = n^2 \frac{h\varepsilon_0^2 \varepsilon_S}{Ze^2 m^*} = a\varepsilon_S. \quad (9.40)$$

Энергия основного состояния ($n = 1$) получила название энергии ионизации E_i . Величина ее будет

$$E_i = \frac{1}{8} \frac{Z^2 e^4}{h\varepsilon_0^2} \frac{m^*}{\varepsilon_S^2} = \frac{13,5Z^2}{\varepsilon_S^2} \left(\frac{m_n^*}{m_0}\right). \quad (9.41)$$

В формуле (9.41) энергия ионизации выражена в электронвольтах, а численное значение энергии ионизации для атома водорода также рассчитано в электронвольтах.

Оценка энергии ионизации донорного состояния показывает, что для кремния ($\varepsilon_S = 12$) она будет составлять чуть меньше 0,1 эВ, а для германия ($\varepsilon_S = 16$) она будет менее 0,05 эВ. Радиус боровской орбиты для водородоподобного атома будет в ε_S раз больше, чем для атома водорода. Для n-GaAs эта величина будет составлять 85 Å. Для акцепторных состояний формализм расчета сохраняется.

Приведенные оценки показывают, что водородоподобная модель описывает мелкие энергетические состояния доноров и акцепторов, глубина локализации

которых сравнима с тепловой энергией $k_B T$. Следовательно, мелкие энергетические состояния при комнатной температуре будут полностью находиться в ионизованном состоянии.

Кроме мелких энергетических состояний, в полупроводниках ряд примесей формирует глубокие энергетические уровни. Для их описания используются представления о потенциале взаимодействия в виде кулоновского потенциала с экранировкой. Ниже, на рис. 9.16, приведены измеренные значения энергии ионизации примесных состояний в монокристаллах кремния, германия и арсенида галлия.

9.6.2. Зонная структура неупорядоченных твердых тел

Для твердых тел представление о зонной структуре носит фундаментальный характер вне зависимости от степени упорядочения структуры (моно-, поликристалл, аморфное состояние). Действительно, представления об энергетических зонах и энергетических уровнях дефектов в твердых телах, расчет количественных параметров зонной структуры базируются на представлениях о периодичности в расположении атомов [79–81, 85]. В то же время описание расщепления моноэнергетических уровней электронов в атомах, образующих твердое тело, в зоны разрешенных энергий не требует дальнейшего порядка. В рамках теории возмущения при перекрытии потенциалов атомных остовов возмущение снимает вырождение и происходит расщепление N кратно-вырожденных энергетических уровней в энергетическую зону [80].

Наиболее распространенным примером неупорядоченных систем являются сильнолегированные и аморфные полупроводники, в атомных структурах которых отсутствует дальний порядок. Для неупорядоченных систем характерны две общие характеристики внутреннего поля [11, 84]. Первая связана с отсутствием пространственной периодичности в энергии свободных носителей, вторая — с наличием в ней вероятностного компонента. Сохранение ближнего порядка означает, что ширина запрещенной зоны полупроводника остается той же самой, какой и была бы в случае монокристалла. Флуктуации длин и углов связей будут проявляться в случайном характере зависимости ширины запрещенной зоны в различных пространственных областях полупроводника. Если флуктуация ширины запрещенной зоны будет превышать тепловую энергию, то такие зонные состояния будут локализованными. На рис. 9.17, *a* показаны координатные зависимости энергии дна зоны проводимости и вершины валентной зоны в этом случае, а на рис. 9.17, *б* и *в* — классическая зонная диаграмма с «хвостами» локализованных состояний в запрещенной зоне.

Особенности зонной структуры неупорядоченных материалов проявляются в электрических и оптических свойствах полупроводников и диэлектриков [11, 84]. Наиболее ярким проявлением разупорядоченности является наличие длинноволнового участка в спектре поглощения аморфных материалов, называемого урбаховским поглощением. На этом участке, простирающемся до оптической ширины запрещенной зоны в кристаллической фазе, обычно проявляется экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения от длины волны. На рис. 9.18 приведена зависимость коэффициента оптического поглощения в аморфном ги-

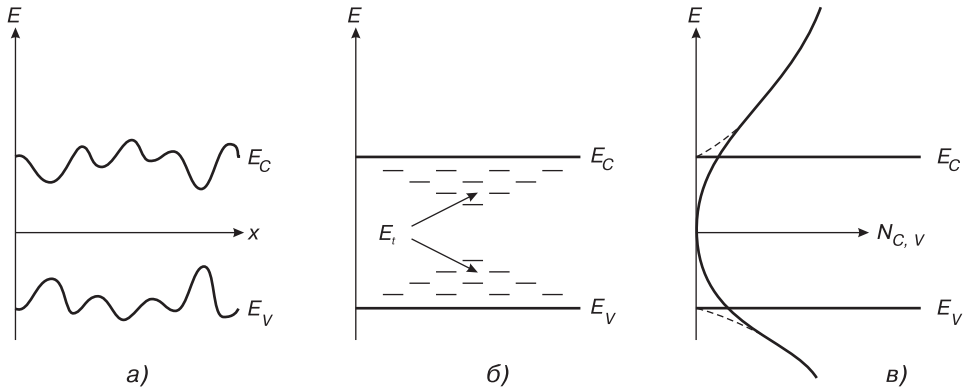


Рис. 9.17. Зонная структура неупорядоченных материалов: а) — координатная зависимость дна зоны проводимости и вершины валентной зоны; б) — энергетическое положение локализованных состояний; в) — плотность состояний в разрешенных зонах с «хвостами» локализованных состояний в запрещенной зоне

дрогенизированном кремнии $\alpha\text{-Si} \cdot \text{H}$ от длины волны, иллюстрирующая переходы с участием локализованных состояний в длинноволновой области, с одной стороны, и сохранение оптической ширины запрещенной зоны в аморфной фазе, с другой стороны.

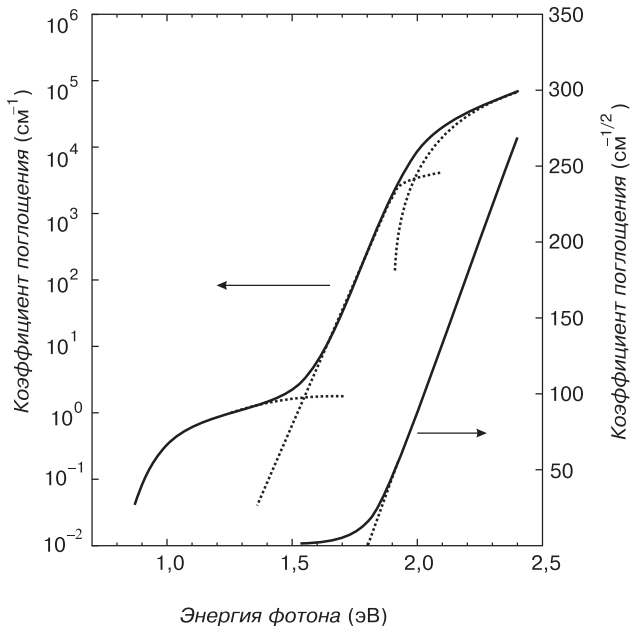


Рис. 9.18. Коэффициент оптического поглощения в аморфном гидрогенизированном кремнии $\alpha\text{-Si} \cdot \text{H}$ [34]

Как видно из спектральной зависимости коэффициента поглощения аморфного гидрогенизированного кремния $\alpha\text{-Si} \cdot \text{H}$ (рис. 9.18), в диапазоне энергии

0,7–1,5 эВ наблюдается существенное поглощение, которое интерпретируется как переход между зонными состояниями и энергетическими состояниями, локализованными в запрещенной зоне [66]. Оптическая ширина запрещенной зоны при этом определяется прямыми межзонными переходами.

Задачи

- 9.1. Электрон движется в одномерном периодическом потенциальном поле $U(x)$, создаваемом атомами, находящимися на расстоянии d друг от друга. Показать, что волновые функции электронов могут иметь вид $\psi(x) = U(x) \exp(ikx)$, где $U(x)$ — функция той же периодичности, что и потенциал. Предполагая, что в трехмерном случае волновая функция имеет аналогичный вид:

$$\psi(x) = U(\vec{r}) \exp(i \vec{k} \vec{r}),$$

определить значения волнового вектора для гранецентрированной кубической решетки.

- 9.2. Показать, что для случая одномерной решетки существование энергетических разрывов на границе зоны Бриллюэна эквивалентно условию брэгговского отражения электронных волн.
- 9.3. Рассмотреть энергетические уровни в одномерной решетке с периодом d , где потенциальная энергия имеет вид:

$$\begin{aligned} U &= U_0 \text{ при } -b \leq x \leq 0, \\ U &= 0 \text{ при } 0 \leq x \leq d - b, \\ U(x + d) &= U(x). \end{aligned}$$

Определить значения энергии для верхнего края первой зоны и нижнего края второй зоны на границе зон, если $U_0 = 0,1$; $d = 8$ и $b = 3$ ат. ед.

- 9.4. Обсудить различия между металлом, полупроводником и диэлектриком с точки зрения структуры их энергетических зон. Дать схематическое изображение поверхности Ферми двумерного кубического кристалла, который имеет небольшое число носителей эффективных зарядов на атом (полуметалл). Объяснить это явление с точки зрения картины энергетических зон.

ГЛАВА 10

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Равновесные процессы — процессы, происходящие в твердых телах, которые не подвергаются внешним воздействиям. В состоянии термодинамического равновесия для данного образца твердого тела при заданной температуре существует определенное распределение электронов и дырок по энергиям, а также значений их концентраций. Вычисление концентраций основных и неосновных носителей заряда составляет главную задачу статистики электронов и дырок в твердых телах.

Рассматриваемая задача распадается на две части: квантово-механическую — нахождение числа возможных квантовых состояний электронов, и статистическую — определение фактического распределения электронов по этим квантовым состояниям при термодинамическом равновесии.

10.1. Плотность квантовых состояний в разрешенных зонах. Классический 3D-электронный газ

Стационарные состояния электрона в идеальном кристалле характеризуются квазиимпульсом p . Запишем принцип неопределенности Гейзенберга для квазиимпульсов p_x , p_y и p_z :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h, \quad \Delta y \cdot \Delta p_y \geq h, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq h. \quad (10.1)$$

Перемножим соответственно левые и правые части этих соотношений. Получим

$$\Delta p \cdot \Delta V \geq h^3, \quad (10.2)$$

где $\Delta p = \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z$ и $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$. Таким образом, Δp — это некоторый объем в пространстве квазиимпульсов p_x , p_y , p_z , т. е. внутри зоны Бриллюэна, а ΔV — некоторый объем внутри полупроводника. Для расчета концентраций носителей заряда (т. е. числа носителей в единице объема полупроводника) выделим внутри кристалла единичный объем $\Delta V = 1 \text{ см}^3$. Тогда из (10.2) получим $\Delta p \geq h^3$. Значит, внутри объема Δp в зоне Бриллюэна находится только одно квантовое состояние. Следовательно, h^3 — это объем одной «квартирки» в зоне Бриллюэна, в которую по принципу Паули можно поместить два электрона с разными спинами. Поэтому число квантовых состояний, соответствующее элементу объема Δp в зоне Бриллюэна и рассчитанное на единицу объема кристалла, равно $\Delta p/h^3$, т. е. числу «квартирок» в объеме Δp . При заполнении зоны проводимости электронами заполняются вначале самые нижние уровни. Зона

проводимости — одномерная относительно энергии (рис. 10.1, а). Зона Бриллюэна — трехмерная (p_x, p_y, p_z) (рис. 10.1, б). В дальнейшем для выполнения интегрирования перейдем от конечных приращений Δp к дифференциалам dp . Внутри тонкого шарового слоя радиусом p и толщиной dp число квантовых состояний будет равно

$$dN = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3}. \quad (10.3)$$

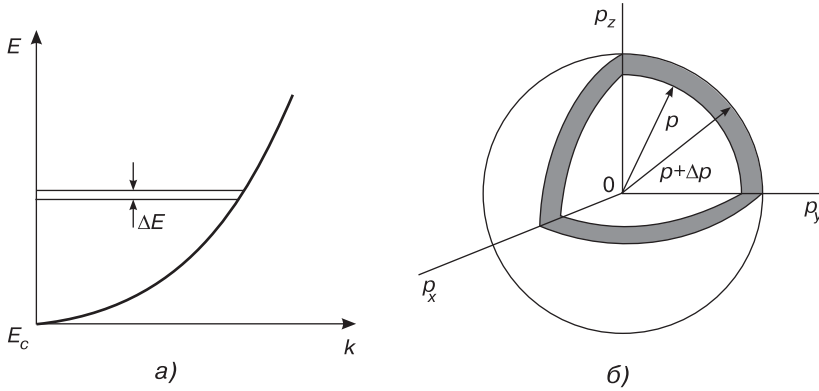


Рис. 10.1. Диаграмма для расчета плотности квантовых состояний: а) — распределение электронов по энергии в зоне проводимости; б) — зона Бриллюэна для расчета плотности состояний

Определим число квантовых состояний в зоне проводимости в узком интервале энергий от E до $E + dE$, рассчитанное на единицу объема кристалла. Его можно представить в виде $N(E)dE$, где $N(E)$ есть плотность состояний. Для значительного количества кинетических и оптических эффектов в полупроводниках являются важными характеристики плотности квантовых состояний вблизи экстремумов в зависимости $E(k)$, т. е. выше дна зоны проводимости и ниже потолка валентной зоны.

Вблизи дна зоны проводимости для случая изотропного параболического закона дисперсии энергия электрона

$$E = E_C + \frac{p^2}{2m_n}, \quad (10.4)$$

где E_C — энергия, соответствующая дну зоны проводимости. Для удобства здесь эффективную массу электрона m_n запишем без звездочки. Из (10.4) получим $dE = \frac{p \cdot dp}{m_n}$, т. е. $dp = \frac{m_n \cdot dE}{p}$ и $p^2 = 2m_n(E - E_C)$. Подставляем в (10.3), имеем

$$dN = N(E)dE = \frac{4\pi m_n^{3/2} \sqrt{2} (E - E_C)^{1/2} dE}{h^3}. \quad (10.5)$$

Отсюда

$$N(E) = \frac{4\pi m_n^{3/2} \cdot \sqrt{2} \cdot (E - E_C)^{1/2}}{h^3}. \quad (10.6)$$

Аналогичная формула получается и для валентной зоны, но только вместо $(E - E_C)$ напишем $(E_V - E)$, а вместо m_n — эффективную массу дырки m_p .

Как видно из (10.6), плотность квантовых состояний возрастает по мере удаления от дна зоны проводимости.

Соотношение (10.6) получено из первых принципов и не описывает реальную плотность квантовых состояний в зонах разрешенных энергий вдали от дна зоны проводимости E_C и потолка валентной зоны E_V . Для точного расчета зависимости $N(E)$ необходим учет анизотропии кристалла, потенциала взаимодействия атомных остовов, вида перекрывающихся волновых функций. На рис. 10.2 показана полученная экспериментальным методом плотность электронных состояний в разрешенных зонах кремния с собственной проводимостью. Видно, что наблюдается зависимость роста плотности состояний с ростом энергии вглубь зоны проводимости и валентной зоны. В то же время зависимость $N(E)$ в глубине разрешенных зон носит более сложный характер, чем монотонная корневая зависимость от энергии согласно (10.6).

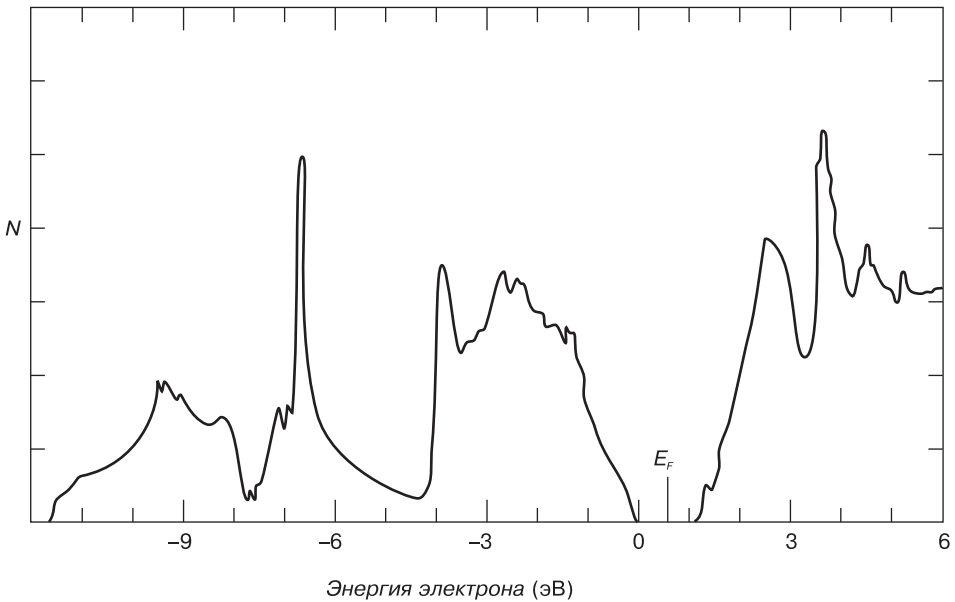


Рис. 10.2. Плотность электронных состояний в разрешенных зонах кремния с собственной проводимостью

10.2. Случай 2D-, 1D- и нульмерного электронного газа

Для классических твердых тел характерно инфинитное (неограниченное) движение электронов в трехмерном координатном пространстве. В то же время в твердых телах реализуются случаи, когда наблюдается локализация электронов в каком-либо направлении. В этом случае, когда ограничение касается одного направления, а в двух направлениях движение инфинитно, электронный газ получил название двумерного, или 2D-электронного газа. Примером таких сред являются инверсионные слои на границе раздела полупроводник–диэлектрик

или в полупроводниковых гетеропереходах. При ограничении движения в двух направлениях электронный газ называют одномерным, или 1D. Примером являются квантовые проволоки. И, наконец, если ограничение касается всех трех направлений, то электронный газ становится нульмерным. Нульмерный электронный газ наблюдается в квантовых точках. Свойства 2D, 1D и нульмерного электронного газа и характеристики сред, где эти свойства проявляются, описаны ниже.

10.2.1. Плотность состояний в двумерной подзоне

Согласно принципу Паули и соотношению неопределенности $\Delta p \cdot \Delta x \geq h$ требуется, чтобы элементарная ячейка фазового пространства $\Delta p_x \cdot \Delta x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta y = 2\pi(\hbar)^2$ содержала не больше двух электронов. В фазовом пространстве объем элементарной ячейки $V_{\text{ЭЯ}} = \Delta k_x \cdot \Delta x \cdot \Delta k_y \cdot \Delta y = 4\pi^2$.

Рассмотрим фазовый объем V_{Φ} кругового слоя в интервале от k до $k + \Delta k$ (рис. 10.3). Для удобства дальнейших выкладок перейдем от конечных приращений к дифференциалам. Фазовый объем будет равен $V_{\Phi} = 2\pi k dk$ (рис. 10.3).

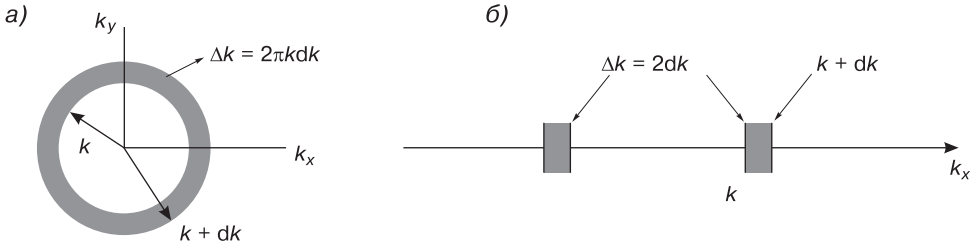


Рис. 10.3. Изоэнергетическая поверхность для расчета плотности: а) — 2D- и б) — 1D-квантовых состояний

Тогда число электронов dn , находящихся в этом фазовом объеме, будет с учетом принципа Паули:

$$dn = 2 \frac{V_{\Phi}}{V_{\text{ЭЯ}}} = 2 \frac{2\pi k dk}{4\pi^2} = \frac{k dk}{\pi}.$$

Учитывая квадратичный закон дисперсии $E(k)$, для плотности состояний $N(E)$ в двумерной подзоне из формулы (10.6) получаем

$$N(E) \Big|_{S=1} = \frac{dn}{dE} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2}. \quad (10.7)$$

Выражение (10.7) соответствует числу состояний на единичный энергетический интервал и на единицу площади ОПЗ толщиной λ_c , в которой локализован электрон. Чтобы получить плотность состояний $N(E)$ на единицу объема, для сравнения с объемной плотностью состояний, выражение (10.7) необходимо разделить на характерный размер λ_c локализации волновой функции в направлении z :

$$N(E) \Big|_{V=1} = \frac{m^*}{\pi \hbar^2 \lambda_c}.$$

Из этого уравнения следует, что следствием двумеризации электрона является независимость плотности состояния от энергии электрона в пределах од-

ной квантовой подзоны. Напомним, что в трехмерном случае плотность состояний $N(E)$ пропорциональна корню квадратному из энергии $N(E) \sim E^{1/2}$. При переходе от одной подзоны к другой меняется величина локализации волновой функции λ , а следовательно, и плотность состояний $N(E)$.

*Квантовый эффект Холла для 2D-электронов
в сильном магнитном поле*

Двумерный электронный газ реализуется в инверсионных слоях МДП-транзисторов, на границе раздела гетеропереходов. Наиболее ярко двумеризация электронного газа проявляется в квантовом эффекте Холла. Эффектом Холла называется появление поперечной разности потенциалов при протекании электрического тока в твердых телах при наличии магнитного поля, перпендикулярного плоскости протекания тока. При исследовании эффекта Холла измеряемыми величинами являются холловское напряжение V_H и ток канала I . Если разделить холловское напряжение V_H на ток канала I , то полученная величина имеет размерность сопротивления, обычно называемого холловским сопротивлением R_{xy} [53]:

$$R_{xy} \equiv \frac{V_H}{I} = \frac{1}{e\Gamma_n} B. \quad (10.8)$$

Для слабых магнитных полей B без учета квантования по магнитному полю B зависимость холловского сопротивления R_{xy} от плотности электронов — Γ_n гиперболическая и гладкая функция.

В случаях сильного магнитного поля B , перпендикулярного плоскости 2D электронного газа, происходит квантование энергии. Величина кванта энергии $\hbar\omega_c$ будет равна $\hbar eB/m^*$, а возникший дискретный энергетический спектр определяется соотношением $\hbar\omega_c (i + \frac{1}{2})$. Эти энергетические уровни получили название уровней Ландау.

С учетом квантования по магнитному полю B зависимость холловского сопротивления R_{xy} будет

$$R_{xy} = \frac{1 \cdot 2\pi\hbar B}{e(i + \varepsilon)eB} = \frac{2\pi\hbar}{e^2} \cdot \frac{1}{i + \varepsilon}.$$

Из этого уравнения следует, что в случае полного заполнения i -го уровня Ландау ($\varepsilon = 1$) величина холловского сопротивления равна

$$R_{xy} = \frac{2\pi\hbar}{e^2} \cdot \frac{1}{i}. \quad (10.9)$$

Отметим, что состояния полного заполнения i -го уровня Ландау по оси плотности электронов Γ_n ничем не выделены по сравнению с неполностью заполненными уровнями. На рис. 10.4 точками показаны расчетные значения, соответствующие заполнению 1, 2, 3-го и т. д. уровней Ландау.

Экспериментально зависимость $R_{xy} = f(\Gamma_n)$ наблюдается легко при изменении Γ_n путем вариации напряжения на затворе V_G .

Экспериментальное исследование на холловских МДП-транзисторах показало, что на месте полного заполнения уровней Ландау возникают ступеньки на зависимости холловского сопротивления R_{xy} от избытка электронов Γ_n . Величина холловского сопротивления на этих ступеньках R_{xy} определяется только универсальными физическими постоянными — постоянной Планка \hbar и зарядом

электрона e . Само значение R_{xy} при $i = 1$ равно

$$R_{xy} = \frac{h}{e^2} = 25\,813 \text{ Ом} \quad (10.10)$$

и в настоящее время служит в качестве эталона Ома.

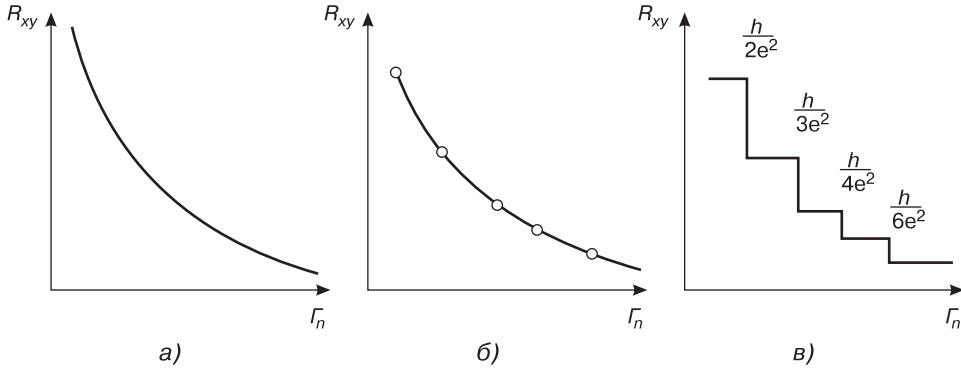


Рис. 10.4. Зависимость холловского сопротивления R_{xy} от избытка электронов Γ_n : а) — в отсутствие магнитного поля; б) — расчетная зависимость, точками обозначены состояния полного заполнения уровней Ландау; в) — экспериментальная зависимость

Появление ступенек на зависимости холловского сопротивления R_{xy} от величины избытка электронов Γ_n или индукции магнитного поля B получило название квантового эффекта Холла. Автор открытия — западногерманский физик Клаус фон Клитцинг — удостоен Нобелевской премии 1985 года по физике.

10.2.2. Плотность состояний в одномерном и нульмерном случаях

В одномерном k -пространстве объем элементарной ячейки $V_{ЭЯ} = \Delta k_x \cdot \Delta x = 2\pi$.

Фазовый объем Δk , приходящий в одномерном случае, на интервал между k и $k + dk$ будет, как видно из рис. 10.3, такой:

$$\Delta k = 2 \cdot dk.$$

Для плотности квантовых состояний $N(E)$ в одномерном случае получаем

$$N(E) = \frac{2}{2\pi} \left(\frac{2 \cdot dk}{dE} \right) = \frac{\sqrt{2m^*}}{\pi \hbar \sqrt{E}}. \quad (10.11)$$

Одномерный электронный газ реализуется в так называемых квантовых «проводах».

Нульмерный электронный газ реализуется в системах типа искусственного атома, когда ограничения на движение электрона распространяются на все три измерения. Спектр энергий в этом случае дискретен и подобен энергетическому спектру атома водорода.

В качестве примера на рис. 10.5 приведена функция плотности квантовых состояний от энергии в 3D-, 2D-, 1D- и 0D-случаях.

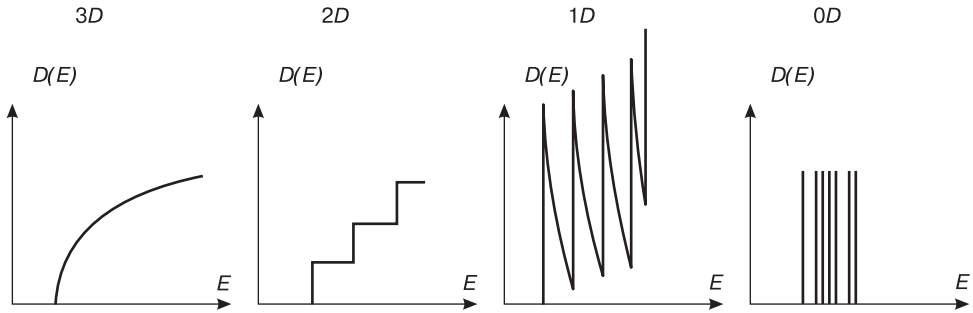


Рис. 10.5. Зависимость плотности квантовых состояний от энергии в 3D-, 2D-, 1D- и 0D-случаях [90]

10.3. Функции распределения электронов по энергиям

10.3.1. Квантовая статистика Ферми – Дирака

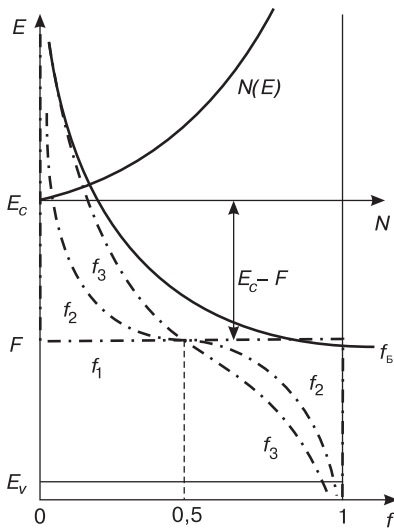


Рис. 10.6. Функция распределения плотности состояний в зоне проводимости $N(E)$, функции Ферми–Дирака f_1 ($T_1 = 0$ К), f_2 ($T_2 > 0$ К), f_3 ($T_3 > T_2$) и Больцмана f_B

Электроны как частицы, обладающие полуцелым спином, подчиняются статистике Ферми–Дирака. Вероятность того, что электрон будет находиться в квантовом состоянии с энергией E , выражается функцией Ферми–Дирака:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - F}{k_B T}\right)}. \quad (10.12)$$

Здесь F — энергия Ферми, определяемая как значение энергии, при которой все состояния системы частиц, подчиняющихся статистике Ферми–Дирака, заняты. Для электронного газа значение энергии Ферми совпадает со значением химического потенциала при $T = 0$ К и определяется как величина энергии, необходимая для изменения числа частиц в системе на единицу [79]. Также из формулы (10.12) видно, что энергию Ферми можно определить как энергию такого квантового состояния, вероятность заполнения которого равна $1/2$.

Вид функции Ферми–Дирака схематически показан на рис. 10.6.

При $T = 0$ К она имеет вид разрывной функции. Для энергии меньшей энергии Ферми $E < F$ функция Ферми–Дирака равна 1, а значит, все квантовые состояния при $E < F$ заполнены электронами. Для энергии большей энергии

Ферми $E > F$ функция $f = 0$ и соответствующие квантовые состояния совершенно не заполнены. При $T > 0$ функция Ферми–Дирака изображается непрерывной кривой и в узкой области энергий, порядка нескольких $k_B T$, в окрестности точки $E = F$ быстро изменяется от 1 до 0. Размытие функции Ферми тем больше, чем выше температура.

10.3.2. Классическая статистика Максвелла – Больцмана

Вычисление различных статистических величин значительно упрощается, если уровень Ферми F лежит в запрещенной зоне энергий и удален от края зоны E_C хотя бы на $2k_B T$ (в некоторых учебниках пишут $E_C - E > k_B T$). Тогда в распределении (10.12) единицей в знаменателе можно пренебречь, и оно переходит в распределение Максвелла–Больцмана классической статистики. Это случай невырожденного полупроводника:

$$(E, T) = \exp\left(-\frac{E - F}{k_B T}\right). \quad (10.13)$$

10.4. Концентрация носителей заряда для невырожденного и вырожденного электронного газа

Концентрация электронов в зоне проводимости равна

$$n = 2 \cdot \int_{E_C}^{\infty} N_C(E) f(E, T) dE. \quad (10.14)$$

Отметим, что в качестве верхнего предела в написанном интеграле необходимо было бы взять энергию верхнего края зоны проводимости. Но т. к. функция f для энергий $E > F$ экспоненциально быстро убывает с увеличением E , то замена верхнего предела на бесконечность не меняет значения интеграла. Подставив в (10.14) выражения (10.6) и (10.13), получим

$$n = N_C \cdot e^{-\frac{E_C - F}{k_B T}}, \quad (10.15)$$

где

$$N_C = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (10.16)$$

Величина N_C получила название эффективной плотности состояний в зоне проводимости.

В случае невырожденного полупроводника, когда уровень Ферми лежит выше потолка валентной зоны хотя бы на $2k_B T$, т. е. $F - E_C > 2k_B T$ (в некоторых учебниках пишут $F - E_C > k_B T$), функция Ферми–Дирака для дырок f_p имеет вид

$$f_p = e^{-\frac{F - E}{k_B T}}, \quad (10.17)$$

а концентрация дырок в валентной зоне —

$$p = N_V \cdot e^{-\frac{F - E_V}{k_B T}}, \quad (10.18)$$

где E_V — энергия, соответствующая потолку валентной зоны, а N_V — эффективная плотность состояний в валентной зоне, которая рассчитывается по уравнению (10.16), если вместо эффективной массы электрона m_n^* взять эффективную массу дырки m_p^* .

Отметим, что в (10.14) перед интегралом появился множитель 2, что связано с тем, что на каждом уровне энергии могут находиться два электрона с противоположными спинами (принцип Паули).

Для расчета концентрации электронов и дырок n и p по уравнениям (10.15) и (10.18) необходимо знать положение уровня Ферми F . Однако произведение концентраций электронов и дырок для невырожденного полупроводника не зависит от уровня Ферми, хотя зависит от температуры:

$$n \cdot p = (n_i)^2 = N_C \cdot N_V \cdot e^{-\frac{E_g}{k_B T}}. \quad (10.19)$$

Это уравнение используется для расчета p при известном n или, наоборот, для расчета n при известном p . Величина собственной концентрации n_i при комнатной и температуре жидкого азота для конкретных полупроводников приводится в справочниках [72].

10.4.1. Концентрация электронов и дырок в собственном полупроводнике

Напомним, что полупроводник называется собственным, если в нем отсутствуют донорные и акцепторные примеси. В этом случае электроны появляются в зоне проводимости только за счет теплового заброса из валентной зоны, тогда концентрация электронов равна концентрации дырок $n = p$ (рис. 10.7).

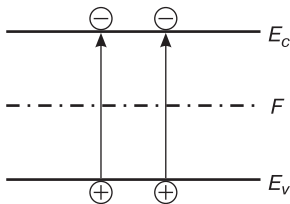


Рис. 10.7. Зонная диаграмма собственного полупроводника, иллюстрирующая процесс генерации свободных носителей заряда

При отсутствии внешних воздействий (освещение, электрическое поле и т. д.) будем обозначать концентрации свободных электронов и дырок с индексом нуль, т. е. n_0 и p_0 соответственно. При $n_0 = p_0$ из (10.17) получаем

$$n_0 = p_0 = n_i = \sqrt{N_C \cdot N_V} \cdot e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}. \quad (10.20)$$

Напомним, что значком n_i принято обозначать концентрацию собственных носителей заряда в зоне проводимости и в валентной зоне. Для расчета эффективной плотности состояний в зоне проводимости N_C и валентной зоне N_V используется формула (10.16). Как следует из соотношения (10.20), концентрация собственных носителей определяется в основном температурой и шириной запрещенной зоны полупроводника. На рис. 10.8 представлена зависимость концентрации собственных носителей от температуры для наиболее распространенных полупроводников — кремния, германия, арсенида и фосфида галлия. При изменении ширины запрещенной зоны в диапазоне от 0,6 эВ для гер-

мания до 2,8 эВ для фосфида галлия собственная концентрация n_i при комнатной температуре изменяется от значения 10^{13} см^{-3} до 10 см^{-3} .

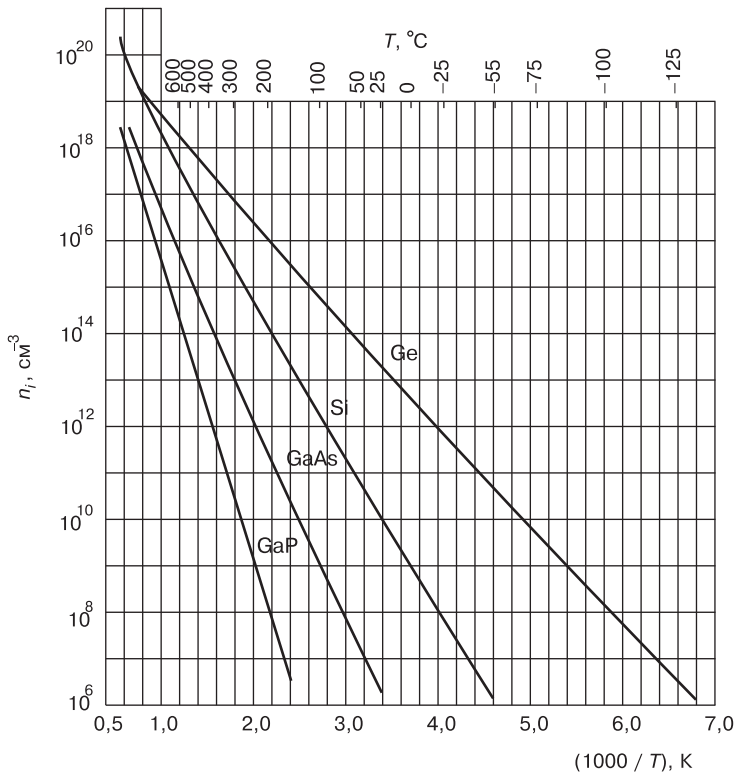


Рис. 10.8. Зависимость концентрации собственных носителей от температуры для наиболее распространенных полупроводников — кремния, германия, арсенида и фосфида галлия [13, 42]

10.4.2. Концентрация электронов и дырок в примесном полупроводнике

Уравнение (10.20) справедливо только для равновесных носителей заряда, т. е. в отсутствие внешних воздействий. В наших обозначениях

$$n_0 \cdot p_0 = (n_i)^2. \quad (10.21)$$

Пусть полупроводник легирован донорами с концентрацией N_D . При комнатной температуре в большинстве полупроводников все доноры ионизованы, т. к. энергии активации доноров составляют всего несколько сотых электронвольта. Тогда для донорного полупроводника (рис. 10.8)

$$n_0 = N_D. \quad (10.22)$$

Концентрацию дырок в донорном полупроводнике найдем из (10.21):

$$p_0 = \frac{n_i^2}{N_D}. \quad (10.23)$$

На рис. 10.9 приведена зонная диаграмма полупроводника n -типа, показывающая положение энергетических уровней донорной примеси E_D (на рисунке они изображены в виде квадратиков с плюсами) и схематическое соотношение концентраций основных n_0 - и неосновных p_0 -носителей (на рисунке изображенных в виде кружков с минусами и плюсами).

Соответственно если полупроводник легирован акцепторами с концентрацией N_A , то концентрации основных p_0 - и неосновных n_0 -носителей будут

$$p_0 = N_A \text{ и } n_0 = \frac{n_i^2}{N_A}. \quad (10.24)$$

На рис. 10.10 приведены зонная диаграмма полупроводника p -типа, показывающая положение энергетических уровней акцепторной примеси E_A (на рисунке это изображено в виде квадратиков с минусами), и схематическое соотношение концентраций основных p_0 - и неосновных n_0 -носителей.

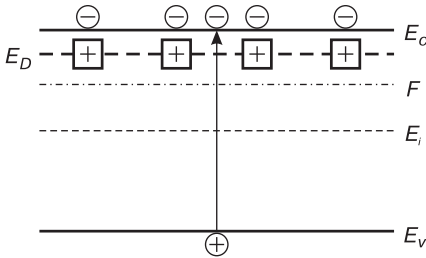


Рис. 10.9. Зонная диаграмма полупроводника n -типа

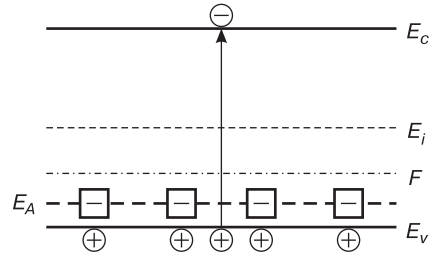


Рис. 10.10. Зонная диаграмма полупроводника p -типа

При росте температуры в примесном полупроводнике в довольно широком диапазоне температур концентрация основных носителей меняться не будет до тех пор, пока с ростом температуры T собственная концентрация n_i не превысит концентрацию легирующей примеси $N_{A,D}$. При уменьшении температуры концентрация основных носителей начнет уменьшаться только с тех температур, при которых тепловая энергия $k_B T$ станет меньше, чем энергия ионизации донорной или акцепторной примеси.

На рис. 10.11 показана температурная зависимость концентрации электронов в кремнии КЭФ-4.5 [13].

Из рис. 10.11 видно, что в диапазоне температур от 500 К до 100 К в кремнии концентрация основных носителей не меняется.

10.4.3. Концентрация электронов и дырок в разрешенных зонах для случая вырождения

При высоком уровне легирования полупроводниковой подложки уровень Ферми может оказаться вблизи дна зоны проводимости или потолка валентной зоны. В этом случае выражения для концентрации электронов и дырок, полученные при использовании бoльцмановской статистики, несправедливы и необходимо для выражения концентрации электронов и дырок воспользоваться статистикой Ферми–Дирака. При этом для полупроводника p -типа, у которого уровень

Ферми в объеме лежит по крайней мере выше вершины валентной зоны на $2 \frac{k_B T}{e}$,

$$n_0 = N_C F_{1/2} \left(\frac{E_g}{k_B T} - \beta W_0 \right) = N_C e^{\left(\frac{E_g}{k_B T} - \beta W_0 \right)}, \quad (10.25)$$

$$p_0 = N_V F_{1/2} (\beta W_0) = N_V e^{-\beta W_0},$$

где $F_{1/2}$ — интеграл Ферми порядка 1/2, W_0 — расстояние от вершины валентной зоны до уровня Ферми в нейтральном объеме.

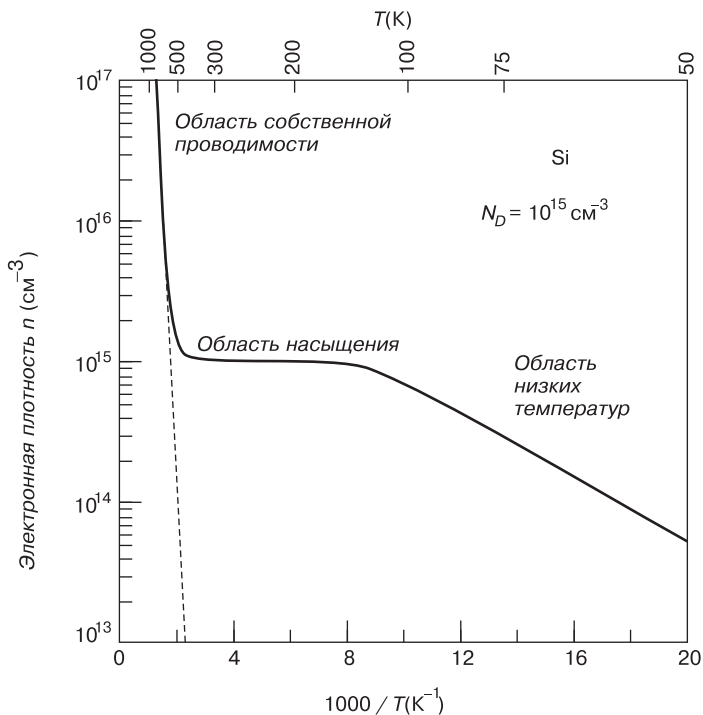


Рис. 10.11. Температурная зависимость концентрации электронов в кремнии КЭФ-4.5

Здесь $F_{1/2}(\eta)$ имеет следующий вид [60, 62]:

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{1 + e^{x-\eta}}. \quad (10.26)$$

10.5. Энергия Ферми. Критерий вырождения электронного газа

В предыдущих рассуждениях считалось, что энергетическое положение уровня Ферми задано. Рассмотрим, как можно найти значение энергии Ферми, если заданы концентрация свободных носителей n_0 , p_0 и температура T .

Для собственного полупроводника уравнение электронейтральности приобретает вид $p - n = 0$ или $p = n$. Если ширина запрещенной зоны полупроводника

достаточно велика (E_g намного больше $k_B T$) и если эффективные массы электронов m_n и дырок m_p одного порядка, то уровень Ферми будет достаточно удален от краев зон ($E_C - F > 2k_B T$ и $F - E_V > 2k_B T$) и полупроводник будет невырожденным.

Приравнивая значения концентраций электронов и дырок из соотношений (10.15) и (10.18), получаем:

$$N_C \cdot e^{\frac{F-E_C}{k_B T}} = N_V \cdot e^{\frac{E_V-F}{k_B T}}. \quad (10.27)$$

Отсюда вычисляем значение энергии F . Уравнение (10.27) — это уравнение первого порядка относительно $e^{\frac{F}{k_B T}}$. Решение уравнения (10.27) дает выражение для энергии Ферми

$$F = E_i - \frac{1}{2} k_B T \ln \left(\frac{N_C}{N_V} \right) = E_i - \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_n^*}{m_p^*} \right), \quad (10.28)$$

где через $E_i = \frac{1}{2}(E_V + E_C)$ обозначена энергия середины запрещенной зоны. При выводе в правом выражении для энергии Ферми F отношение эффективных плотностей состояний (N_C/N_V) было заменено на (m_n^*/m_p^*) с использованием уравнения (10.16).

Для случая $m_n^* = m_p^*$ энергия Ферми в собственном полупроводнике находится посреди запрещенной зоны:

$$F = \frac{E_C + E_V}{2}. \quad (10.29)$$

Если известны концентрации носителей заряда n и p в зонах, то значение F можно определить из формул (10.15) и (10.18). Так, для невырожденного полупроводника n -типа имеем:

$$F = E_C - k_B T \cdot \ln \left(\frac{N_C}{n_0} \right). \quad (10.30)$$

Аналогично для невырожденного полупроводника p -типа:

$$F = E_V + k_B T \cdot \ln \left(\frac{N_V}{p_0} \right). \quad (10.31)$$

Из выражений (10.30), (10.31) видно, что чем больше концентрация основных носителей, тем ближе уровень Ферми к краю соответствующей зоны (рис. 10.12). Для донорного полупроводника в случае полной ионизации примеси концентрация электронов равна концентрации донорной примеси $n_0 = N_D$. Тогда

$$F = E_C - k_B T \cdot \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right). \quad (10.32)$$

Для акцепторного полупроводника концентрация дырок равна концентрации акцепторной примеси $p_0 = N_A$ (10.24), тогда

$$F = E_V + k_B T \cdot \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right). \quad (10.33)$$

Как уже отмечалось, вырожденный и невырожденный электронный газ описывается соответственно статистикой Ферми–Дирака и Больцмана. Квантовая статистика переходит в классическую, если энергия состояния $E - F \leq k_B T$.

Следовательно, вырождение в полупроводнике наступает, когда энергия Ферми F приближается к дну зоны проводимости или потолку валентной зоны на расстояние порядка $k_B T$, т. е. для полупроводника p -типа: $F - E_V = k_B T$. В случае полной ионизации примеси в акцепторном полупроводнике концентрация дырок p определяется как

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - F}{k_B T}\right). \quad (10.34)$$

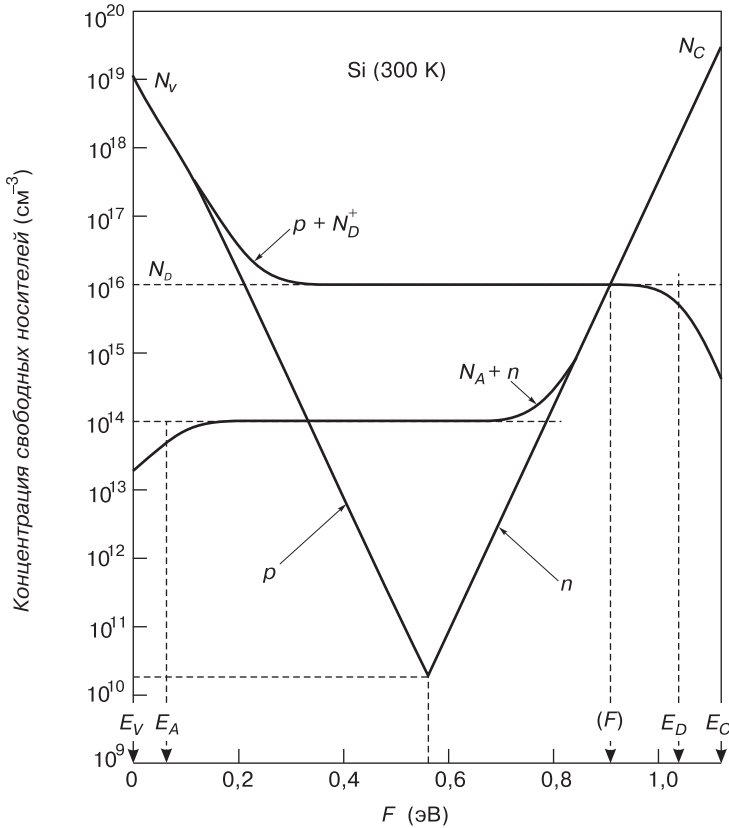


Рис. 10.12. Зависимость энергии Ферми F от концентрации свободных носителей в кремнии [9]

Отсюда следует критерий вырождения электронного газа: по мере роста концентрации свободных носителей (по мере роста легирующей примеси) полупроводник становится вырожденным, если концентрация свободных носителей сравняется с эффективной плотностью состояний. Более точно, с учетом соотношения $E - F \leq k_B T$ получаем для критерия вырождения $N_A = p = N_V/2,73$. Используя для классических полупроводников кремния и германия табличные значения эффективной плотности состояний, получаем количественную оценку концентрации свободных носителей, после которых наступает вырождение: для Si $p = 3,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для Ge $p = 2,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Ниже, в табл. 10.1, показаны значения энергии Ферми и волнового вектора, соответствующего этой энергии, для некоторых металлов [86, 89].

Таблица 10.1. Энергия Ферми и волновой вектор, соответствующий этой энергии для простых металлов

Металл	F (эВ)	k_F ($10^8/\text{см}$)	Металл	F (эВ)	k_F ($10^8/\text{см}$)
Li	4,74	1,12	Fe	11,1	1,71
Na	3,24	0,92	Mn	10,9	1,70
K	2,12	0,75	Zn	9,47	1,58
Rb	1,85	0,70	Cd	7,47	8,68
Cs	1,59	0,65	Hg	7,13	1,37
Cu	7,00	1,36	Al	11,7	1,75
Ag	5,49	1,20	Ga	10,4	1,66
Au	5,53	1,21	In	8,63	1,51
Be	14,3	1,94	Tl	8,15	1,46
Mg	7,08	1,36	Sn	10,2	1,64
Ca	4,69	1,11	Pb	9,47	1,58
Sr	3,93	1,02	Bi	9,9	1,61
Ba	3,64	0,98	Sb	10,9	1,70
Nb	5,32	1,18			

Эти значения являются полезными для практических случаев, поскольку энергия Ферми определяет термодинамическую работу выхода, а волновой вектор определяет энергетическое положение уровня Ферми относительно дна разрешенной зоны энергий.

10.6. Проводимость металлов

Хотя проводимость металлов привлекала внимание исследователей долгое время, ясное понимание динамики электронов в металлах было достигнуто сравнительно недавно. На пути решения этой проблемы первыми были простые модели, предполагающие, что валентные электроны в металлах освобождаются и по характеру своего беспорядочного теплового движения, и по вкладу в проводимость образуют «электронный газ». Эта модель объясняет некоторые важные свойства металлов, но вызывает ряд вопросов, которые оставались без ответа до тех пор, пока не учли, что свободные электроны движутся в пространстве, занятом периодически расположенными положительно заряженными ионными остовами. Как оказалось, периодичность расположения ионов создает такое распределение электрического поля, которое радикальным образом влияет на связь между энергией подвижного электрона и его импульсом. Учет этого поля приводит к зонной теории твердых тел, которая дает более реальную картину металлических проводников и объясняет, почему твердые тела являются диэлектриками или полупроводниками. В настоящее время классификация твердых тел на диэлектрики, полупроводники и металлы является одним из самых очевидных фактов физики твердого тела. Основываясь на электропроводности, она затрагивает и оптические свойства твердых тел: диэлектрики прозрачны, металлы и полупроводники непрозрачны в видимой области спектра, но полупроводники

становятся прозрачными в инфракрасной области. В металле свободные электроны взаимодействуют с периодически расположенными ионами (тепловыми смещениями ионов) и с другими электронами. Стандартная теория металлов основана на том, что взаимной корреляцией в движении свободных электронов можно пренебречь. Таким образом, это теория одноэлектронная, в которой отдельные электроны, не взаимодействуя друг с другом, подчиняются статистике Больцмана в классическом и статистике Ферми–Дирака в квантовом приближении. Вспомним некоторые наиболее важные свойства металлов и рассмотрим некоторые особенности металлического состояния.

10.6.1. Типичные свойства металлов

1. В изотермических условиях в металлах выполняется закон Ома:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (10.35)$$

где \vec{j} — плотность тока [А/м²], \vec{E} — напряженность электрического поля, σ — электропроводность [1/(Ом·м)].

2. Большинство металлов при комнатной температуре обладает электропроводностью $10^6 \div 10^8$ 1/(Ом·м), тогда как типичные значения этой величины для полупроводников — $-10^{-4} \div 10^5$ 1/(Ом·м), а для диэлектриков — около 10^{-16} 1/(Ом·м).

3. Характерное свойство металлов — высокая электронная теплопроводность χ_e . В 1853 году был открыт закон Видемана и Франца: для различных металлов при данной температуре отношения χ_e/σ совпадают. При нормальных температурах χ_e практически не зависит от температуры, но σ пропорциональна $1/T$. В 1881 году Лоренц заметил, что отношение $\chi_e/(\sigma T)$ не зависит от температуры и имеет одинаковую величину для многих металлов. Поэтому величину $L \equiv \left(\frac{\chi_e}{\sigma T}\right)$ называют числом Лоренца (табл. 10.2 [92]).

Таблица 10.2. Значение числа Лоренца при 273 К

Вещество	Cu	Au	Zn	Cd	Al	Pb	W	Fe
$L \cdot 10^{-8}$	2,3	2,4	2,3	2,4	2,2	2,5	3,0	2,8

4. Если металл охлаждать ниже дебаевской характеристической температуры (θ_D), то наблюдается рост χ_e и еще более крутой рост σ . Для меди и некоторых других одновалентных металлов на самом крутом участке $\sigma \sim 1/T^5$.

5. При достаточно низкой температуре электропроводимость достигает насыщения. Ее значение при этом определяется количеством дефектов и примесей в решетке. Удельное сопротивление часто подчиняется правилу Матиссена, согласно которому вклад в электропроводность, вносимый примесями и дефектами (σ_{def}), одинаков при всех температурах:

$$\frac{1}{\sigma(T)} = \frac{1}{\sigma_{def}} + \frac{1}{\sigma_{чист}(T)}, \quad (10.36)$$

где $\sigma_{чист}$ — электропроводность бездефектного металла. Этот вклад может наблюдаться только при очень низких температурах, когда $1/\sigma_{чист} \rightarrow 0$.

6. В ферромагнитных металлах и сплавах, обладающих спонтанным магнитным моментом, даже при нулевом внешнем магнитном поле упорядочение

электронных спинов и магнитных моментов также дает вклад в электрическое удельное сопротивление.

7. Примерно половина металлов при температурах, близких к абсолютному нулю, становится сверхпроводниками.

8. Газ свободных электронов обладает небольшой удельной теплоемкостью C_V , которая пропорциональна температуре, и очень малой магнитной восприимчивостью, которая не зависит от температуры.

9. При наличии комбинации электрического, магнитного и температурного градиентов возникают различные термо-гальвано-магнитные эффекты. Свойства эти являются тензорными.

10. В очень чистых монокристаллах, помещенных в сильные магнитные поля, появляется осцилляция магнетосопротивления от напряженности магнитного поля (\vec{H}).

10.6.2. Свободные электроны и положительные атомные остатки (ионы)

В металлах связь между атомами является результатом коллективизации электронов. В типичном кристалле с металлическим типом связи каждый атом имеет большое число ближайших соседей и связей (ГЦК и ГПУ — 12, ОЦК ≈ 14). Хотя каждая из этих связей слабая, но из-за их большого числа кристалл обладает значительной прочностью.

Основные черты металлического кристалла

1. Периодическое расположение ионов. Согласно принципу Паули, электроны, находящиеся в заполненной оболочке, связаны только со своим атомом.
2. Квазигомогенная плотность распределения отрицательного заряда, обусловленная всеми внешними валентными электронами. Они образуют электронный газ, частицы которого движутся с тепловыми скоростями.

Коллективное действие этих электронов обеспечивает металлический тип связей в твердом теле. Плотность свободных электронов может составлять от 1 электрона на атом ($2 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$) и выше, в зависимости от валентности атомов металла.

В модели свободных электронов считается, что влиянием периодического положительного потенциала ионных остатков можно пренебречь. Электроны движутся свободно по всему объему кристалла, наталкиваясь на потенциальный барьер только у поверхности твердого тела.

Рассмотрение свободных электронов с позиций квантовой статистики наиболее применимо к щелочным металлам, но в первом приближении дает верное представление и о других металлах.

10.6.3. Хаотическое и упорядоченное движение электронов

Общим для всех моделей металлов можно считать то, что движение электронов рассматривается как сумма двух составляющих:

- первая — хаотическое движение, обусловленное тепловой энергией и энергией при $T = 0$ К. Мгновенная скорость любого электрона очень велика, однако средняя скорость по всему ансамблю в отсутствие внешних возбуждений равна нулю;
- вторая — упорядоченное дрейфовое движение, обусловленное или градиентом электрического поля, или градиентом температуры. Когда имеются эти градиенты, средняя дрейфовая скорость в металле ненулевая и все электроны перемещаются в одном направлении.

10.7. Классическая теория свободных электронов Друде–Лоренца

Некоторые аспекты поведения металлов были объяснены с помощью моделей, основанных на классическом распределении скоростей свободных электронов [94].

Согласно Больцману, число электронов в единице объема, скорости которых в термодинамическом равновесии находятся в интервале $dv_x dv_y dv_z$ с центром в точке $v_x v_y v_z$, составляет

$$dn_v = n_e f_0 \cdot dv_x dv_y dv_z = n_e \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right] \cdot dv_x dv_y dv_z, \quad (10.37)$$

где n_e — число электронов в единице объема; f_0 — равновесная функция распределения.

Равновесное распределение Больцмана сферически симметрично в пространстве скоростей, и вероятность того, что средняя скорость лежит в интервале от v до $v + dv$, равна:

$$\frac{dn}{n} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] dv \quad (10.38)$$

независимо от направления этой скорости.

Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на 1 электрон,

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m (v_{ср.кв.})^2, \quad (10.39)$$

где $v_{ср.кв.}$ — среднеквадратичная скорость электрона.

Значит,

$$v_{ср.кв.} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad \text{и} \quad v_{ср.кв.} = \sqrt{\sum_i^n v_i^2}. \quad (10.40)$$

При нормальных температурах $v_{ср.кв.} \sim 10^8$ м/с.

При построении классической теории предполагается, что средняя длина свободного пробега электрона определяется в первую очередь упругими столкновениями его с положительными ионными остовами. Если в кристалле в единице объема содержится N_i ионных остовов, причем эффективный радиус их составляет R_i , то средняя длина свободного пробега λ_e должна иметь порядок $\lambda_e \sim (\pi R_i^2 N_i)^{-1}$ независимо от скорости электрона.

Среднее время свободного пробега определяется как $\tau_e = \lambda_e/v_{T\text{ ср. кв.}}$, где $v_{T\text{ ср. кв.}}$ — тепловая скорость, с которой электрон движется от одного рассеивающего центра к другому. Любое внешнее поле должно влиять на изменение скорости электронов в течение коротких промежутков времени, сравнимых с τ_e .

Первая классическая модель газа свободных электронов в металле была построена Друде в 1900 году. Несмотря на ограниченность этой модели, она содержит некоторые идеи, остающиеся до сих пор важной частью более точных моделей. В ней предполагается, что

1. Все электроны движутся с одинаковыми среднеквадратичными скоростями, определяемыми распределением Больцмана

$$v_T = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2}. \quad (10.41)$$

2. Движущиеся электроны рассеиваются в результате беспорядочных соударений с атомными остовами. После любого соударения скорость равна нулю, т. е. любая (в том числе дрейфовая) скорость уничтожается в результате столкновения.
3. В промежутках между соударениями поле может изменять скорость движения электронов на любую величину, но результат действия поля ликвидируется при соударении.

Найдем величину электропроводности. Пусть имеется группа из n_0 электронов в момент времени $t = 0$. Число электронов, не испытавших соударение к моменту времени t , равно

$$n_t = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right). \quad (10.42)$$

Скорость уменьшения числа электронов, не испытавших соударение, равна

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n_t}{\tau_e} = \frac{n_e}{\tau_e} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right). \quad (10.43)$$

При наложении электрического поля \vec{E} электрон, не испытавший соударение в течение времени t , приобретает в дополнение к своей тепловой скорости дрейфовую скорость

$$\Delta v_T = -\frac{eEt}{m} \quad (10.44)$$

(т. к. $ma = -eE$, $a = \Delta v/t$).

Следовательно, расстояние, которое электрон проходит в направлении поля, будет

$$x_t = \frac{-eEt^2}{2m} \quad (10.45)$$

(из $S = at^2/2$). Этот дрейф накладывается на беспорядочное тепловое движение. Суммарное перемещение за один свободный пробег n_0 электронов равно

$$S = \int_0^\infty x_t \left(\frac{dn}{dt} \right) dt = -\frac{eEn_0}{2m\tau_e} \int_0^\infty \underbrace{t^2}_{2\tau_e^3} \exp\left(-\frac{t}{\tau_e}\right) dt = -\frac{eEn_0\tau_e^2}{m} = \langle v \rangle n_0 \tau_e. \quad (10.46)$$

Такой путь прошли бы n_0 электронов за одинаковое время τ_e с одинаковой дрейфовой скоростью

$$\langle v \rangle = -\frac{eE\tau_e}{m}. \quad (10.47)$$

Если в одном кубическом метре металла содержится n_e электронов, которые в поле \vec{E} имеют одну и ту же скорость дрейфа $\langle v \rangle$, то плотность электрического тока будет

$$\vec{j} = -en_e\langle \vec{v} \rangle = \frac{n_e e^2 \tau_e E}{m} = \sigma E, \quad (10.48)$$

где $\sigma = \frac{n_e e^2 \tau_e}{m}$ — электропроводность.

Электропроводность можно выразить и через величину μ — дрейфовую подвижность электронов:

$$\mu = \frac{e\tau_e}{m} = -\frac{\langle v \rangle}{E} \Rightarrow \sigma = n_e \cdot e \cdot \mu. \quad (10.49)$$

Физический смысл величины μ — скорость электронов, приобретаемая ими в электрическом поле с единичной напряженностью. Электропроводность σ связана с длиной свободного пробега λ_e

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau_e}{m} = \frac{n_e e^2 \lambda_e}{m v_t} = \frac{n_e e^2 \lambda_e}{(3mk_B T)^{1/2}}. \quad (10.50)$$

Лоренц отказался от упрощения, приписывающего всем электронам одинаковую скорость. Он рассматривал модифицированное распределение Больцмана в присутствии электрического или теплового градиента. Эти факторы должны приводить как к смещению, так и к искажению равновесной функции распределения f_0 . Результирующая формула для электропроводности σ в этом приближении

$$\sigma_\Lambda = \frac{4n_e e^2 \lambda_e}{3(2\pi m k_B T)^{1/2}}, \quad (10.51)$$

$\sigma_\Lambda / \sigma_D = \sqrt{8/(3\pi)}$, т. е. $\sigma_\Lambda = 0,91\sigma_D$.

Таким образом, в модели Лоренца электропроводность σ изменяется обратно пропорционально \sqrt{T} , в то время как в экспериментах проявляется обратно пропорциональная зависимость электропроводности от температуры $\sigma \approx T^{-1}$.

Кроме того, в модели Друде (Лоренца) энергия каждого электрона равна $\frac{3}{2}k_B T$, а следовательно, полная кинетическая энергия электронного газа равна $\frac{3}{2}n_e k_B T$. Тогда вклад электронов в удельную теплоемкость должен быть равен $C_{\kappa,l}^D = \frac{3}{2}n_e k_B$ и $C_{\kappa,l}^\Lambda = \frac{1}{2}n_e k_B$. В таком металле, как Na, число свободных электронов равно числу атомов, т. е. электроны должны увеличивать удельную теплоемкость на 50 %, чего в реальности не наблюдается: экспериментально определяемая электронная теплоемкость в металлах оказывается очень мала и линейно меняется с температурой. Это еще одно слабое место классической модели Друде.

Электронная теплопроводность в модели Друде

$$\chi_e = \frac{2}{3}\tau_e \langle v_T \rangle^2 C_{\kappa,l} = n_e k_B \tau_e v_T^2 = \frac{3n_e \tau_e k_B^2 T}{m}. \quad (10.52)$$

Тогда число Лоренца $L = \chi_e / \sigma T = 3 \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,2 \cdot 10^{-8}$. Эта величина находится в хорошем согласии с экспериментальной при комнатной температуре. Расчет τ_e , v_T , λ_e по формулам Друде при $T = 77$ К дает соответственно величины $20 \cdot 10^{-14} \approx 10^7$ см/с и 10 Å. Полученные значения достаточно хорошо согласовывались с экспериментом во времена Друде и Лоренца. Однако тогда, когда были получены особо совершенные кристаллы, расчет длины свободного пробега λ_e при низких температурах дал значение 1 см (из экспериментальных значений электропроводности σ), которое было невозможно объяснить просто отсутствием соударений с ионами.

10.8. Кинетическое уравнение Больцмана

Более строго отклик электронного газа в твердом теле на внешние воздействия рассматривается в рамках квантовой теории. При внешних воздействиях функция распределения электронов по энергиям становится неравновесной. В рамках квантовой теории изменение функции распределения электронов описывается следующим уравнением, называемым кинетическим уравнением Больцмана:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -(\nu \nabla_r f) - \frac{1}{\hbar} (F \nabla_k f) + \int_{V_B} W(k, k') [f(k') - f(k)] \frac{d\tau'_k}{4\pi^3}. \quad (10.53)$$

В уравнении (10.53) учтено изменение числа электронов в фазовом пространстве за счет диффузии, действия внешних сил и процессов рассеяния. Левая часть уравнения отражает изменение функции распределения во времени. Первое и второе слагаемые правой части характеризуют изменение функции распределения под действием внешних полей, изменяющих состояние электронов в координатном пространстве и пространстве волновых векторов. Эту часть называют полевым членом уравнения Больцмана, и он имеет вид

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{пол}} = -(\nu \nabla_r f) - \frac{1}{\hbar} (F \nabla_k f). \quad (10.54)$$

Изменение функции распределения электронов по состояниям в k -пространстве в результате рассеяния электронов описывается в кинетическом уравнении последним слагаемым, называемым интегралом столкновения, и он имеет вид

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{см}} = \int_{V_B} W(k, k') [f(k') - f(k)] \frac{d\tau'_k}{4\pi^3}. \quad (10.55)$$

С учетом соотношения (10.53), (10.54) кинетическое уравнение Больцмана можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{пол}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{см}}. \quad (10.56)$$

В случае слабого электрического поля полевой член в кинетическом уравнении Больцмана (10.54) можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\varepsilon} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{df}{dp_x} \cdot \frac{dp_x}{dt}. \quad (10.57)$$

Поскольку производная от квазиимпульса p_x по времени равняется внешней силе

$$\frac{dp_x}{dt} = F_x = -e\varepsilon, \quad (10.58)$$

то для полевого члена получаем:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_\varepsilon = \frac{\partial f}{\partial t} - e\varepsilon \cdot \frac{df}{dp_x}. \quad (10.59)$$

Используя критерий малости возмущения, представим неравновесную функцию распределения в виде равновесной функции f_0 и малой добавки f_1 :

$$f = f_0 + f_1. \quad (10.60)$$

В случае слабого возмущения скорость изменения неравновесной функции распределения будет пропорциональна величине возмущения:

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_{cm} = -\frac{f_1}{\tau} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (10.61)$$

где τ — время релаксации.

Решение уравнения (10.61) имеет классический вид, описываемый соотношением

$$f_1 = (f_1)_0 e^{-t/\tau}. \quad (10.62)$$

Здесь $(f_1)_0$ — значение добавки к неравновесной функции распределения f_1 в момент $t = 0$, т. е. в момент выключения поля.

Для стационарного состояния, когда изменение функции распределения за счет внешних сил уравновешивается соударениями (рассеиваниями), получаем

$$\left(\frac{df}{dt}\right)_\varepsilon = \left(\frac{df}{dt}\right)_{cm}. \quad (10.63)$$

С учетом уравнений 10.62, 10.61 и 10.60 получаем для неравновесной функции распределения:

$$f = f_0 + e\varepsilon\tau \cdot \frac{\partial f}{\partial p_x}. \quad (10.64)$$

С учетом слабости возмущения, т. е. малого отличия равновесной и неравновесной функций распределения, уравнение (10.64) можно переписать в виде

$$f = f_0 + \frac{e\varepsilon\tau}{m_n} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v_x}, \quad (10.65)$$

где v_x — проекция скорости электрона на ось x .

Переходя от дифференцирования по скорости к дифференцированию по энергии, получаем зависимость функции распределения электронов по состояниям в твердом теле под действием слабого электрического поля:

$$f = f_0 + e\varepsilon\tau v_x \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right). \quad (10.66)$$

Указанное уравнение является одним из вариантов записи кинетического уравнения Больцмана для газа свободных электронов твердых тел.

10.9. Дифференциальный закон Ома для невырожденного электронного газа

Рассмотрим применение кинетического уравнения Больцмана к анализу проводимости твердых тел в слабых электрических полях [49, 60, 73, 82].

Плотность тока свободных электронов будет определяться интегральным числом носителей, энергия которых лежит в интервале dE и которые движутся со скоростью v_x :

$$j = -\frac{4\pi e(2m_n)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} v_x E^{1/2} f(E) dE. \quad (10.67)$$

Предполагая, что все направления равновероятны и внешнее поле слабое,

$$v_x^2 \approx v_y^2 \approx v_z^2 \approx \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{m_n}. \quad (10.68)$$

Используя соотношение (10.66), получаем из (10.67) выражение для плотности тока:

$$j = \frac{8\pi e^2(2m_n)^{3/2}}{3h^3 m_n k_B T} e^{\frac{E_\Phi}{k_B T}} \varepsilon \int_0^{\infty} \tau E^{3/2} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE. \quad (10.69)$$

Это выражение можно записать в более компактном виде как дифференциальный закон Ома, где зависимость плотности тока от внешнего электрического поля линейна:

$$j = \frac{n_0 e^2 \langle \tau \rangle}{m_n} \varepsilon. \quad (10.70)$$

В этом уравнении $\langle \tau \rangle$ — усредненное сложным образом время релаксации, описываемое уравнением

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \tau E e^{-\frac{E}{k_B T}} E^{1/2} dE}{\int_0^{\infty} E e^{-\frac{E}{k_B T}} E^{1/2} dE}. \quad (10.71)$$

Для удельной проводимости σ газа свободных электронов в твердом теле получаем:

$$\sigma = \frac{n_0 e^2}{m_n} \langle \tau \rangle. \quad (10.72)$$

С учетом уравнения (10.72) такой макроскопический параметр, описывающий проводимость твердых тел, как подвижность μ_n , будет выражаться соотношением

$$\mu_n = \frac{e}{m_n} \langle \tau \rangle. \quad (10.73)$$

Из соотношения (10.73) следует, что если известна зависимость времени релаксации от энергии $\tau(E)$, то можно достаточно строго рассчитать величину подвижности. Зависимость времени релаксации от энергии определяется уже конкретным механизмом рассеяния.

10.10. Подвижность свободных носителей заряда при различных механизмах рассеяния

Среди доминирующих механизмов рассеяния свободных носителей в твердых телах следует выделить рассеяние на колебаниях решетки (акустических и оптических фононов), рассеяние на заряженной примеси, рассеяние на нейтральных атомах. Для каждого из этих механизмов рассеяния характерна своя зависимость времени релаксации от энергии и температуры. Расчет зависимости времени релаксации от энергии $\tau(E)$ представляет сложную квантово-механическую задачу и выходит за рамки этого курса.

Для фононного механизма рассеяния зависимость $\tau(E)$ выражается следующим соотношением

$$\tau_l = \frac{\tau_0 l}{m^{*3/2}} T^{-1} E^{-1/2}. \quad (10.74)$$

Подставляя выражение (10.74) в (10.71) и проводя интегрирование, получаем для усредненного времени релаксации при рассеянии на фононах:

$$\langle \tau \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{\tau_0 l}{m^{*3/2} k_B^{1/2}} T^{-3/2}. \quad (10.75)$$

С учетом соотношения (10.75) величина подвижности свободных носителей при рассеянии на фононах будет равна

$$\mu_l = \frac{4e}{3\sqrt{\pi}} \frac{\tau_0 l}{k_B^{1/2} m^{*5/2}} T^{-3/2}. \quad (10.76)$$

Из уравнения (10.76) следует, что подвижность свободных носителей уменьшается с ростом температуры по степенному закону. С точки зрения физики данный участок зависимости подвижности свободных носителей от температуры объясняется тем, что число фононов также возрастает с ростом температуры.

Для рассеяния на атомах ионизованной примеси выражение для времени релаксации определяется соотношением:

$$\tau_I = \frac{\sqrt{2}\varepsilon^2 m^{*1/2} E^{3/2}}{\pi Z^2 e^4 N_I \ln \left[1 + \left(\frac{\varepsilon E}{Z e^2 N_I^{1/3}} \right)^2 \right]}, \quad (10.77)$$

где Z — зарядовое число; N — концентрация примеси. Усредненное время релаксации имеет вид

$$\langle \tau_I \rangle = \frac{8\sqrt{2}\varepsilon^2 k_B^{3/2} m^{*1/2} T^{3/2}}{\pi^{3/2} Z^2 e^4 N_I \ln \left[1 + \left(\frac{3\varepsilon k_B T}{Z e^2 N_I^{1/3}} \right)^2 \right]}. \quad (10.78)$$

Соответственно величина подвижности при рассеянии на заряженной примеси будет равна

$$\mu_I = \frac{8\sqrt{2}\varepsilon^2 k_B^{3/2} T^{3/2}}{\pi^{3/2} Z^2 e^3 N_I m^{*1/2} \ln \left[1 + \left(\frac{3\varepsilon k_B T}{Z e^2 N_I^{1/3}} \right)^2 \right]}. \quad (10.79)$$

Для полупроводников роль заряженной примеси играют доноры и акцепторы. На рис. 10.13 показана экспериментальная зависимость подвижности электронов и дырок в кремнии, германии и арсениде галлия от концентрации легирующей примеси при комнатной температуре.

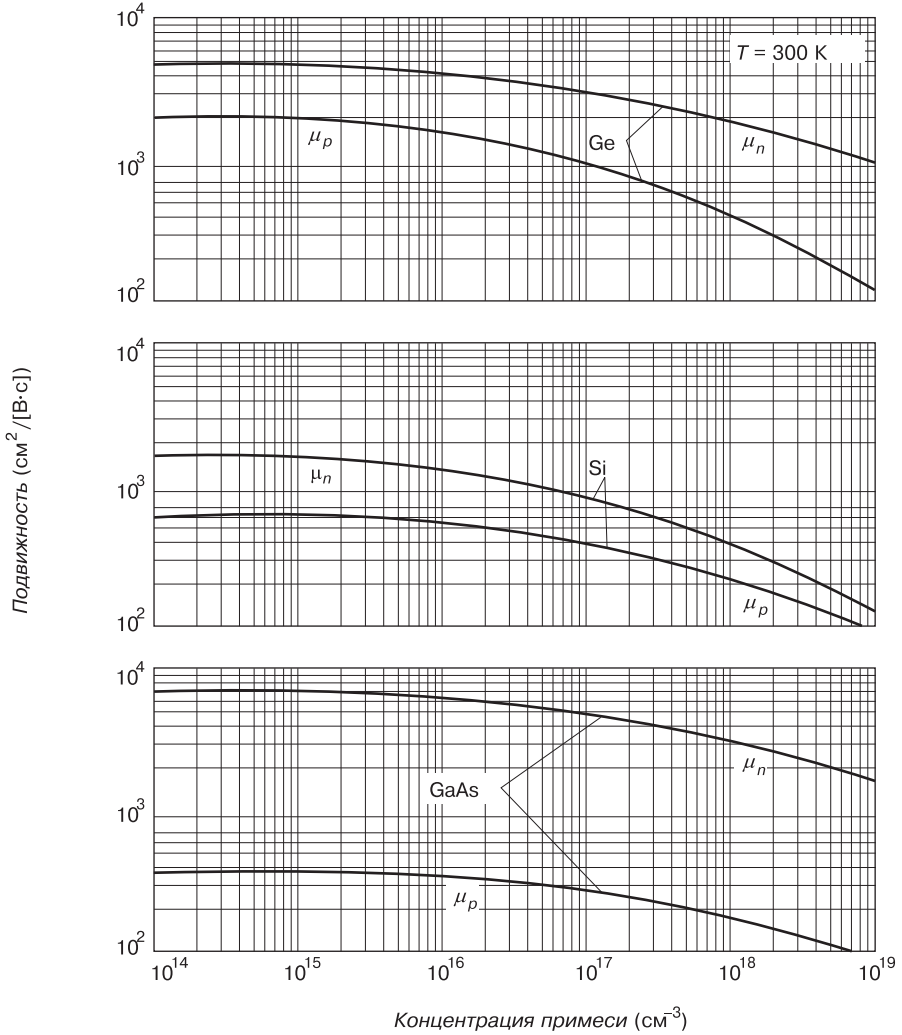


Рис. 10.13. Подвижность электронов и дырок при комнатной температуре как функция концентрации легирующей примеси в германии, кремнии и арсениде галлия [13]

При наличии в твердом теле нескольких типов центров рассеяния вероятность рассеяния на каждом из них не зависит друг от друга и общая вероятность рассеяния определяется суммой парциальных вероятностей:

$$W(k, k') = \sum_i W_i(k, k'). \quad (10.80)$$

С учетом этого должны суммироваться обратные значения времен релаксации, следовательно, для суммарного времени релаксации получаем:

$$\tau = \left(\sum_i \tau_i^{-1} \right)^{-1}. \tag{10.81}$$

Аналогично получаем и для подвижности свободных носителей. В качестве примера, если в твердом теле два доминирующих механизма рассеяния (примесь и тепловые колебания решетки), то для подвижности получаем следующее соотношение:

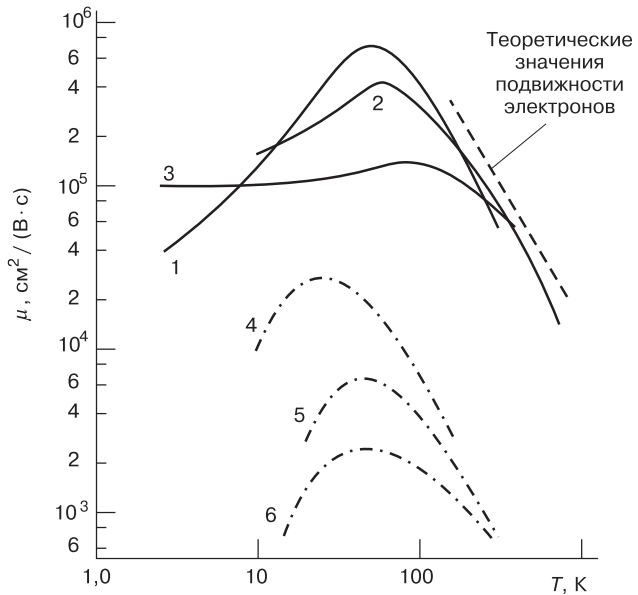
$$\frac{1}{\mu} = aT^{-3/2} + bT^{3/2}, \tag{10.82}$$

где a и b — постоянные величины. Анализ уравнения (10.82) показывает, что в разных температурных диапазонах будет доминировать тот или иной механизм рассеяния и он будет определять величину и температурную зависимость подвижности.

На рис. 10.14 показаны температурные зависимости подвижности электронов и дырок в антимониде индия с различным уровнем концентрации легирующей примеси. Как видно из приведенных экспериментальных данных, и для электронов, и для дырок в области высоких температур подвижность уменьшается с ростом температуры вследствие рассеяния на акустических фононах по закону, близкому к описываемому соотношением (10.76).

Рис. 10.14. Температурные зависимости подвижности электронов и дырок в антимониде индия [13, 82]:

- 1 — $N_D = 2 \cdot 10^{14}$;
- 2 — $N_D = 10^{15}$;
- 3 — $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$;
- 4 — $N_A = 3 \cdot 10^{14}$;
- 5 — $N_A = 4 \cdot 10^{15}$;
- 6 — $N_A = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$



При низких температурах подвижность растет с ростом температуры по закону, определяемому соотношением (10.79), и характер этой зависимости обусловлен рассеянием на ионах примесей.

10.11. Проводимость в полупроводниках

При приложении электрического поля к однородному полупроводнику в последнем протекает электрический ток. При наличии двух типов свободных носителей — электронов и дырок — проводимость σ полупроводника будет определяться суммой электронной σ_n и дырочной σ_p компонент проводимости: $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$. Величина электронной и дырочной компонент полной проводимости определяется классическим соотношением

$$\sigma_n = \mu_n n_0 e; \quad \sigma_p = \mu_p p_0 e, \quad (10.83)$$

где μ_n и μ_p — подвижности электронов и дырок соответственно. Детальный анализ проводимости полупроводников на основе кинетического уравнения Больцмана показывает, что величина подвижности μ определяется следующим соотношением:

$$\mu_n = \frac{e \langle \tau \rangle}{m_n^*}, \quad (10.84)$$

где $\langle \tau \rangle$ — усредненное время релаксации.

Для легированных полупроводников концентрация основных носителей всегда существенно больше, чем концентрация неосновных носителей, поэтому проводимость таких полупроводников будет определяться только компонентой проводимости основных носителей. Так, для полупроводника n -типа

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \approx \sigma_n. \quad (10.85)$$

Величина, обратная удельной проводимости, называется удельным сопротивлением:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_n + \sigma_p} \approx \frac{1}{\sigma_n}. \quad (10.86)$$

Здесь ρ — удельное сопротивление, обычно измеряемое в единицах [Ом·см]. Для типичных полупроводников, используемых в производстве интегральных схем, величина удельного сопротивления находится в диапазоне $\rho = (1 \div 10)$ Ом·см.

Подставляя соотношение (10.83) в (10.86), получаем:

$$\rho = \frac{1}{\sigma_n} = \frac{1}{e \mu_n n_0} = \frac{1}{e \mu_n N_D}, \quad (10.87)$$

где N_D — концентрация доноров в полупроводнике n -типа в условиях полной ионизации доноров, равная концентрации свободных электронов n_0 .

В отраслевых стандартах для маркировки полупроводниковых пластин обычно используют следующее сокращенное обозначение типа КЭФ–4,5 [95]. В этих обозначениях первые три буквы обозначают название полупроводника, тип проводимости, наименование легирующей примеси. Цифры после букв означают удельное сопротивление, выраженное во внесистемных единицах — Ом·см. Например, ГДА–0,2 — германий дырочного типа проводимости, легированный алюминием, с удельным сопротивлением $\rho = 0,2$ Ом·см; КЭФ–4,5 — кремний электронного типа проводимости, легированный фосфором, с удельным сопротивлением $\rho = 4,5$ Ом·см [35, 36].

Как уже отмечалось выше, проводимость, а следовательно, и ток в полупроводниках обусловлены двумя типами свободных носителей. Появление электрического тока обусловлено двумя причинами: наличием электрического поля

и наличием градиента концентрации свободных носителей. С учетом сказанного плотность тока в полупроводниках в общем случае будет суммой четырех компонент:

$$j = j_p + j_n = j_{pE} + j_{pD} + j_{nE} + j_{nD}, \quad (10.88)$$

где j — плотность тока; j_p — дырочная компонента, j_n — электронная компонента, j_{nE} — дрейфовая компонента электронного тока, j_{nD} — диффузионная компонента электронного тока, j_{pE} — дрейфовая компонента дырочного тока, j_{pD} — диффузионная компонента дырочного тока.

Выражение для каждой из компонент тока дается следующими соотношениями:

$$j_{nE} = e\mu_n nE = \sigma_n E; \quad (10.89)$$

$$j_{pE} = e\mu_p pE = \sigma_p E; \quad (10.90)$$

$$j_{nD} = eD_n \frac{dn}{dx}; \quad (10.91)$$

$$j_{pD} = -eD_p \frac{dp}{dx}, \quad (10.92)$$

где D_n — коэффициент диффузии электронов, связанный с подвижностью электронов μ_n соотношением $D_n = \frac{k_B T}{e} \mu_n$. Аналогичные соотношения существуют для коэффициентов диффузии дырок D_p и подвижности дырок μ_p .

Задачи

- 10.1. Найти, чему равна собственная концентрация свободных носителей заряда в кремнии Si, германии Ge, арсениде галлия GaAs и антимониде индия InSb при комнатной температуре $T = 300$ К и температуре жидкого азота $T = 77$ К.
- 10.2. Кремний Si и арсенид галлия GaAs легированы донорной примесью до концентрации $N_D = 10^{17}$ см⁻³. Считая примесь полностью ионизованной, найти концентрацию основных и неосновных носителей заряда при температуре $T = 300$ К.
- 10.3. Найти концентрацию легирующей акцепторной примеси для кремния Si и германия Ge, при которой наступает вырождение концентрации свободных носителей заряда при комнатной температуре $T = 300$ К.
- 10.4. Найти удельное сопротивление ρ электронного и дырочного кремния Si с легирующей примесью $N_{D,A} = 10^{16}$ см⁻³ при комнатной температуре.
- 10.5. Рассчитать собственное удельное сопротивление ρ ; монокристаллов кремния Si, германия Ge, арсенида галлия GaAs и антимонида индия InSb при комнатной температуре.

ГЛАВА II

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

II.1. Взаимодействие электромагнитного излучения с твердым телом

Спектр электромагнитных излучений достаточно широк и охватывает длины волн с размерами от долей ангстрем до километров. Для физики твердого тела и ее приложений наиболее важными являются диапазоны спектра от инфракрасного до рентгеновского. Видимый диапазон спектра достаточно узок по длинам волн (от 0,4 мкм до 0,7 мкм). Тем не менее этот диапазон представляет особую значимость для приложений физики твердого тела. На рис. 11.1 представлен спектр электромагнитного излучения, включая диапазон видимого спектра с указанием наименований областей спектра, характерных энергий, длин волн и частот электромагнитного излучения [22, 34, 76].

Физической основой излучения света (электромагнитного излучения в видимом и близком к нему ультрафиолетовом и инфракрасном спектре) в твердых телах является рекомбинация и генерация неравновесных носителей, поскольку переходы электронов между состояниями происходят либо с испусканием, либо с поглощением квантов света. Для видимого и инфракрасного спектров излучения важны электронные переходы между валентной зоной и зоной проводимости. Электронные переходы между состояниями зоны проводимости и более глубоких энергетических зон в твердых телах сопровождаются поглощением или испусканием квантов в рентгеновском диапазоне спектра. Процессы, приводящие к рекомбинационному излучению в полупроводниках, как правило, представляют собой совокупность нескольких явлений. Возникновение неравновесных носителей под воздействием возбуждения может сопровождаться диффузией носителей заряда, дрейфом их в электрическом поле, захватом на ловушки и т. д.

Явление рекомбинационного излучения в полупроводниках получило название люминесценции. Люминесценция в полупроводниках может быть обусловлена различными по своей природе электронными переходами между валентной зоной и зоной проводимости. В зависимости от начального и конечного состояния различают семь типов переходов: А — межзонные переходы, т. е. переходы электронов между состояниями, расположенными в зоне проводимости и валентной зоне; В — внутризонные переходы, т. е. переходы электронов между состояниями, расположенными только в зоне проводимости или только в запрещенной зоне; С — переходы между примесными состояниями, энергетические уровни

которых расположены в запрещенной зоне; D — переходы между примесными состояниями и состояниями для электронов в зоне проводимости или дырок в валентной зоне; E — переходы с участием экситонов, т. е. переходы электронов между экситонным состоянием и состояниями, расположенными в валентной зоне, или для связанных экситонов с состояниями, расположенными в запрещенной зоне; I — внутрицентровые излучательные переходы, т. е. электронные переходы между двумя энергетическими уровнями, принадлежащими одному центру (рис. 11.2).

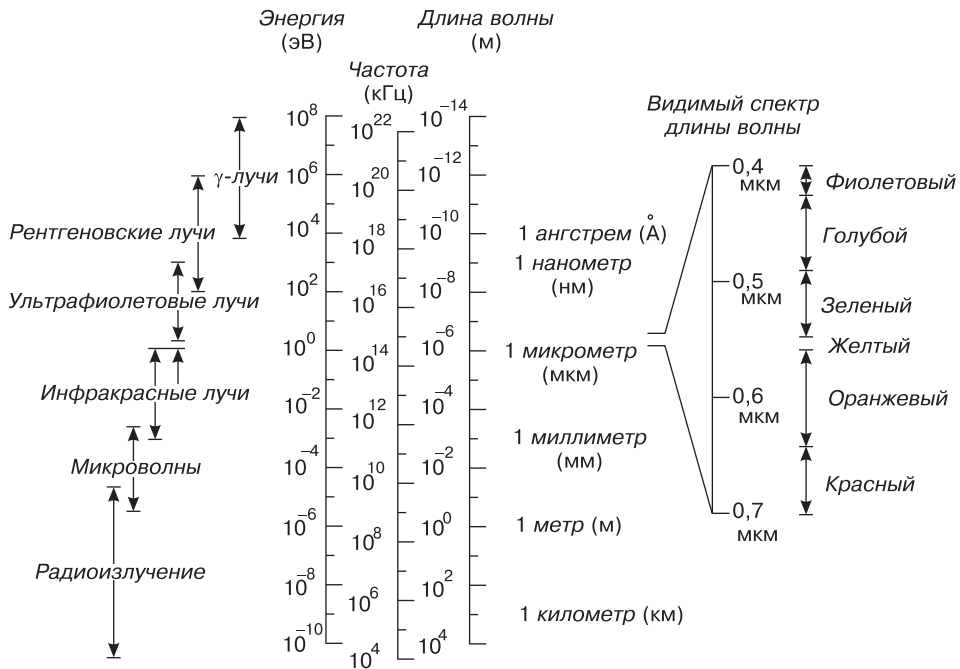


Рис. 11.1. Спектр электромагнитного излучения, включая диапазон видимого спектра

Для оптоэлектронных устройств наиболее важными являются оптические переходы типа A, E и D.

Межзонные переходы типа A обуславливают наиболее сильное поглощение или испускание света с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны, $h > E_g$. Эти оптические переходы также называют фундаментальными.

11.2. Оптические характеристики металлов, диэлектриков и полупроводников

Взаимодействие оптического излучения с твердым телом описывается тремя процессами: отражением, поглощением и пропусканием света. Если обозначить I_0 как интенсивность падающего света, I_T , I_A , I_R — как интенсивность прошедшего, поглощенного и отраженного света, то можно записать:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R.$$

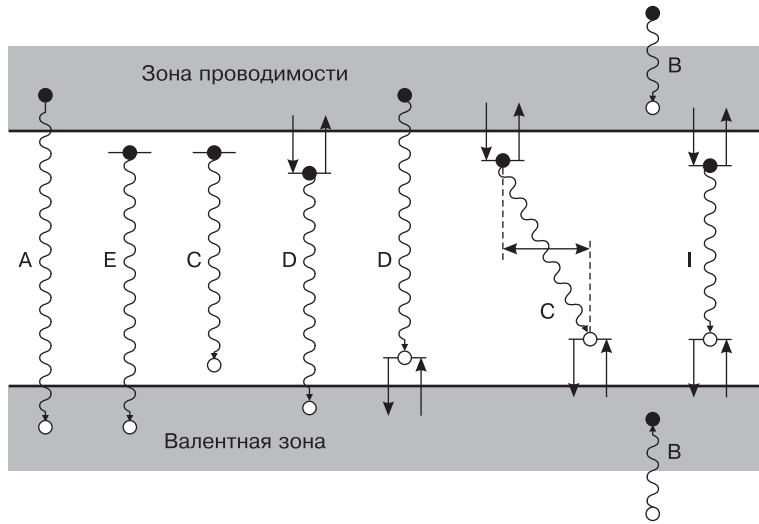


Рис. 11.2. Схематическое изображение процессов излучательной рекомбинации в полупроводниках при различных механизмах рекомбинации [32, 53]

При этом коэффициенты пропускания T , поглощения A и отражения R в сумме равняются единице:

$$T + A + R = 1.$$

Металлы являются непрозрачными в видимом диапазоне света. Это обусловлено тем, что при взаимодействии с квантом света электроны в зоне проводимости всегда могут перейти в возбужденное состояние, поскольку все состояния выше уровня Ферми свободны. Вследствие высокой концентрации свободных электронов поглощение света в металлах проходит в тонком приповерхностном слое, составляющем доли микрона. Поэтому только тонкие металлические пленки толщиной сотни ангстрем будут полупрозрачны в видимом диапазоне. Что касается высокоэнергетического рентгеновского диапазона, то в этом диапазоне металлы более прозрачны для электромагнитного излучения по сравнению с оптическим диапазоном.

Оптические свойства неметаллов — полупроводников и диэлектриков — характеризуются сложными зависимостями. Коэффициент преломления n определяется отношением скорости света в вакууме c к скорости света v в среде. Величина скорости света, в свою очередь, определяется диэлектрической проницаемостью ϵ и магнитной восприимчивостью μ . Поэтому коэффициент преломления будет равен

$$n = \sqrt{\epsilon\mu}.$$

Коэффициент поглощения A определяется структурой энергетических зон и наличием примесей. На рис. 11.3 приведены типичные зависимости коэффициента поглощения для кремния, германия и арсенида галлия [13, 82].

Коэффициент пропускания T для неметаллических сред будет определяться коэффициентом отражения и коэффициентом поглощения. Для видимого диапа-

зона коэффициент отражения слабо зависит от длины волны и спектральная зависимость коэффициента пропускания в основном определяется коэффициентом поглощения. На рис. 11.4 в качестве примера показана спектральная зависимость коэффициента пропускания для двуокиси кремния, содержащей 1 % оксида кобальта.

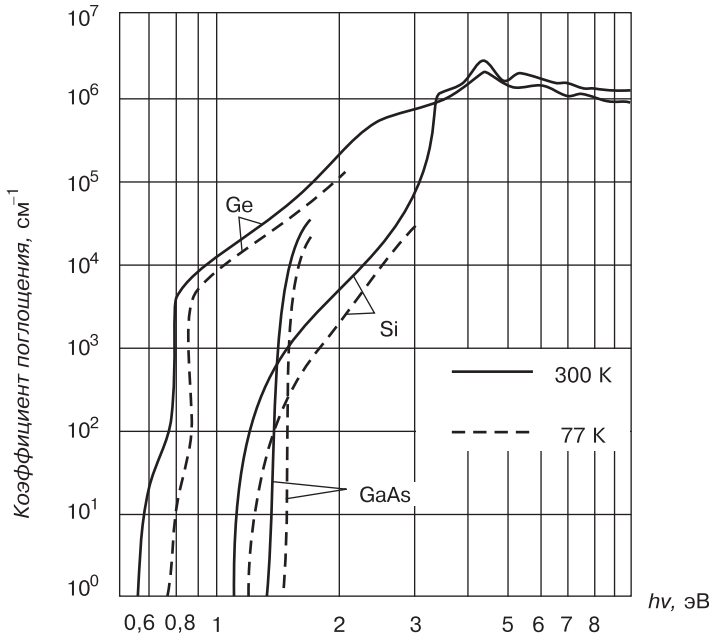
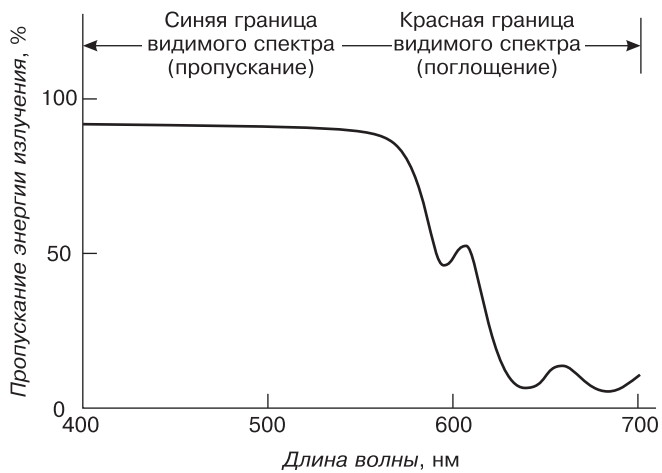


Рис. 11.3. Коэффициенты поглощения вблизи и выше края фундаментального поглощения для высокочистых монокристаллов кремния, германия и арсенида галлия [13, 82]

Рис. 11.4. Зависимость коэффициента пропускания для двуокиси кремния, содержащей 1 % оксида кобальта [98]



Здесь же остановимся только на такой оптической характеристике, связанной с поглощением, как цвет. Прозрачные материалы представляются окрашенными

вследствие селективного поглощения в видимом диапазоне оптического излучения, и цвет появляется как результат комбинации тех длин волн, которые прошли через этот материал. На рис. 11.5 в качестве примера показана спектральная зависимость коэффициента пропускания в видимом диапазоне для сапфира и рубина.

Сапфир относится к диэлектрикам, представляет из себя монокристалл оксида алюминия Al_2O_3 высокой чистоты и является бесцветным, поскольку его коэффициент пропускания в видимом диапазоне не зависит от длины волны. Рубин представляет из себя монокристалл оксида алюминия Al_2O_3 , в котором находится около 1 % оксида хрома Cr_2O_3 . Ионы хрома в рубине замещают ионы алюминия в кристаллической структуре и создают примесные уровни в середине запрещенной зоны Al_2O_3 . Переход электронов из валентной зоны на эти состояния обуславливает две сильные полосы поглощения, одна в голубой области около 0,4 мкм, другая в желтой области около 0,6 мкм, как видно из рис. 11.5. Непоглощенные части оптического излучения видимого спектрального диапазона смешиваются и обуславливают насыщенный красный цвет рубина.

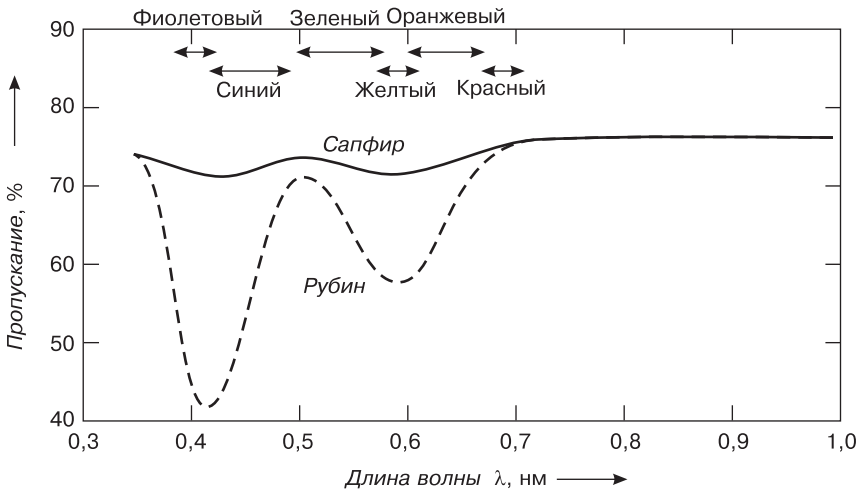


Рис. 11.5. Зависимость коэффициента пропускания сапфира и рубина [99]

11.3. Генерация и рекомбинация в полупроводниках и диэлектриках

Образование свободных носителей заряда в полупроводниках связано с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Для осуществления такого перехода электрон должен получить энергию, достаточную для преодоления запрещенной зоны. Эту энергию электрон получает от ионов решетки, совершающих тепловые колебания. Концентрация носителей заряда, вызванная термическим возбуждением в состоянии теплового равновесия, называется *равновесной*.

Однако, помимо теплового возбуждения, появление свободных носителей заряда может быть связано с другими причинами, например в результате облучения фотонами или частицами большой энергии, ударной ионизации, введения носителей заряда в полупроводник из другого тела (инжекция) и др. Возникшие таким образом избыточные носители заряда называются *неравновесными*. Процесс введения неравновесных носителей заряда называют *инжекцией*. Таким образом, полная концентрация носителей заряда равна

$$n = n_0 + \Delta n; \tag{11.1}$$

$$p = p_0 + \Delta p, \tag{11.2}$$

где n_0 и p_0 — равновесная концентрация, а Δn и Δp — неравновесные концентрации электронов и дырок. Если возбуждение избыточных электронов производилось из валентной зоны, а полупроводник однородный и не содержит объемного заряда, то концентрация избыточных электронов равна концентрации избыточных дырок:

$$\Delta n = \Delta p. \tag{11.3}$$

После прекращения действия механизма, вызвавшего появление неравновесной концентрации носителей, происходит постепенное возвращение к равновесному состоянию. Процесс установления равновесия заключается в том, что каждый избыточный электрон при встрече с вакантным местом (дыркой) занимает его, в результате чего пара неравновесных носителей исчезает. Явление исчезновения пары носителей получило название *рекомбинации*. В свою очередь возбуждение электрона из валентной зоны или примесного уровня, сопровождающееся появлением дырки, называется *генерацией* носителей заряда.

На рис. 11.6 G — это темп генерации, а R — темп рекомбинации свободных носителей заряда в собственном полупроводнике.

Скорость (темп) рекомбинации R пропорциональна концентрации свободных носителей заряда:

$$R = \gamma \cdot n \cdot p, \tag{11.4}$$

где γ — коэффициент рекомбинации. При отсутствии освещения (в темноте) $G = G_0$ и $R = R_0 = \gamma \cdot n_0 \cdot p_0$, величины n_0 и p_0 иногда называют темновыми концентрациями свободных электронов и дырок соответственно. Из формулы (11.4), учитывая закон действующих масс $n_0 \cdot p_0 = n_i^2$, получим

$$R_0 = \gamma \cdot N_C N_V \cdot e^{-\frac{E_g}{k_B T}}, \tag{11.5}$$

где $E_g = E_C - E_V$ — ширина запрещенной зоны. Таким образом, скорость рекомбинации R_0 будет больше в узкозонных полупроводниках и при высоких температурах.

Если в полупроводнике нет электрического тока и объемных зарядов, то изменение во времени неравновесных концентраций электронов и дырок в зонах

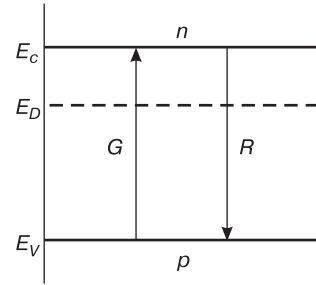


Рис. 11.6. Генерация и рекомбинация свободных электронов и дырок в полупроводниках

определяется уравнениями

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = G - R. \quad (11.6)$$

Скорости (темпы) генерации и рекомбинации имеют две составляющие:

$$G = \Delta G + G_0, \quad R = \Delta R + R_0, \quad (11.7)$$

где ΔG , ΔR — темпы генерации и рекомбинации только неравновесных электронов, т. е. ΔG — это темп генерации электронов и дырок за счет освещения полупроводника, $R_0 = \gamma \cdot n_0 \cdot p_0$ и $\Delta R = \gamma \cdot \Delta n \cdot \Delta p$. Используя равенства (11.1), (11.2) и (11.4), уравнение (11.6) можно свести к следующему:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\gamma(n_0 + p_0 + \Delta n)\Delta n. \quad (11.8)$$

Рассмотрим процесс рекомбинации неравновесных носителей заряда (т. е. при выключении освещения в момент времени $t = 0$). Общее решение уравнения (11.8) довольно сложное. Поэтому рассмотрим два частных случая.

В собственном полупроводнике при сильном освещении концентрация избыточных электронов много больше суммы концентраций равновесных электронов и дырок $\Delta n \gg n_0 + p_0$. Из (11.8) получим:

$$\Delta p = \Delta n = \frac{\Delta n_0}{1 - \gamma \cdot \Delta n_0 \cdot t}, \quad (11.9)$$

где Δn_0 — начальная концентрация неравновесных носителей заряда. Спад концентрации происходит по гиперболическому закону.

В донорном полупроводнике в случае полной ионизации доноров $n_0 = N_D$, $p_0 \ll n_0$. Будем также считать, что концентрация неравновесных носителей существенно меньше концентрации основных носителей $\Delta n \ll n_0$. Это условие часто называют критерием низкого уровня инжекции. Отметим, что при условии низкого уровня инжекции проводимость, а следовательно, и удельное сопротивление полупроводника не меняются, как следует из уравнений (10.85) и (10.86).

С учетом критерия низкого уровня инжекции уравнение (11.9) сводится к виду

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\gamma n_0 \Delta n = -\frac{\Delta n}{\tau_n}, \quad (11.10)$$

где τ_n — время жизни неосновных носителей, которое имеет следующее значение:

$$\tau_n = \frac{1}{\gamma n_0} = \frac{1}{\gamma N_D}. \quad (11.11)$$

Уравнение (11.10) легко решается:

$$\Delta n = \Delta n_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_n}}. \quad (11.12)$$

Величина τ_n имеет смысл среднего времени жизни неравновесных электронов в зоне проводимости. Полученные решения соответствуют кривой, изображенной на рис. 11.7. Из формулы (11.12) видно, что процесс рекомбинации описывается экспоненциальной зависимостью от времени, причем среднее время жизни представляет собой такой отрезок времени, за который концентрация избыточных носителей изменяется в « e » раз.

В заключение отметим, что неравновесные носители заряда появляются только в том случае, если энергия фотонов при освещении полупроводника превышает ширину запрещенной зоны ($h\nu > E_g$).

11.3.1. Излучательная рекомбинация в прямозонных и непрямозонных полупроводниках

Рассмотрим квантовый переход электрона из состояния i в зоне проводимости в состояние j в валентной зоне с испусканием фотона $h\nu$.

Как было отмечено в гл. 9, потолок валентной зоны для полупроводников, соответствующий экстремуму зависимости $E(k)$, находится в центре зоны Бриллюэна при $k = 0$. Дно зоны проводимости в различных полупроводниках может находиться как в центре зоны Бриллюэна при $k = 0$, так и в других точках зоны Бриллюэна при $k \neq 0$. Первый тип полупроводников получил название прямозонных (потолок валентной зоны и дно зоны проводимости находятся при $k = 0$), а второй тип полупроводников — непрямозонных (потолок валентной зоны находится при $k = 0$, а дно зоны проводимости — при $k \neq 0$). Излучательная рекомбинация в этих двух типах полупроводников имеет особенности.

В [2, 22, 76] на основе теории возмущения показано, что для осуществления оптического перехода как с испусканием, так и с поглощением фотона, в твердых телах необходимо выполнение двух законов сохранения — энергии и волнового вектора:

$$E_i = E_j \pm h\nu, \tag{11.13}$$

$$k_i = k_j \pm k_{\text{фот}}. \tag{11.14}$$

Знак «плюс» соответствует поглощению, а знак «минус» — испусканию. Импульс фотона $k_{\text{фот}}$ с длиной волны $\lambda = 1 \text{ мкм}$ соответствует изменению энергии электрона при параболическом законе дисперсии всего на 10^{-7} эВ. Таким образом, значением $k_{\text{фот}}$ в выражении (11.14) можно пренебречь и считать, что оптический переход возможен лишь между состояниями с одинаковыми значениями волнового вектора. Тогда закон сохранения квазиимпульса (11.14) примет вид

$$k_i = k_j. \tag{11.15}$$

На дисперсионной диаграмме (рис. 11.8, слева) такой переход изображается вертикальной линией и называется прямым переходом. Как видно из диаграммы, значения волнового вектора в начальном и конечном состояниях одинаковы.

Закон сохранения волнового вектора (11.15) вытекает из условия трансляционной симметрии кристалла, поскольку волновые функции электронов пред-

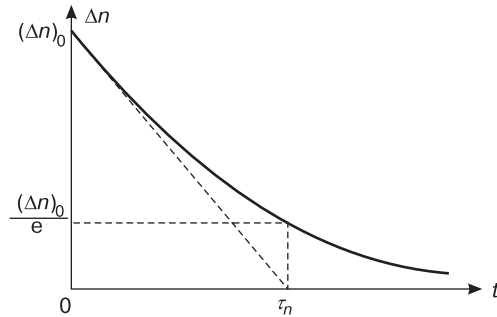


Рис. 11.7. Спад неравновесной концентрации электронов во времени в доборном полупроводнике

ставлены в виде функций Блоха [80]. Различные нарушения трансляционной симметрии реального кристалла, определяемые дефектами, будут выполнять роль рассеивающих центров и приводить к возможности нарушения закона (11.15).

Для реализации оптического перехода из состояния i в состояние j с различными значениями волновых векторов $k \neq 0$ необходим дополнительный процесс рассеяния с участием какого-либо рассеивающего центра или квазичастицы, взаимодействие с которой способно изменить волновой вектор электрона (или дырки). Такими квазичастицами или рассеивающими центрами могут быть кванты колебаний кристаллической решетки (фононы), свободные носители заряда (электроны и дырки), примесные атомы, границы раздела и т. д.

На рис. 11.8 справа представлен оптический переход $i \rightarrow j$ с испусканием фотона $h\nu$ за счет взаимодействия с фононом $\hbar\Omega$. Такой переход возможен во втором приближении теории возмущений и обладает значительно меньшей вероятностью, чем прямой переход [80, 81, 103].

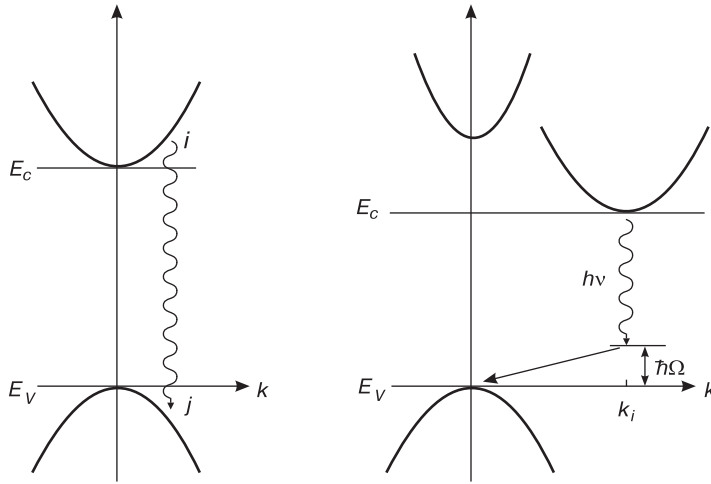


Рис. 11.8. Прямые (слева) и непрямые (справа) межзонные излучательные переходы

Условия осуществления такого перехода, как видно из рис. 11.8 (справа), можно записать так:

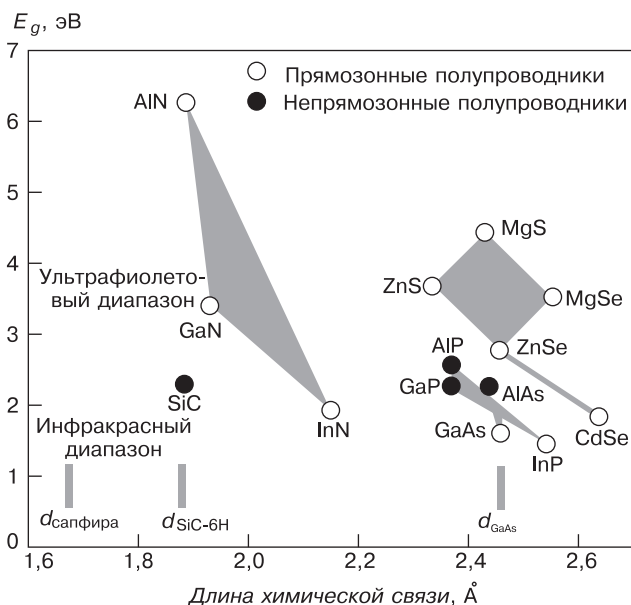
$$E_i = E_j + h\nu \pm \hbar\Omega, \tag{11.16}$$

$$k_i = k_j \pm k_{\text{фон}}. \tag{11.17}$$

Знаки в этих выражениях соответствуют поглощению или испусканию фонона. Оптические переходы между состояниями с различными значениями волнового вектора называются непрямыми.

Ширина запрещенной зоны полупроводниковых соединений зависит от вида элементов, входящих в его состав. Чем меньше длина химической связи между атомами, тем, как правило, больше ширина запрещенной зоны. На рис. 11.9 показана зависимость ширины запрещенной зоны от длины химической связи для различных полупроводниковых соединений (нитридов, фосфидов, арсенидов и селенидов).

Рис. 11.9. Зависимость ширины запрещенной зоны для различных полупроводниковых соединений (нитридов, фосфидов, арсенидов и селенидов) от длины химической связи [35]



Типичными полупроводниками с прямозонной энергетической структурой являются GaAs, GaP, GaN, InGaAsP. К полупроводникам с непрямозонной энергетической структурой относятся германий Ge и кремний Si.

При межзонных переходах в непрямозонных полупроводниках необходимо участие третьей частицы с малой энергией, но большим квазиимпульсом. Такой частицей в твердых телах является акустический фонон. Поскольку вероятность излучательных переходов с участием трех частиц ниже, чем двух, то, следовательно, в непрямозонных полупроводниках вероятность излучательной рекомбинации будет всегда меньше, чем в прямозонных.

Для оптоэлектронных устройств предпочтительнее использовать полупроводниковые соединения с прямозонной энергетической структурой, спектральный диапазон которых лежит в области фундаментального поглощения [52, 22, 13, 37, 42].

Полупроводниковые лазеры

Излучательная рекомбинация в прямозонных полупроводниках является базой, на физических принципах которой реализованы светодиоды и полупроводниковые лазеры. Устройство и принцип работы их более подробно описан в гл. 14. Здесь же отметим, что полупроводниковые лазеры нашли широкое применение в науке и технике. Например, они используются для записи и считывания информации. Благодаря компактным размерам полупроводникового лазера удалось разработать устройства для записи/считывания лазерных компакт-дисков, широко применяемых в компьютерной и бытовой аудио- и видеотехнике. На рис. 11.10 приведены оптическая схема и внешний вид устройства для записи/считывания лазерных компакт-дисков.

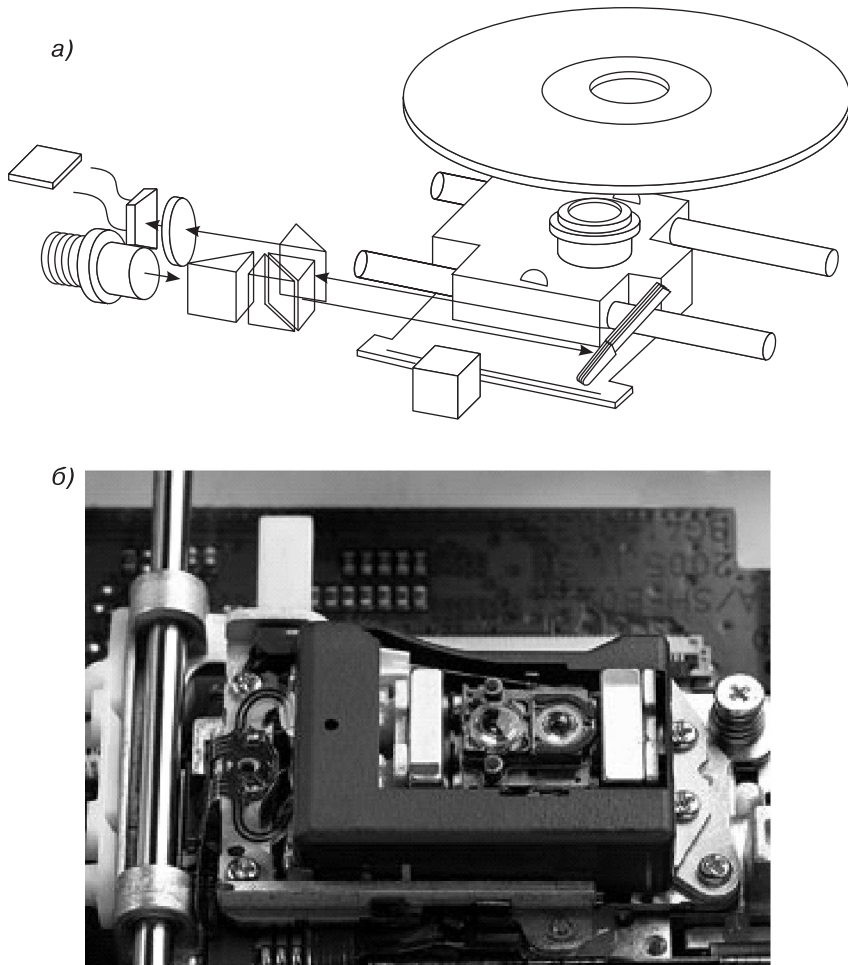


Рис. 11.10. Устройство записи/считывания лазерных компакт-дисков: а) — оптическая схема; б) — внешний вид устройства, основной частью которого является полупроводниковый лазер

11.3.2. Безызлучательная рекомбинация с участием глубоких примесей

Основным механизмом безызлучательного генерационно-рекомбинационного процесса является рекомбинация через глубокие уровни в запрещенной зоне полупроводников, называемая механизмом Шокли–Рида. Для моноэнергетического рекомбинационного уровня, расположенного вблизи середины запрещенной зоны полупроводника, выражение для темпа генерации (рекомбинации) имеет вид [49, 60]

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{\gamma_n \gamma_p N_t (pn - p_1 n_1)}{\gamma_n (n + n_1) + \gamma_p (p + p_1)}. \quad (11.18)$$

Параметры, входящие в соотношение (11.18), имеют следующие значения: γ_n , γ_p — вероятности захвата электронов и дырок на рекомбинационный уровень; N_t — концентрация рекомбинационных уровней; n , p — концентрации неравновесных носителей; n_1 , p_1 — концентрации равновесных носителей в разрешенных зонах при условии, что рекомбинационный уровень совпадает с уровнем Ферми.

На рис. 11.11 приведены схемы электронных переходов между зоной проводимости и валентной зоной с участием рекомбинационных центров для различных значений концентрации неосновных носителей. Рекомбинационные центры на зонных диаграммах отмечены в виде широкой полосы вблизи середины запрещенной зоны. В первом случае показано состояние термодинамического равновесия $R = G$. Во втором случае показано состояние, в котором концентрация неосновных носителей n_p превышает равновесное значение n_{p0} , при этом рекомбинация превалирует над генерацией. В третьем случае показано состояние, в котором концентрация неосновных носителей n_p меньше равновесного значения n_{p0} , при этом генерация превалирует над рекомбинацией.

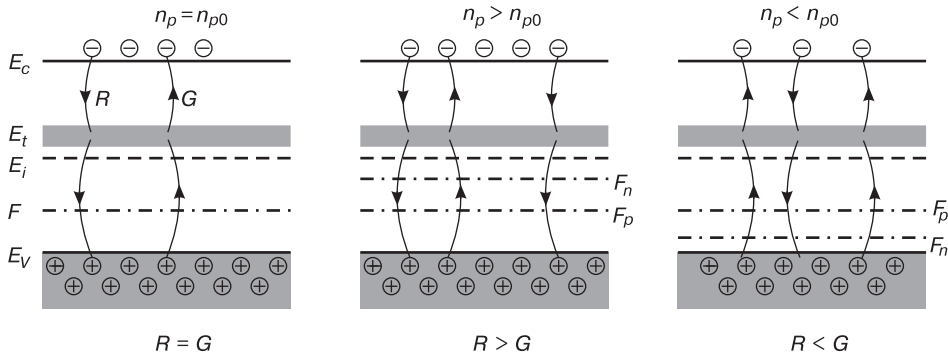


Рис. 11.11. Схема, иллюстрирующая балансы процессов генерации и рекомбинации в равновесных и неравновесных условиях

Из уравнения (11.18) следует, что если произведение концентрации неравновесных носителей $p \cdot n$ будет больше, чем произведение концентрации равновесных носителей $p_1 \cdot n_1$ ($p \cdot n > p_1 \cdot n_1$), то правая часть уравнения (11.18) будет положительной, а скорость изменения концентрации неравновесных носителей dn/dt будет отрицательной. Таким образом, концентрация неравновесных носителей будет убывать и рекомбинация будет преобладать над генерацией.

Если соотношения будут обратными, концентрация неравновесных носителей будет возрастать, и генерация будет преобладать над рекомбинацией.

11.3.3. Экситоны Френкеля и Ванье – Мотта

Электроны и дырки, образующиеся в процессе генерации, испытывают кулоновское взаимодействие. Это взаимодействие приводит к тому, что неравновесные электроны и дырки следует рассматривать в координатном пространстве как связанную электронно-дырочную пару — экситон. Экситон — это квазичастица, возникающая при бестоковых возбуждениях в полупроводниках. В зависимости от характера связи существует два типа экситонов. Первый тип — свободные

экситоны большого радиуса (экситоны Ванье–Мотта), характерные размеры которых достигают десятков межатомных расстояний. Второй тип — связанные экситоны малого радиуса (экситоны Френкеля), размеры которых не превышают одного межатомного расстояния [76, 85].

Свободные экситоны

Экситон большого радиуса можно рассматривать как водородоподобный атом, аналогично водородоподобной модели мелких донорных или акцепторных состояний.

Энергия связи экситона выражается в этой модели так же, как и для атома водорода, и имеет вид

$$E_n = -\frac{m_r e^4}{8 \cdot (\varepsilon_r \varepsilon_0 h)^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (11.19)$$

где m_r — приведенная масса электрона и дырки; ε_r — диэлектрическая проницаемость рассматриваемого кристалла; n — главное квантовое число экситона.

При $n = 1$ получаем энергию связи для основного состояния экситона. Для основного состояния можно определить радиус экситона r как среднее расстояние между неравновесным электроном и дыркой в связанном состоянии:

$$r = \frac{m_0}{m_r} \frac{1}{\varepsilon_r} a_B, \quad (11.20)$$

где a_B — боровский радиус атома водорода, равный 0,52 ангстрема. Полная энергия экситона состоит из суммы его кинетической энергии $\hbar^2 k^2 / (2 \cdot M)$, определяемой движением центра масс, и потенциальной энергии $E_n + E_g$:

$$E(k) = E_g + E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2 \cdot M} = E_g - \frac{m_r e^4}{8 \cdot (\varepsilon_r \varepsilon_0 h)^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2 \cdot M}, \quad (11.21)$$

где k — волновой вектор экситона как целой частицы, $M = m_n^* + m_p^*$ — эффективная масса экситона.

Каждая из зависимостей $E(k)$ с заданным n образует экситонную зону (рис. 11.12, слева). Экситонный спектр впервые наблюдался в 1952 году в кристаллах Cu_2O при температуре жидкого азота, когда удалось наблюдать девять линий водородоподобной экситонной серии [48, 76].

Минимальная энергия $E_{gx} = E_g - E_{ex}$, необходимая для создания экситона, называется экситонной шириной запрещенной зоны.

Прямой оптический переход из экситонного состояния с испусканием фотона $\hbar\omega$ требует выполнения законов сохранения энергии и квазиимпульса:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2 \cdot M} + E_g + E_n, \quad (11.22)$$

$$\hbar k_{\text{фотон}} = \hbar k. \quad (11.23)$$

Поскольку квазиимпульс фотона существенно меньше квазиимпульса электрона и дырки, то оптические переходы возможны только в состоянии $k = 0$.

При фундаментальном поглощении возможны не прямые экситонные переходы (рис. 11.8 справа). Законы сохранения в этом случае будут иметь вид

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2 \cdot M} + E_g + E_n - \hbar\Omega. \quad (11.24)$$

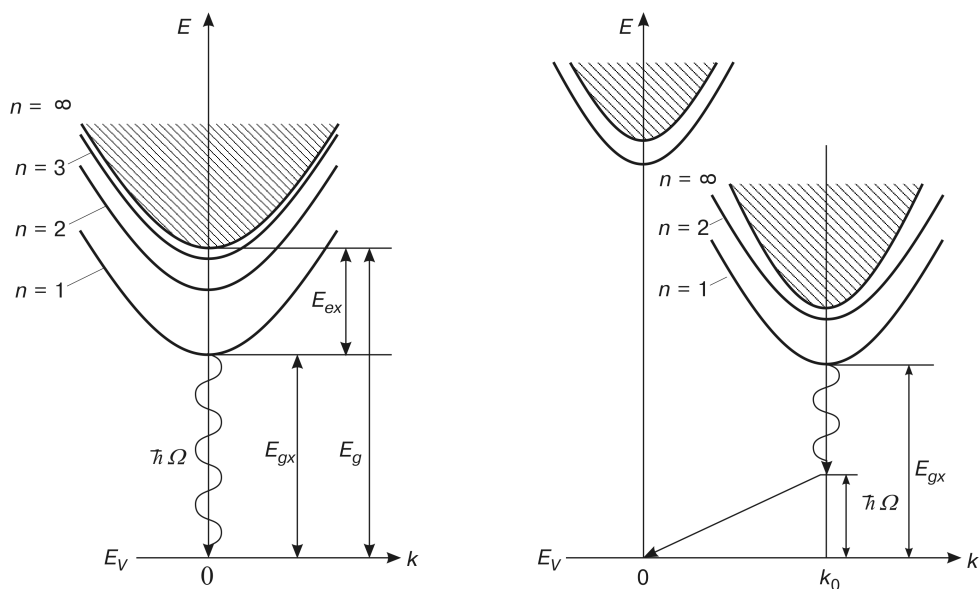


Рис. 11.12. Прямые (слева) и непрямые (справа) экситонные оптические переходы

Из соотношения (11.21) следует, что энергия связи для основного состояния экситона равна:

$$E_{ex} = |E_1| = \frac{m_r e^4}{8 \cdot (\varepsilon_r \varepsilon_0 h)^2} = \frac{m_r}{m_0} \varepsilon_r^2 R_y. \quad (11.25)$$

Эту величину называют также энергией диссоциации экситона или по аналогии с постоянной Ритберга для атома водорода ($R_y = 13,6$ эВ), — экситонным Ритбергом. Значение энергии диссоциации свободного экситона, рассчитанное согласно соотношению (11.25) при значении эффективной массы $m_r = 0,067m_0$, диэлектрической проницаемости ε_r , равной 12, составляет 5,6 мэВ, а значение экситонного радиуса — 10,6 нм. Учет реальной зонной структуры полупроводников существенно модифицирует энергетический спектр экситонов. В табл. 11.1 приведены значения эффективных масс электронов и дырок, диэлектрической проницаемости, энергии ионизации экситона и экситонного радиуса для различных полупроводниковых материалов [148, 154].

Жирным шрифтом в табл. 11.1 выделены те значения энергии ионизации экситона, которые превышают значение тепловой энергии при комнатной температуре ($k_B T_{комн} = 26$ мэВ). Из таблицы следует, что для основного спектра полупроводниковых материалов энергия диссоциации свободных экситонов существенно меньше, чем тепловая энергия. Следовательно, экситонная рекомбинация для экситонов Ванье–Мотта при комнатной температуре не дает значительных вкладов в люминесценцию из-за высокой вероятности термической диссоциации экситона. Кроме того, в случае непрямозонных полупроводников необходимость во взаимодействии с фононом при излучательной рекомбинации существенно уменьшает интенсивность экситонной рекомбинации.

Таблица 11.1. Параметры экситонов в различных полупроводниковых материалах

Материал	m^*_n , в ед. m_0	m^*_p , в ед. m_0	ϵ_r	E_{ex} , мэВ	r_{ex} , нм
GaN	0,20	0,80	9,3	25,2	3,1
InN	0,12	0,50	9,3	15,2	5,1
GaAs	0,063	0,50	13,2	4,4	12,5
InP	0,079	0,60	12,6	6,0	9,5
GaSb	0,041	0,28	15,7	2,0	23,2
InAs	0,024	0,41	15,2	1,3	35,5
InSb	0,014	0,42	17,3	0,6	67,5
ZnS	0,34	1,76	8,9	49,0	1,7
ZnO	0,28	0,59	7,8	60,0	2,2
ZnSe	0,16	0,78	7,1	35,9	2,8
CdS	0,21	0,68	9,4	24,7	3,1
ZnTe	0,12	0,6	8,7	18,0	4,6
CdSe	0,11	0,45	10,2	11,6	6,1
CdTe	0,096	0,63	10,2	10,9	6,5
HgTe	0,031	0,32	21,0	0,87	39,3

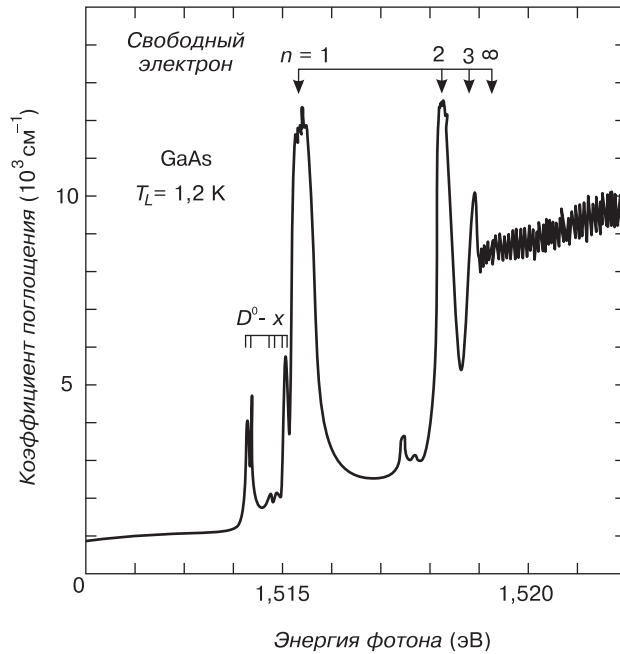
На рис. 11.13 показан спектр поглощения при $T = 1,2$ К для арсенида галлия GaAs. В спектре указаны экситонные пики поглощения с $n = 1, 2, 3$. Энергетический зазор D^0-X соответствует критерию возбуждения нейтрального донора D^0 в состоянии X зоны проводимости.

Связанные экситоны

При определенных условиях неравновесные электрон и дырка в кристаллах могут образовывать не только экситон, свободно перемещающийся по кристаллу и называемый свободным (экситон Ванье–Мотта), но и локализованный на дефекте экситон малого радиуса, являющийся связанным (экситон Френкеля).

В большинстве случаев связанные экситоны образуются на нейтральных центрах, хотя в определенных условиях возможно их образование и на заряженных дефектах. С высокой вероятностью связанные экситоны образуются на *изоэлектронных* ловушках. Изоэлектронной примесью называется атом такого элемента, который находится в одной группе периодической таблицы с замещаемым атомом. Однако не любая изоэлектронная примесь способна связать экситон. Изоэлектронные примеси замещения образуют связанные экситоны тогда, когда примесный и замещаемый атомы существенно отличаются как по электроотрицательности, так и по ковалентным радиусам. В этом случае примесный атом искажает потенциальную энергию электрона в решетке, образуя при этом глубокую потенциальную яму, не превышающую в размере межатомное расстояние. В эту потенциальную яму вблизи изоэлектронной примеси захватывается электрон или дырка. После того, как носитель одного знака (например электрон) будет захвачен — локализован, изоэлектронный центр приобретает заряд и затем довольно легко захватывает носитель противоположного знака (в нашем случае — дырку). Таким образом, образуется связанная электронно-дырочная пара в виде экситона, сильно локализованного в пространстве. Экситон Френкеля имеет два существенных отличия по сравнению с экситоном Ванье–Мотта.

Рис. 11.13. Спектр поглощения чистого образца GaAs при температуре $T = 1,2$ К [2, 43]



1) Энергетический уровень основного состояния экситона Френкеля находится ниже аналогичного уровня экситона Ванье–Мотта, т. е. энергия диссоциации E_{ex} для связанного экситона больше, чем для экситона Ванье–Мотта. Для некоторых материалов энергия диссоциации может составлять доли электрон-вольта. Поэтому экситон Френкеля более стабилен при комнатной температуре по сравнению с экситоном большого радиуса.

2) Поскольку экситон Френкеля локализован в координатном пространстве, то, согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга, он полностью делокализован в k -пространстве. Используя соотношение неопределенностей $\Delta p \cdot \Delta r \geq \hbar$, проведем оценку величины Δk . Если область локализации электрона в координатном пространстве $\Delta r \sim a$, то изменение импульса $\Delta p = \Delta(\hbar k) = \hbar \Delta k \geq \frac{\hbar}{\Delta r} = \frac{\hbar}{a}$. Отсюда следует, что

$$\Delta k \geq \frac{1}{a}. \quad (11.26)$$

Другими словами, квазиволновой вектор связанного экситона может принимать любые значения в пределах зоны Бриллюэна. Этот факт достаточно важен для непрямозонных полупроводников, поскольку не требует для связанных экситонов участия фононов в излучательной рекомбинации.

Механизм излучательной рекомбинации связанных экситонов является весьма эффективным в полупроводниках с непрямой структурой энергетических зон (кремний, германий, фосфит галлия), поскольку вероятность излучательной рекомбинации через такой центр существенно больше вероятности непрямых межзонных переходов. Типичным примером изоэлектронной ловушки может служить атом азота N в фосфиде галлия (GaP) — полупроводнике с непрямой

структурой энергетических зон. Атом азота N замещает атом фосфора P в узлах решетки. Азот N и фосфор P имеют одинаковую внешнюю электронную конфигурацию ($1s^2 2s^2 2p^3$ и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$), поскольку оба принадлежат к V группе элементов периодической системы, а структуры их внутренних оболочек сильно различаются.

Спектр излучательной рекомбинации связанных экситонов более узкий, чем спектр свободных экситонов, т. к. связанный экситон локализован в координатном пространстве и его кинетическая энергия невелика по сравнению с таковой у свободного экситона большого радиуса.

11.4. Уравнение непрерывности

Динамика изменения неравновесных носителей по времени при наличии генерации и рекомбинации в полупроводнике, а также при протекании электрического тока определяется уравнением непрерывности. Для полупроводника n -типа уравнение непрерывности будет описывать динамику изменения концентрации дырок p_n :

$$\frac{dp_n}{dt} = -\frac{1}{q} \operatorname{div}(J_p) + G_p - R_p, \quad (11.27)$$

где J_p — плотность дырочного тока, включающая дрейфовую и диффузионную компоненты, G_p — темп генерации неравновесных носителей, а R_p — темп рекомбинации.

Уравнение непрерывности — это уравнение сохранения числа частиц в единице объема. Это уравнение показывает, как и по каким причинам изменяется концентрация неравновесных дырок со временем. Во-первых, концентрация дырок может изменяться из-за дивергенции потока дырок, что учитывает первое слагаемое в правой части уравнения. Во-вторых, концентрация дырок может изменяться из-за генерации (ударная ионизация, ионизация под действием света и т. д.). В-третьих, концентрация дырок может изменяться из-за их рекомбинации, что учитывает третье слагаемое [49, 82].

Если левая часть уравнения (11.27) отлична от нуля, то уравнение непрерывности описывает динамические, зависящие от времени концентрации неравновесных носителей $p_n(x, t)$. Затем это выражение используется для анализа частотных и переходных характеристик полупроводниковых приборов.

Если левая часть уравнения (11.27) равна нулю, то уравнение непрерывности описывает стационарные значения концентрации неравновесных носителей $p_n(x)$. Это выражение используется для расчета статических вольт-амперных характеристик приборов. В стационарном состоянии (при отсутствии генерации) уравнение непрерывности переходит в обычное диффузионное уравнение.

С учетом отмеченных выше допущений уравнение непрерывности имеет вид

$$\frac{d^2 p_n}{dx^2} - \frac{p_n - p_{n0}}{L_p^2} = 0, \quad (11.28)$$

где L_p — диффузионная длина.

Введем следующие граничные условия:

- при $x = 0$, $p_n = p_n$;
- при $x \rightarrow \infty$, $p_n = p_{n0}$.

Решение дифференциального уравнения с граничными условиями имеет вид

$$p_n - p_{n0} = p_n(x=0) \cdot e^{-x/L_p}. \quad (11.29)$$

Из соотношения (11.29) следует, что диффузионная длина L_p есть среднее расстояние, на которое неравновесные носители распространяются от области возмущения (инъекции). Соотношение, связывающее коэффициент диффузии D_p , длину диффузии L_p и время жизни τ_p неравновесных носителей, имеет следующий вид:

$$D_p \tau_p = L_p^2. \quad (11.30)$$

11.5. Электрон-фононные взаимодействия. Полярон Фрёлиха

Эффектом первого порядка для электрон-фононного взаимодействия, рассмотренным в гл. 10, является рассеяние свободных электронов и дырок на оптических и акустических фононах. В то же время существует эффект второго порядка, связанный с тем, что в ряде случаев фононы могут менять энергетический спектр для свободных носителей заряда. Это явление получило название «поляронный эффект», а носитель заряда, взаимодействующий с фононами, — «полярон».

Классическим примером поляронного эффекта является взаимодействие электронов проводимости с длинноволновыми продольными оптическими колебаниями в ионных кристаллах. В этом случае свободный электрон за счет своего электрического поля поляризует ионный остов, возникает потенциальная яма для этого электрона, и при ее значительной величине возникает автолокализация электрона. Таким образом, электрон сам формирует потенциальную яму и за счет электростатического взаимодействия ее удерживает. Это состояние называют поляроном сильной связи. Полярон сильной связи может перемещаться по кристаллу, но вследствие необходимости сильной поляризации в решетке ионного кристалла эффективная масса полярона будет значительно превышать эффективную массу свободного носителя (электрона или дырки).

Количественным параметром, определяющим взаимодействие свободных электронов с колебаниями решетки, является коэффициент α , называемый Фрёлиховой константой связи:

$$\alpha = (m^*/2\hbar^3\omega_0)^{1/2}(e^2/\varepsilon), \quad (11.31)$$

$$\bar{\varepsilon}^{-1} = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1} = R_y^*/\hbar\omega, \quad (11.32)$$

где m^* — эффективная масса электрона, ω — частота продольных оптических фононов, ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, R_y^* — эффективный Ритберг,

отличающийся от энергии ионизации атома водорода, составляющей 13,6 эВ, на коэффициент $m^*/(m_0\varepsilon^2)$, характеризующий среду.

В зависимости от значения константы связи α различают поляроны сильной связи для $\alpha \gg 1$ и для $\alpha < 1$ — поляроны слабой связи. Для поляронов сильной связи, или поляронов Фрëлиха, характерен большой радиус и наблюдается автолокализация.

Задачи

- 11.1. Свет падает на образец кремния, легированный донорами с концентрацией $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При этом генерируется $10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ электронно-дырочных пар. Генерация происходит равномерно по образцу. Имеется 10^{15} см^{-3} центров генерации-рекомбинации с энергией $E_t = E_i$, поперечные сечения захвата электронов и дырок равны 10^{-14} см^2 . Рассчитать:
- установившиеся концентрации электронов и дырок после включения света;
 - время релаксации системы после выключения света τ_p и время жизни τ_0 .
- 11.2. Образец арсенида галлия GaAs подвергается внешнему воздействию, в результате которого генерируется $10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ электронно-дырочных пар. Уровень легирования $N_D = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, время жизни $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, $T = 300 \text{ К}$. Вычислить:
- коэффициент рекомбинации;
 - избыточную концентрацию неосновных носителей заряда.

ГЛАВА 12

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

В 1911 году Камерлинг-Оннес обнаружил явление, которое заключалось в обращении в нуль сопротивления образца при очень низких температурах. Оно получило название *сверхпроводимости*. В эксперименте Камерлинг-Оннеса с ртутью (Hg) сопротивление R падало, обращаясь практически в нуль, не постепенно, а скачком в интервале температур, составлявшем несколько сотых долей градуса (рис. 12.1). Температура, при которой образец переходил в сверхпроводящее состояние, — *критическая температура* T_c , для ртути составила около 4,2 К (позднее была уточнена и составила 4,15 К). В 1914 году Камерлинг-Оннес установил, что ток, возбужденный однажды в замкнутом сверхпроводящем контуре, практически не ослабевает со временем. Несколько позже он наглядно продемонстрировал это, перевезя сверхпроводящее кольцо с текущим по нему током из голландского города Лейдена в английский Кембридж.

В дальнейшем способность переходить в состояние с нулевым сопротивлением была обнаружена как в чистых металлах (табл. 12.1), так и в металлических соединениях, полупроводниках и оксидах. Самой высокой критической температурой среди чистых веществ обладает ниобий ($T_c = 9,5$ К), а наиболее низкой — иридий ($T_c = 0,14$ К).

До 1986 года наиболее высокотемпературным сверхпроводником считался Nb_3Ge с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 23,4$ К. В настоящее время установлено, что самые высокие температуры, при которых имеет место эффект сверхпроводимости, наблюдаются именно в сплавах и соединениях, например в системе Tl-Ba-Ca-Cu-O при определенном составе оксида такой переход наблюдается при 125 К.

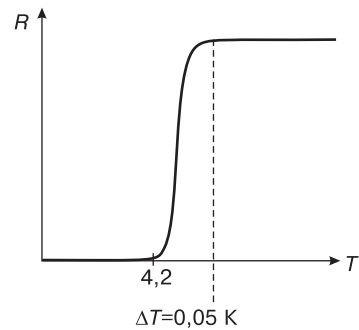


Рис. 12.1. Вид зависимости сопротивления ртути от температуры в опыте Камерлинг-Оннеса

Таблица 12.1. Значения критической температуры для некоторых металлов

Металл	Nb	Tc	V	Ti
T_c , К	9,5	8,0	5,3	0,4

Сразу после открытия сверхпроводимости сам по себе факт уменьшения сопротивления при близких к абсолютному нулю температурах не казался ученым неожиданным. Не поддавалось объяснению скачкообразное исчезновение сопротивления. Не было никакого теоретического подхода, способного дать толкование этого факта, поэтому явление сверхпроводимости почти полвека остава-

лось загадкой. Только в 1957 году американскими учеными Бардином, Купером и Шриффером была создана микроскопическая теория сверхпроводимости (БКШ), за что эти ученые были удостоены звания нобелевских лауреатов.

Многочисленные экспериментальные данные получили наконец объяснение. В настоящее время продолжается интенсивная работа по изучению сверхпроводящего состояния вещества. Возникла новая область техники — прикладная сверхпроводимость. Идеи теории сверхпроводимости оказались важными для других областей, например физики атомного ядра и астрофизики. Физика низких температур и квантовая теория являются ровесницами. Обе они возникли в начале XX столетия. Дальнейшее развитие физики показало, что явления, наблюдаемые вблизи абсолютного нуля, могут быть объяснены только на основе квантово-механических представлений, более того, сверхпроводимость и сверхтекучесть вещества являются, пожалуй, единственными примерами состояния вещества, в которых наиболее ярко в макроскопическом масштабе проявляются квантовые закономерности [70].

12.1. Эффект Мейснера. Сверхпроводники первого и второго рода

Еще в 1913 году были проделаны опыты, показавшие, что сверхпроводящее состояние вещества можно разрушить не только путем нагревания образца, но и посредством пропускания через него электрического тока I , большего некоторого критического значения ($I > I_c$), либо помещением образца, находящегося в сверхпроводящем состоянии, в магнитное поле с напряженностью $H > H_c$, где H_c — критическое значение напряженности магнитного поля. Здесь мы подробно остановимся на втором явлении.

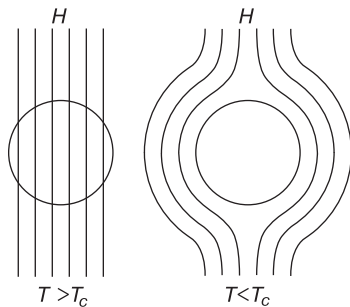


Рис. 12.2. Выталкивание силовых линий магнитного поля из сверхпроводника

В 1933 году Мейсснер и Оксенфельд экспериментально установили, что если длинный сверхпроводник охлаждать в продольном магнитном поле от температуры, большей точки перехода в сверхпроводящее состояние, то в точке перехода линии индукции будут выталкиваться из проводника (рис. 12.2). Это явление было названо *эффектом Мейснера*. Поведение сверхпроводника в этом случае отличается от поведения обычного проводника. Если обычный проводник охладить в отсутствие поля, а затем его включить, то линии индукции будут выталкиваться из него. Если же включить магнитное поле до охлаждения, то линии индукции останутся в проводнике, а при отключении поля будут «заморожены». Сверхпроводник же выталкивает линии индукции при любой последовательности событий.

Выталкивание магнитного поля из образца означает, что в нем магнитная индукция B равна нулю. Поскольку по определению магнитная индукция

$$B = 4\pi M + H, \tag{12.1}$$

где M — магнитный момент единицы объема, то магнитная восприимчивость $\chi = M/H$ отрицательна и равна предельному значению $\chi = -1/4\pi$. Таким образом, сверхпроводник является не только идеальным проводником, но и идеальным диамагнетиком. Это явилось чрезвычайно важным открытием. Ведь если магнитная индукция $B = 0$ независимо от предыстории, то это равенство может служить характеристикой сверхпроводящего состояния, которое возникает при значениях магнитных полей $H < H_c$.

Тогда переход в сверхпроводящее состояние можно рассматривать как фазовый переход в новое фазовое состояние и использовать для исследования сверхпроводимости термодинамические характеристики вещества.

Если начать увеличивать напряженность внешнего поля H , в котором находится образец, имеющий форму бесконечного сплошного цилиндра (ось цилиндра направлена по полю), то при критическом значении напряженности поля H_c сверхпроводимость разрушается и образец переходит в нормальное состояние. Критическое поле зависит от температуры. Чем ближе температура к критической T_c , тем меньше величина H_c и тем легче разрушается состояние сверхпроводимости. На рис. 12.3 показано, как с ростом температуры изменяется величина критического поля. Наиболее устойчиво сверхпроводящее состояние при абсолютном нуле: значение $H_c(0)$, соответствующее $T = 0$, максимально. При $T = T_c$ величина критического магнитного поля обращается в нуль. Зависимость $H_c(T)$ приближенно описывается формулой

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - (T/T_c)^2\right). \quad (12.2)$$

Данные о критической температуре T_c , температуре Дебая θ_D и значения критического магнитного поля H_c для некоторых элементов приведены в табл. 12.2 [63]. Под критической температурой понимается температура, при которой происходит скачкообразное уменьшение проводимости.

Исчезновение магнитного поля внутри сверхпроводника связано с появлением при его охлаждении ниже критической температуры T_c в магнитном поле незатухающих поверхностных токов.

В 1935 году братья Лондоны теоретически установили связь плотности тока с магнитным полем в сверхпроводнике. Физик-теоретик Фриц Лондон впервые указал, что для объяснения эффекта Мейснера и существования постоянных сохраняющихся токов в сверхпроводниках необходимо предположить, что между электронами в сверхпроводниках имеется какая-то дальнедействующая связь и их движение оказывается коррелированным. Пользуясь основными представлениями электродинамики, Лондоны получили уравнение

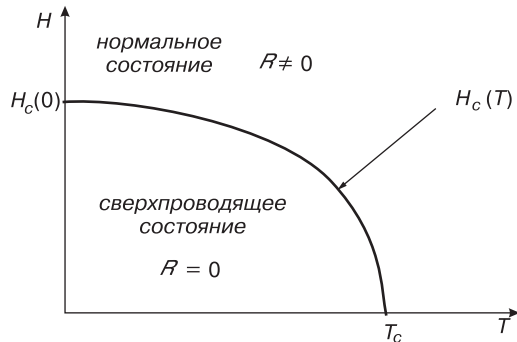


Рис. 12.3. Схематическая фазовая диаграмма, иллюстрирующая нормальное и сверхпроводящее состояние сверхпроводника [90]

Таблица 12.2. Критическая температура, температура Дебая и критическое магнитное поле при нулевой температуре для некоторых элементов

Элемент	T_c , К	θ_D , К	H_c , Э	Элемент	T_c , К	θ_D , К	H_c , Э
Al	1,19	420	105	Pb	7,2	96	803
Be	0,026	1160	—	Sn	3,72	195	308
Gd	0,55	300	29,6	Ta	4,46	260	831
Ga	1,09	317	58,9	Ti	0,42	426	56
Hg	4,15	90	390	Tl	2,39	88	179
In	3,4	109	289	V	5,46	340	1167
La	4,88	140	808	W	0,015	390	1,07
Mo	0,92	460	98	Zn	0,85	310	52,5
Nb	9,3	240	1980	Zr	0,55	290	47,7

$$B(z) = B_0 e^{-z/\lambda}, \quad (12.3)$$

где B_0 — индукция магнитного поля, приложенного вдоль поверхности сверхпроводника (рис. 12.4), а λ — длина проникновения магнитного поля в сверхпроводник, равная

$$\lambda = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_S q^2} \right)^{1/2}. \quad (12.4)$$

В выражении (12.4) m — масса электрона, c — скорость света в вакууме, n_S — концентрация носителей сверхпроводящего тока, а q — их заряд. Уравнение (12.3) введено для сверхпроводника, занимающего полупространство $z > 0$, параллельно поверхности которого приложено поле B_0 (рис. 12.4).

Найдем порядок величины длины проникновения λ для свинца Pb. Будем считать,

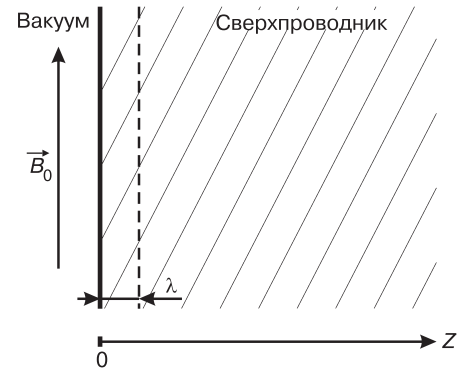


Рис. 12.4. Схема, иллюстрирующая проникновение магнитного поля в сверхпроводник

что носителями сверхпроводящего тока в сверхпроводнике, как и в обычном проводнике, являются электроны. Тогда $q = e = 5 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ, $m = 10^{-27}$ г, $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с, а $n_S = 3 \cdot 10^{22}$ см⁻³. Подставив эти величины в формулу (12.4), получим $\lambda \approx 3 \cdot 10^{-6}$ см. Полученное число близко к экспериментальному. Таким образом, магнитное поле проникает только в очень тонкий приповерхностный слой сверхпроводника, а внутри него отсутствует. Кроме того, индукция магнитного поля по мере проникновения в сверхпроводник уменьшается по экспоненциальному закону (12.3).

Глубина проникновения λ зависит от температуры и обращается в бесконечность в точке фазового перехода. Этот факт можно интерпретировать как изменение числа сверхпроводящих носителей тока с температурой $n_S(T)$. В связи с этим, лондоновской длиной обычно называют глубину проникновения магнитного поля при $T = 0$ К и обозначают λ_L . Хорошим приближением является

эмпирическая формула

$$\lambda^2(T) = \frac{\lambda_L^2}{1 - (T/T_c)^4}. \quad (12.5)$$

Из выражения (12.5) следует, что практически во всем температурном диапазоне ниже критической температуры сверхпроводящего перехода глубина проникновения равна лондоновской и лишь вблизи T_c она резко увеличивается, стремясь к бесконечности (рис. 12.5).

Поверхностные токи создают внутри образца магнитное поле, равное по величине и противоположное по направлению внешнему полю. В результате внешнее магнитное поле внутри сверхпроводника компенсируется.

Проиллюстрируем возникновение таких приповерхностных токов на примере. Пусть цилиндрический сверхпроводник помещен во внешнее магнитное поле $\vec{H}_{\text{вн}}$ (рис. 12.6). Поскольку при включении внешнего магнитного поля оно изменяется не мгновенно, то внутри образца индуцируется вихревое электрическое поле, создающее вихревой ток $i_{\text{инд}}$ (рис. 12.6, а). Вихревой ток $i_{\text{инд}}$ приводит к появлению магнитного поля $\vec{H}_{\text{инд}}$, направленного против внешнего поля $\vec{H}_{\text{вн}}$ и компенсирующего его (рис. 12.6, б). Поле $\vec{H}_{\text{инд}}$ создает, в свою очередь, ток $i'_{\text{инд}}$, компенсирующий вихревой ток $i_{\text{инд}}$ (рис. 12.6, в).

В результате внутри образца происходит компенсация поля $\vec{H}_{\text{вн}}$ полем $\vec{H}_{\text{инд}}$ и тока $i_{\text{инд}}$ током $i'_{\text{инд}}$. Весь наведенный ток будет протекать в тонком приповерхностном слое λ (рис. 12.7), в котором, как было сказано выше, локализуется и магнитное поле тока, компенсирующее внешнее магнитное поле в образце.

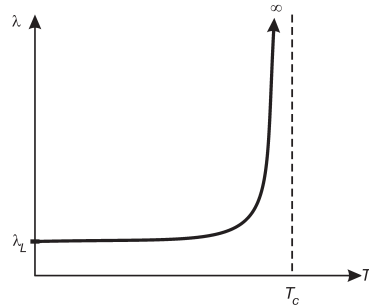


Рис. 12.5. Зависимость глубины проникновения магнитного поля в сверхпроводник от температуры

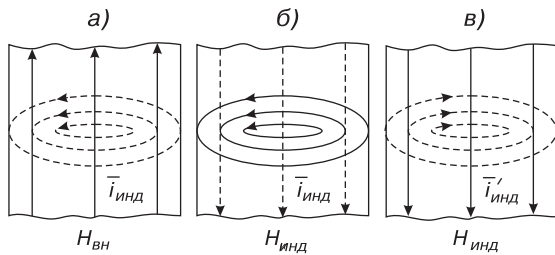


Рис. 12.6. Схема, иллюстрирующая процесс компенсации внешнего магнитного поля ($H_{\text{вн}}$) индуцированным внутри сверхпроводника полем ($H_{\text{инд}}$)

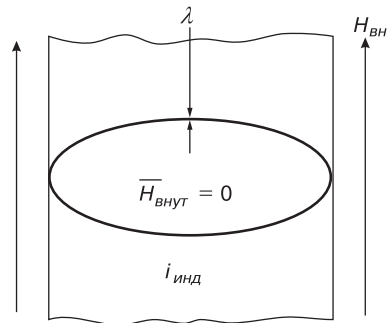


Рис. 12.7. Ток, протекающий в тонком приповерхностном слое λ , создает внутри сверхпроводника поле, которое полностью компенсирует внешнее магнитное поле

После завершения переходных процессов в образце устанавливается такое стационарное состояние что внутреннее электрическое поле равно нулю ($E_{\text{внут}} = 0$),

приповерхностный ток постоянен ($i_{\text{инд}} = \text{const}$) и внутреннее магнитное поле равно нулю ($H_{\text{внут}} = 0$). Первые два условия соответствуют идеальной проводимости, третье — идеальному диамагнетизму.

По характеру проникновения магнитного поля в сверхпроводники их подразделяют на два класса — I и II рода.

К *сверхпроводникам I рода* относятся все чистые металлы, за исключением ниобия, ванадия и технеция. Отличительной особенностью сверхпроводников первого рода является то, что проникновение в них магнитного поля происходит до тех пор, пока напряженность поля не превысит некоторого значения H_c . Полное экранирование внутреннего поля сверхпроводников первого рода от внешнего поля (эффект Мейснера) происходит во всей области существования сверхпроводимости. Если же внешнее поле меньше H_c , то образец возвращается в нормальное состояние, и имеет место полное проникновение поля внутрь образца. При этом сверхпроводимость утрачивается скачком. Фазовый переход из несверхпроводящего в сверхпроводящее состояние характеризуется тем, что в энергетическом спектре электронов проводимости появляется щель конечной ширины. Поэтому говорят о щелевом характере энергетического спектра электронов проводимости в сверхпроводнике первого рода.

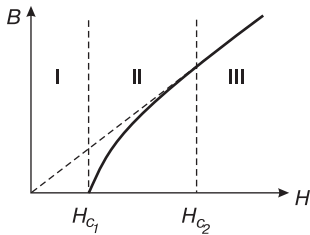


Рис. 12.8. I — сверхпроводящее состояние; II — смешанное состояние; III — нормальное состояние

Сверхпроводники II рода характеризуются тем, что в них существуют два критических поля (рис. 12.8). При поле меньше нижнего критического H_{c1} магнитный поток не проникает в сверхпроводник. Если поле повышать до верхнего критического H_{c2} , то при переходе через него образец переходит в нормальное состояние, и поле полностью проникает в него (т. е. образец становится обычным проводником). При средних значениях поля имеет место частичное проникновение поля в образец (*смешанное состояние*, или *фаза Шубникова*).

Критическое поле H_c определяет разность удельных свободных энергий сверхпроводящей и нормальной фаз. Существование для сверхпроводника критического поля приводит к невозможности прохождения тока, плотность которого больше некоторого критического значения. Если этот порог преодолен, то сверхпроводимость разрушается.

12.2. Изотопический эффект

Из данных рентгеноструктурного анализа следует, что при переходе в сверхпроводящее состояние ни симметрия кристалла, ни периоды его решетки не изменяются. Неизменной остается и температура Дебая, связанная с колебаниями ионов в кристаллической решетке. Следовательно, сверхпроводимость не связана со структурными изменениями [41].

В 1950 году Максвелл и Рейнольдс показали, что различным изотопам сверхпроводников присущи различные критические температуры T_c . Представление

о величине этого различия можно получить из классических исследований этого явления на изотопах ртути (см. рис. 12.9). Так, при изменении массового числа M от 199,5 до 204,4 (в атомных единицах массы) критическая температура T_c меняется от 4,185 до 4,146 К. Анализ экспериментальных результатов для различных сверхпроводников привел к выводу, что критическая температура T_c связана с атомной массой изотопа M приближенным соотношением

$$\frac{T_c}{M^\alpha} = \text{const.} \quad (12.6)$$

Эта закономерность получила название *изотопического эффекта*. Величина α в формуле (12.6) для многих элементов близка к 0,5.

Масса изотопа является характеристикой кристалла и может влиять на его свойства. Так, например, частота решеточных колебаний ω , как было показано в гл. 5, связана с массой атомов M в узлах решетки соотношением $\omega \sim M^{-1/2}$.

Изотопический эффект указывает на связь сверхпроводящего состояния с особенностями кристаллической структуры. Это обусловлено взаимодействием электронов с колебаниями атомов решетки (фононами), энергия которых меняется при изменении массы атомов, находящихся в узлах решетки. Интересно, что именно это взаимодействие также ответственно за появление электрического сопротивления.

Обсудим подробно, каким образом может происходить взаимодействие электронов между собой через колебания решетки — фононы. Пусть свободный электрон с волновым вектором \vec{k}_1 движется по кристаллу. В какой-то момент времени он возбудил колебание решетки, т.е. возникнет фонон (которого до этого не существовало) и электрон переходит в другое состояние с волновым вектором \vec{k}'_1 . Волновой вектор возникшего фонона обозначим через \vec{q} . При этом должен выполняться закон сохранения импульса, который в этом случае можно записать в виде

$$\vec{k}_1 = \vec{k}'_1 + \vec{q}. \quad (12.7)$$

Возникший фонон может поглотиться другим электроном с волновым вектором \vec{k}_2 , который в результате столкновения перейдет в состояние \vec{k}'_2 . Следовательно, до возникновения фонона существовали два электрона в состояниях с волновыми векторами \vec{k}_1 и \vec{k}_2 , а после возникновения фонона они оказались в состояниях \vec{k}'_1 и \vec{k}'_2 . Значит, произошло рассеяние электронов друг на друге, причем

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2. \quad (12.8)$$

Но такое рассеяние двух частиц может происходить только при их взаимодействии.

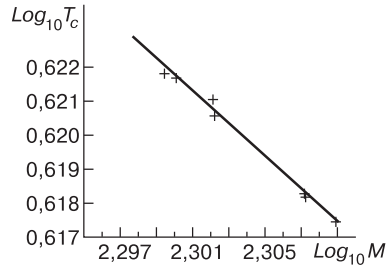


Рис. 12.9. Зависимость критической температуры от массового числа (в атомных единицах массы) различных изотопов ртути [63]

Обратимся теперь к вопросу о знаке этого взаимодействия. В момент, когда электрон переходит из состояния \vec{k}_1 в состояние \vec{k}'_1 , возникает колебание электронной плотности с частотой $\omega = (\varepsilon_{k_1} - \varepsilon_{k'_1})/\hbar$, где ε_{k_1} и $\varepsilon_{k'_1}$ — соответственно энергии электрона в состояниях \vec{k}_1 и \vec{k}'_1 . Предположим, что в результате колебаний электронной плотности в каком-то месте произошло ее локальное увеличение. Ионы начнут притягиваться к данной области и, обладая большой массой, даже после того, как скомпенсируют избыток электронов, будут продолжать свое первоначальное движение, т. е. произойдет перекомпенсация. В результате в указанной области появится избыточный положительный заряд, и второй электрон с волновым вектором \vec{k}_2 начинает притягиваться к области с перекомпенсированным локальным увеличением электронной плотности. Принято говорить, что под действием отрицательного заряда решетка поляризуется. Так возникает эффективное притяжение между электронами с волновыми векторами \vec{k}_1 и \vec{k}_2 .

Появление притягивающего взаимодействия можно проиллюстрировать следующим механическим примером. Упруго деформирующуюся решетку атомных остовов заменим упругой мембраной, например тонкой натянутой резиновой пленкой. Положим на нее два шарика. Каждый шарик, если он достаточно удален от другого, своим весом деформирует мембрану (рис. 12.10, а). Если поместить шарики поближе, то они скатываются в одну ямку (рис. 12.10, б), что соответствует минимуму общей энергии.

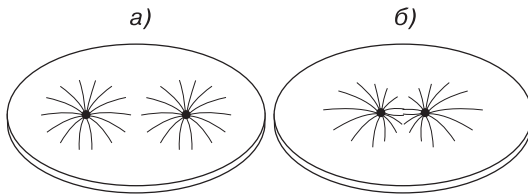


Рис. 12.10. Опыт, иллюстрирующий возникновение связанного состояния электронов. Деформация упругой мембраны при небольшом расстоянии между шариками приводит к их скатыванию в одну ямку на этой мембране [39]

Таким образом, упругая мембрана за счет своей деформации обеспечивает взаимодействие шариков, которое приводит к связанному состоянию. Эта модель наглядно показывает, что притягивающее взаимодействие может реализоваться благодаря упругим искажениям. Конечно, в отличие от этой модели, реальная ситуация с электроном в кристаллической решетке является динамической, кроме того, в отличие от шариков приведенной модели, электроны обладают электрическим зарядом.

12.3. Элементы зонной теории сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера. Куперовские пары

У проводников в нормальном состоянии, если пренебречь наличием периодического поля решетки (модель Зоммерфельда), состояние свободных электронов в зоне проводимости можно описать потенциальной ямой с гладким дном, заполненной до уровня Ферми E_F (рис. 12.11).

Кинетическая энергия электронов в зоне проводимости

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (12.9)$$

где p — импульс электрона, k — волновое число, m — масса электрона.

При включении электрического поля E распределение электронов по состояниям меняется: они перебрасываются из левой области распределения в правую (рис. 12.12). Это соответствует переходу части электронов из области отрицательных волновых чисел в область положительную. Такие переходы в металле возможны, т. к. над уровнем Ферми находится огромное число незаполненных уровней.

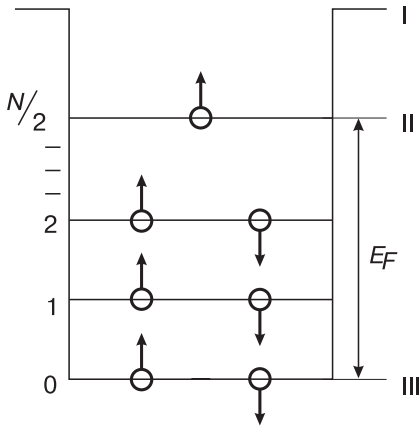


Рис. 12.11. Состояние свободных электронов в зоне проводимости: I — нулевой уровень; II — уровень Ферми; III — дно потенциальной ямы

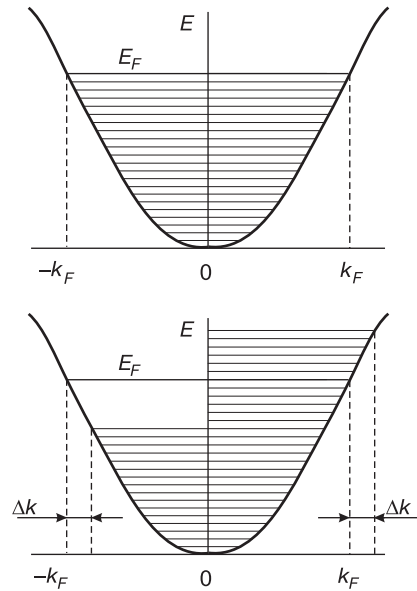


Рис. 12.12. Зависимость энергии электрона от волнового числа $E(k)$ в отсутствие внешнего поля — верхний рисунок, и при наличии возмущающего действия электрического поля — нижний рисунок

Если бы не действовали никакие ограничивающие факторы, то за время Δt под влиянием поля E импульс электронов зоны, расположенной над уровнем Ферми (зоны проводимости), увеличился бы на

$$\Delta p_E = \hbar \Delta k = eE \Delta t, \quad (12.10)$$

где e — заряд электрона; $eE = F$ — сила, действующая на электроны со стороны поля; $F \Delta t$ — импульс силы. При этом в проводнике возник бы ток, плотность которого $j = env_D$, где v_D — дрейфовая скорость электрона под действием поля, а n — концентрация электронов. Тогда

$$j = en \frac{eE}{m} \Delta t = \frac{e^2 n}{m} E \Delta t. \quad (12.11)$$

Из выражения (12.11) видно, что плотность тока росла бы неограниченно с течением времени, и это соответствовало бы бесконечной электропроводности:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \sigma = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{e^2 n}{m} \Delta t \rightarrow \infty.$$

Однако в действительности этого не наблюдается. Факторами, мешающими бесконечному росту тока, являются процессы рассеяния электронов на тепловых колебаниях кристаллической решетки — фононах, которые присутствуют в ней при любых температурах выше абсолютного нуля. Процессы рассеяния ограничивают скорость дрейфа электронов до величины $v_D = \frac{eE\tau_F}{m}$ (τ_F — время релаксации электронов), а плотность тока — до

$$j = \frac{e^2 E \tau_F n}{m}. \quad (12.12)$$

При этом электропроводность уменьшается до значения

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau_F}{m}. \quad (12.13)$$

Оказывается, можно построить такую модель энергетического спектра, которая предотвращала бы протекание процессов рассеяния. Такая модель отличается от приведенной выше наличием энергетической щели $E_{щ}$, в середине которой расположен уровень Ферми, и сходна с зонной структурой полупроводника при температуре $T = 0$ К.

Поскольку металл сохраняет высокую проводимость и при температуре, близкой к 0 К, то, в отличие от полупроводников, где энергетическая щель не меняет своего положения под действием внешнего поля E , энергетическая щель в металле должна двигаться под действием поля E вместе с электронным распределением.

За время Δt волновой вектор электронов увеличивается на

$$\Delta k = \frac{p_\varepsilon}{\hbar} = \frac{eE\Delta t}{\hbar} \quad (12.14)$$

и щель смещается вправо на Δk .

Рассмотрим все потенциальные возможности рассеяния электрона, находящегося на верхнем уровне правой полузоны (рис. 12.13):

- 1) упругое рассеяние с изменением волнового вектора \vec{k} на $-\vec{k}$;
- 2) переходы на левые нижние уровни;
- 3) переходы на верхние левые уровни.

При наличии энергетической щели переходы 1 запрещены, т. к. ведут в область запрещенных энергий $E_{щ}$; переходы типа 2 запрещены согласно принципу Паули, поскольку на этом энергетическом уровне уже находятся два электрона с противоположными спинами; переходы 3, хотя и разрешены, но требуют дополнительных затрат энергии, равных $E_{щ}$.

Если температура достаточно низкая, так что энергия фонона $\hbar\omega < E_{щ}$, то эти переходы не реализуются. Таким образом, в металле, зонная структура которого обладает такой энергетической щелью, процессы рассеяния в определенных условиях протекать не будут. Поэтому металл может приобрести идеальную проводимость, свойственную сверхпроводникам.

В настоящее время разработан целый ряд методов, позволяющих не только обнаружить энергетическую щель в сверхпроводящих металлах, но и измерить ее ширину. Один из них основан на изучении поглощения электромагнитных волн далекой инфракрасной области.

Если на сверхпроводник направить поток электромагнитных волн и непрерывно менять их частоту ω , то до тех пор, пока энергия кванта $\hbar\omega$ этого излучения остается меньше ширины щели $E_{щ}$, энергия излучения не поглощается. При некоторой критической частоте ω_c , для которой $\hbar\omega_c = E_{щ}$, начинается интенсивное поглощение излучения, которое возрастает до его значений в нормальном металле. Измерив критическую частоту ω_c , можно определить ширину энергетической щели $E_{щ}$.

Из табл. 12.3 [74] видно, что между шириной щели и критической температурой T_c наблюдается непосредственная связь: чем выше T_c , тем шире энергетическая щель $E_{щ}$.

Теория Бардина–Купера–Шриффера приводит к следующему приближенному выражению, связывающему критическую температуру T_c с шириной энергетической щели $E_{щ}$:

$$E_{щ} = 3,5 \cdot k_B T_c. \tag{12.15}$$

Таблица 12.3. Ширина энергетической щели для некоторых металлов

Вещество	Al	Sn	Hg	V	Pb	Nb
$E_{щ} \cdot 10^{-3}$ эВ	3,26	11,0	16,4	17,3	21,4	22,4
T_c , К	1,19	3,72	4,15	5,46	7,2	9,3

Формула (12.15) достаточно хорошо подтверждается опытом.

Явление сверхпроводимости не является свойством отдельных атомов, в частности экспериментальные результаты показывают, что серое олово является полупроводником, а белое — металлом с температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 3,72$ К. Разные кристаллические модификации лантана имеют разные значения критической температуры $T_c = 4,8$ К (α -La), $T_c = 5,95$ К (β -La). Налицо зависимость свойств сверхпроводимости от кристаллической структуры материала.

Очень странным казалось, что такие хорошие проводники, как медь, золото, серебро, не становятся сверхпроводниками ни при каких температурах. Это приводит к выводу, что для возникновения сверхпроводимости необходимо сильное взаимодействие электронов с решеткой, т.е. ситуация, когда электроны испытывают со стороны решетки сильное сопротивление своему движению под действием электрического поля.

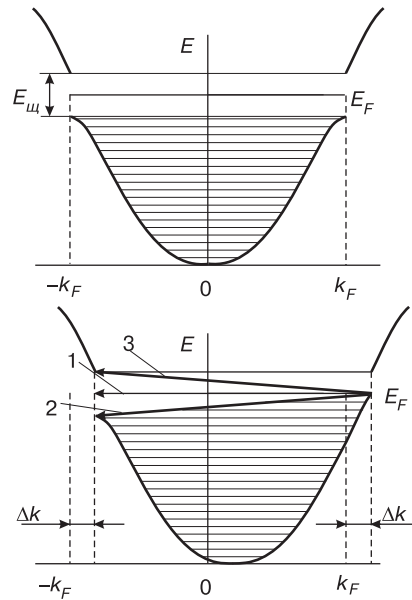


Рис. 12.13. Щелевой характер зависимости энергии от волнового числа в сверхпроводниках

Основной причиной возникновения состояния сверхпроводимости является то, что между носителями сверхпроводящего тока существует жесткая фазовая корреляция. Купером было показано, что носителями сверхпроводящего тока являются частицы с зарядом, равным удвоенному заряду электрона $2e$, которые получили название *куперовских пар*.

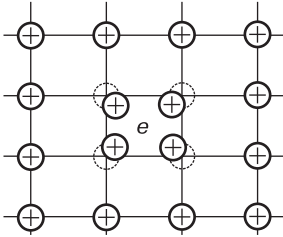


Рис. 12.14. Свободный электрон, двигаясь между положительно заряженными ионами кристаллической решетки, вызывает их смещения из положения равновесия, в результате чего возникает локальный избыточный положительный заряд

Свободный электрон зоны проводимости, двигаясь сквозь решетку и взаимодействуя с ионами, слегка «оттягивает» их из положения равновесия, создавая в «кильваторе» своего движения избыточный положительный заряд (рис. 12.14).

Избыточный положительный заряд может притянуть другой электрон. В результате в металле, помимо кулоновского отталкивания между электронами, может возникать *косвенная сила притяжения*, связанная с наличием решетки положительных ионов. Если эта сила оказывается больше силы отталкивания, то энергетически выгодным становится объединение электронов в пары.

Состояние с минимально возможной энергией (основное состояние) возникает тогда, когда все электроны с импульсами, лежащими в области значений $p = m\hbar\omega_D/p_F$, т. е. вблизи поверхности Ферми, образуют пары с противоположно направленными импульсами и спинами. Это состояние часто называют *сконденсированным*, поскольку связанные вместе электроны образуют систему с самой низкой энергией, подобно тому, как атомы газа при конденсации образуют жидкость. Важно то, что все спаренные электроны должны принадлежать одному и тому же квантовому состоянию и иметь одинаковую энергию. Следовательно, куперовские пары как частицы являются бозонами, тогда как сами электроны — фермионы. Известно, что бозе-частицы могут скапливаться в состояниях с одинаковой энергией, и чем больше их находится в этом состоянии, тем труднее их из него вывести. Поэтому куперовские пары не рассеиваются на ионах решетки. Это не значит, что каждый электрон в паре не испытывает никакого влияния при движении пары в сверхпроводнике. Это означает, что любое изменение импульса (энергии) одного электрона из пары немедленно вызовет такое же, но противоположное по знаку изменение импульса у другого электрона из пары.

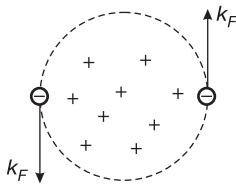


Рис. 12.15. Куперовская пара

Куперовская пара состоит из двух электронов, движущихся вокруг индуцированного ими же положительного заряда (рис. 12.15). В какой-то мере такая конфигурация напоминает атом гелия. Однако в отличие от него, положительный заряд здесь не является постоянным и строго фиксированным. Кроме того, энергия связи в паре на много порядков ниже энергии связи в атоме гелия. Для куперовских пар энергия связи равна $10^{-2} \div 10^{-3}$ эВ, тогда как в атоме гелия она 24,6 эВ. Рас-

чет показывает, что эффективный диаметр куперовской пары $L \approx 10^{-7} \div 10^{-6}$ м (*длина когерентности*). В объеме L^3 , занимаемом парой, таким образом размещаются центры масс еще около 10^6 других пар. Поэтому куперовские пары нельзя рассматривать как пространственно разделенные квазимолекулы.

Физическая причина появления связанного состояния электронов, которая приведена выше, может служить только в качестве довольно грубой модели реального положения вещей. Доказательство этого состояния было проведено в 1956 году Купером и является квантово-механической задачей, которая здесь рассматриваться не будет. Отметим лишь, что возникающее огромное перекрытие волновых функций электронных пар усиливает квантовый эффект спаривания электронов до его макроскопического проявления. Такие эффекты называют *коллективными*. Таким образом, в образовании пар участвуют как весь коллектив электронов Ферми, так и атомы решетки.

12.4. Эффекты Джозефсона

В 1962 году Джозефсоном был теоретически предсказан эффект *слабой сверхпроводимости*. Этот эффект, позднее обнаруженный на опыте, еще раз подтвердил тот факт, что сверхпроводимость является квантовым эффектом. Под термином «слабая сверхпроводимость» понимаются сверхпроводящие явления в системах со слабо связанными сверхпроводниками, т.е. когда в сверхпроводящей цепи имеется участок, в котором тем или иным способом сверхпроводимость подавлена (своеобразное «слабое звено»).

Джозефсон проанализировал ситуацию, когда сверхпроводящий ток способен течь через контакт между двумя сверхпроводниками, разделенными очень тонким слоем диэлектрика. Обнаруженный впоследствии на практике, этот эффект был назван *эффектом Джозефсона*.

Различают *стационарный и нестационарный эффекты Джозефсона*. Первый из них состоит в возможности протекания постоянного тока через туннельный контакт между сверхпроводниками, заполненный диэлектриком толщиной 1–2 нм. Существенно то, что сверхпроводящий ток в этом случае протекает через барьер, характеризующийся нулевой разностью потенциалов.

Если исходить из хорошо известного квантово-механического выражения для плотности тока

$$j = \frac{ie\hbar}{2m}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) \quad (12.16)$$

и учесть, что волновая функция ψ является в общем случае комплексной величиной, т.е. $\psi = |\psi|e^{i\varphi}$ (φ — фаза волновой функции), то легко найти, что $j \sim \Delta\varphi$. В реальных металлах мы не наблюдаем (в отсутствие внешнего поля) макроскопического тока по причине того, что значения фазы у различных электронов являются случайными величинами и разброс фазы приводит к тому, что среднее значение плотности тока оказывается равным нулю.

Сверхпроводники характеризуются электронной упорядоченностью, фазовой когерентностью. При этом все электронные пары в данном сверхпроводнике характеризуются волновыми функциями, имеющими одинаковую фазу, и ток отсутствует ($\Delta\varphi = 0$). Однако, если образовать туннельный контакт, состоящий

из двух различных сверхпроводников, то через такой контакт, даже в отсутствие разности потенциалов, потечет ток, зависящий от разности фаз $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ (рис. 12.16). Плотность этого тока (*тока Джозефсона*) описывается следующим простым соотношением:

$$j = j_0 \sin \varphi. \quad (12.17)$$

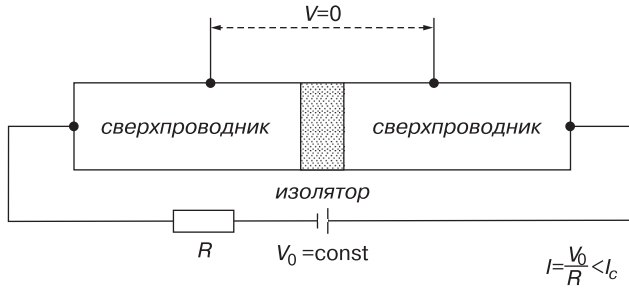


Рис. 12.16. Схематическая иллюстрация эффекта Джозефсона, когда прямой сверхпроводящий ток (вплоть до величины I_c) течет через слой диэлектрика без сопротивления [90]

Это явление непосредственно определяется такой фундаментальной квантово-механической характеристикой, как фаза волновой функции.

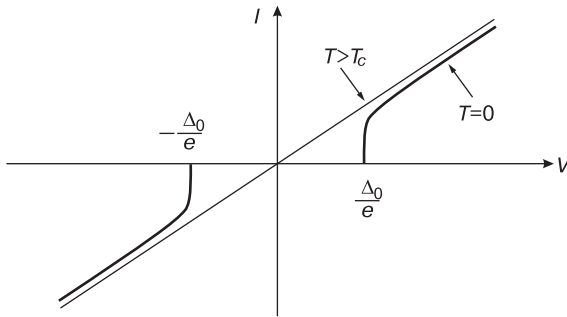


Рис. 12.17. Вид вольт-амперной характеристики контакта металл-диэлектрик-сверхпроводник при 0 К и вблизи критической температуры [90]

Вид типичной вольт-амперной характеристики контакта металл-диэлектрик-сверхпроводник вблизи критической температуры и при переходе в сверхпроводящее состояние приведен на рис. 12.17, а на рис. 12.18 изображены вольт-амперные зависимости контакта сверхпроводник-диэлектрик-сверхпроводник при нескольких температурах. На рис. 12.18 видно, что при температуре 1,3 К вольт-амперная характеристика соответствует обычному проводнику. При понижении температуры до 1,2 К на графике появляется характерный перегиб, увеличивающийся при дальнейшем понижении температуры. При температуре 0,3 К ток через контакт появляется скачкообразно при напряжении около 3,8 В.

Нестационарный эффект Джозефсона проявляется в том случае, когда к туннельному контакту прикладывается постоянная разность потенциалов. Обнаружено, что в этом случае через такой контакт потечет переменный сверхпроводящий ток. Этот переменный ток так же, как, например, ток в колебательном контуре, будет излучать электромагнитные волны, и это излучение наблюдается на опыте. В 1965 году в Харькове Янсоном, Свистуновым и Дмитриенко впервые было обнаружено джозефсоновское электромагнитное излучение.

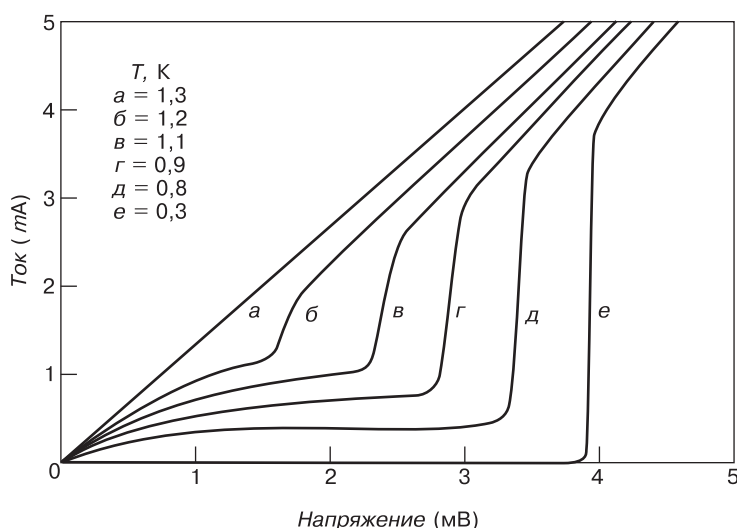


Рис. 12.18. Типичная вольт-амперная характеристика контакта Al-Al₂O₃-Al (сверхпроводник – диэлектрик – сверхпроводник) [90]

Куперовские пары, переходя через слой диэлектрика, приобретают энергию $2eV$ (V — разность потенциалов, приложенная к контакту). В обычном металле эта энергия была бы необходима для преодоления сил сопротивления. При протекании же сверхпроводящего тока не требуется затрат энергии, и полученная электронной парой энергия $2eV$ излучается в виде кванта с энергией $h\nu = 2eV$. На опыте действительно наблюдалось излучение с частотой $\nu = 2eV/h$. Поскольку излучать энергию может только переменный ток, то именно такой ток и течет через *контакт Джозефсона*.

Конечно, при температуре, отличной от абсолютного нуля, через контакт, кроме сверхпроводящего тока, может течь нормальный ток, создаваемый неспаренными электронами. Однако, пока напряжение мало (ниже некоторого порогового значения), величина этого тока ничтожна.

Итак, нестационарный эффект Джозефсона позволяет создавать переменные токи с помощью постоянной разности потенциалов. Большой интерес представляет использование этого эффекта в сверхпроводящих квантовых генераторах с широким диапазоном частот.

Эффект Джозефсона используется в различного рода интерференционных устройствах (СКВИДах). Схематическое изображение одного из них, предназначенного для точного определения величины магнитного потока, приведено на рис. 12.19.

12.5. Высокотемпературная сверхпроводимость

Практическое применение сверхпроводимости материалов ограничено из-за необходимости низких температур, существования критических полей и крити-

ческого тока. Преодоление этих препятствий требует больших материальных затрат. Однако в некоторых областях сверхпроводники все же получили распространение. С помощью сверхпроводников создаются огромные магнитные поля для удержания плазмы в установках по управляемому термоядерному синтезу. Эффект Джозефсона используют для создания сверхбыстродействующих ЭВМ.

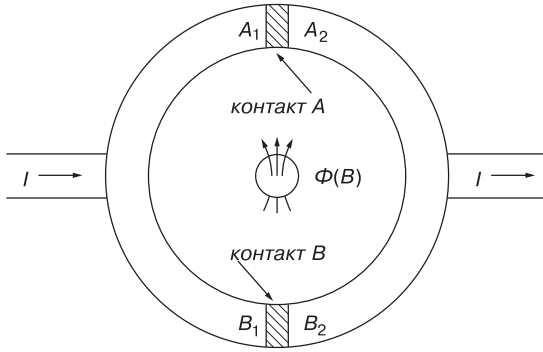


Рис. 12.19. Схематическое изображение сверхпроводящего квантового интерференционного устройства для определения величины замкнутого магнитного потока [90]

В течение достаточно большого промежутка времени усилия многих ученых, работающих в области сверхпроводимости, были направлены на поиск материалов с высокой критической температурой. Такие сверхпроводники были получены в середине 80-х годов прошлого века и названы высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП).

В 1986 году Беднорц и Мюллер установили, что керамика LaBaCuO переходит в сверхпроводящее состояние при температуре, близкой к 85 К. Фазой, ответственной за сверхпроводимость, была $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}$. Критическая температура T_c здесь является функцией состава и максимальна при $x \approx 0,2$. Далее на пути создания сверхпроводящих материалов была обнаружена фаза иттриевых купратов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, переходящая в сверхпроводящее состояние при $T_c \approx 92$ К, причем температура сверхпроводящего перехода в иттриевой керамике меняется в широких пределах в зависимости от содержания кислорода. Вид элементарной ячейки соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_1\text{O}_7$ и зависимость удельного сопротивления от температуры при различном содержании кислорода в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ приведены на рис. 12.20. Наиболее высокотемпературным сверхпроводником считается керамика Tl-Ba-Ca-Cu-O ($T_c \approx 125$ К).

В настоящее время к ВТСП относятся соединения, основанные на оксидах меди и имеющие температуру сверхпроводящего перехода в области азотных (выше 77 К) температур. Учитывая такой состав ВТСП, их называют часто металлооксидами, или купратами. Сейчас известно более двух десятков высокотемпературных сверхпроводников, которые являются купратами различных металлов. По основному металлу они соответственно называются иттриевыми (например $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с температурой сверхпроводящего перехода $T_c \approx 90$ К), висмутовыми ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $T_c \approx 95$ К), таллиевыми ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $T_c \approx 110$ К), ртутными ($\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, $T_c \approx 125$ К) ВТСП. В состав оксидных сверхпроводников входит обычно 4–5 различных сортов атомов, а в элементарную кристаллографическую ячейку до 20 атомов. Практически все ВТСП

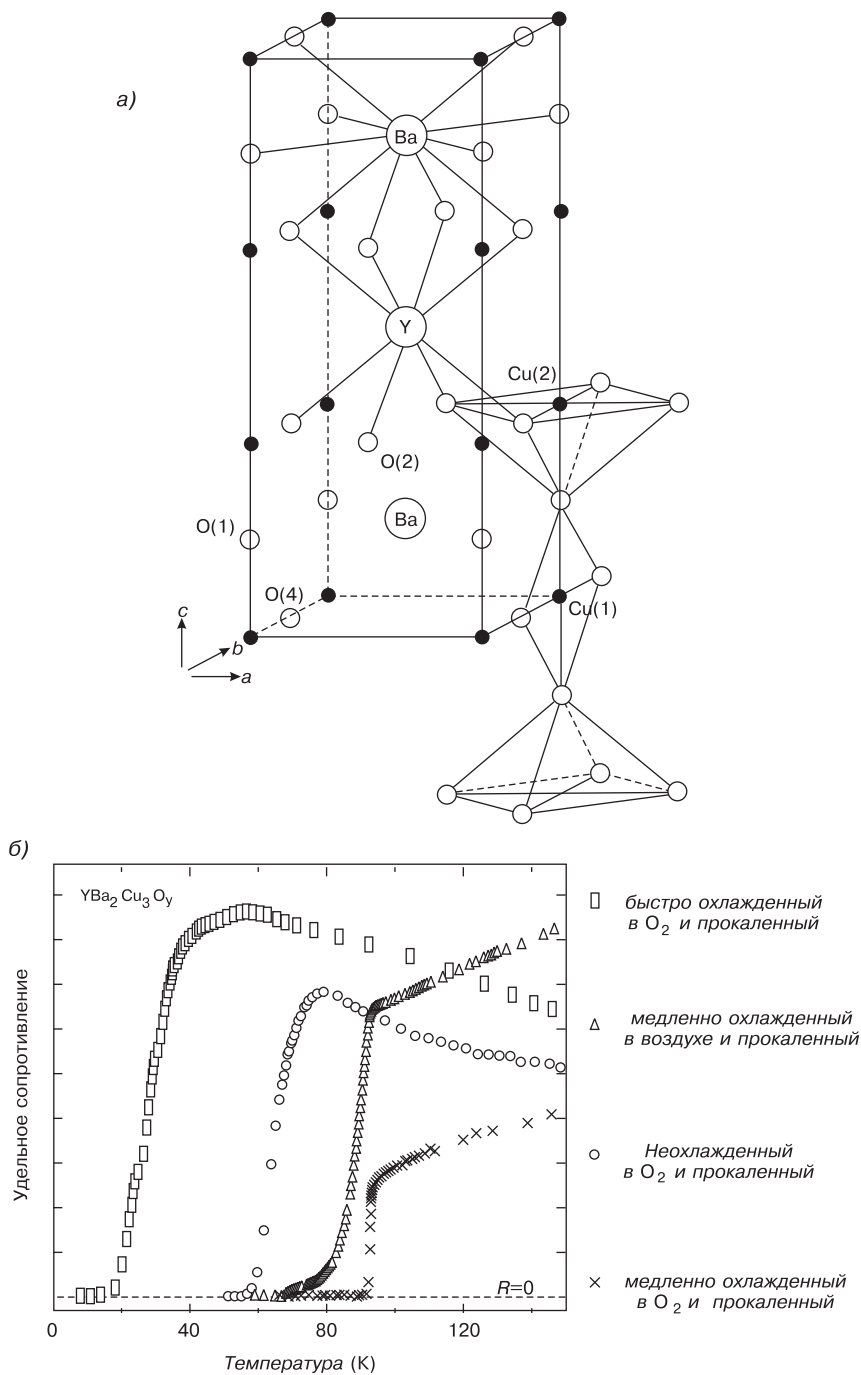


Рис. 12.20. а) — структура $YBa_2Cu_3O_7$; б) — зависимость удельного сопротивления от температуры $\rho(T)$ для $YBa_2Cu_3O_y$, полученного в различных условиях, с содержанием кислорода в диапазоне $0 \leq y \leq 1$ [39]

обладают слоистой структурой типа перовскита с плоскостями из атомов меди и кислорода. На рис. 12.21 показаны кристаллические структуры типичных широко распространенных сверхпроводников.

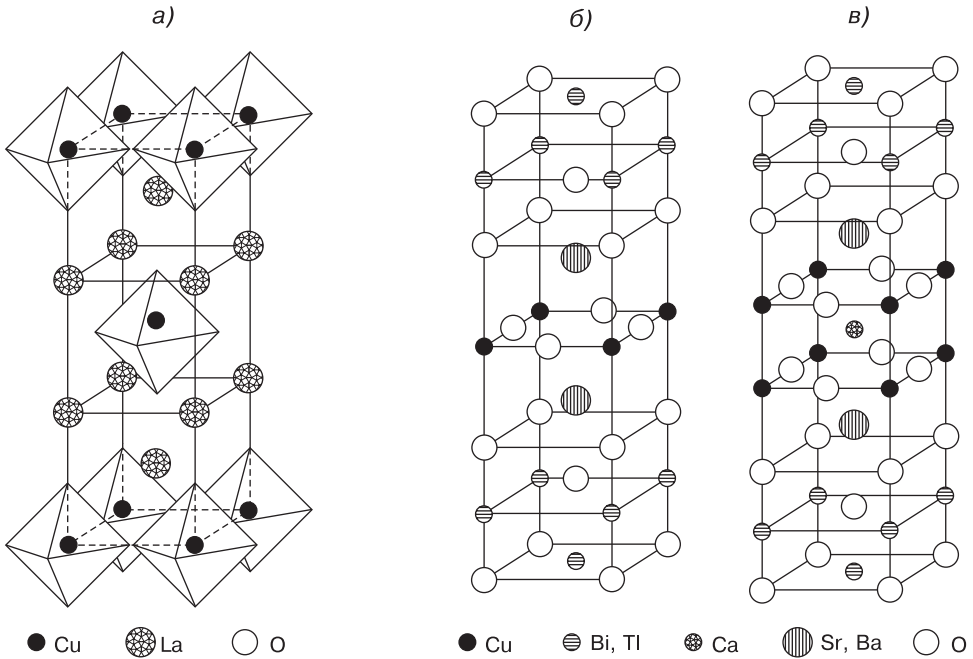


Рис. 12.21. Кристаллическая структура сверхпроводящих соединений: а) — La_2CuO_4 ; б) — $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$; в) — $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [147]

Эффект высокотемпературной сверхпроводимости можно охарактеризовать следующими общими свойствами и явлениями:

- Высокотемпературной сверхпроводимостью обладают оксиды металлов в соединениях с ионной связью, в отличие от обычных сверхпроводников, которые в нормальном состоянии представляют собой металлы или их сплавы.
- В нормальном состоянии при $T > T_c$ ВТСП-соединения имеют удельное сопротивление, намного большее, чем у обычных металлов.
- Все изученные металлооксиды имеют слоистую структуру с ромбической или тетрагональной симметрией и с чередованием слоев вдоль оси c (рис. 12.21). Общим для самых высокотемпературных сверхпроводников $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ является слой CuO_2 — купратный слой.

На рис. 12.21 приведены примеры кристаллических структур ВТСП-соединений La_2CuO_4 (рис. 12.21, а, атомы кислорода находятся в вершинах выделенных октаэдров), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (рис. 12.21, б) с одним купратным слоем, структура $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (рис. 12.21, в) с двумя купратными слоями.

С помощью метода молекулярной эпитаксии создана также метастабильная слоистая система $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ с «бесконечным» числом купратных слоев

CuO_2 , разделенных промежуточными слоями ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} , с критической температурой $T_c = 110$ К.

В ряде соединений, кроме купратных слоев, имеются цепочки Cu-O . В зависимости от элементов между слоями CuO_2 , т.е. в зависимости от состава промежуточных слоев, ион Cu в купратном слое может иметь различное число ближайших атомов кислорода. Считается, что слой CuO_2 играет очень важную роль в возникновении ВТСП. Слоистость структуры объясняет некоторые анизотропные свойства сверхпроводников.

Как следует из данных рентгеноструктурного анализа, кристаллическая структура ВТСП не изменяется при переходе через критическую температуру T_c .

Так же, как и в нормальных сверхпроводниках, в ВТСП обнаружена зависимость критической T_c от массы атомов (изотопический эффект). Например, замена ^{16}O на ^{18}O в лантановой керамике приводит к понижению T_c на 0,5 К. Аналогичный эффект наблюдается и для иттриевых сверхпроводников. Такое поведение ВТСП, возможно, в определенной степени обусловлено особенностями колебаний кристаллической решетки.

Переход к состоянию с нулевым сопротивлением в ВТСП осуществляется в более широком температурном интервале по сравнению с чистыми сверхпроводниками.

В магнитном поле высокотемпературные сверхпроводники ведут себя аналогично нормальным сверхпроводникам. Здесь также имеет место эффект Мейснера, т.е. ВТСП являются идеальными диамагнетиками. Сверхпроводимость разрушается под действием магнитного поля, большего некоторой критической величины. По характеру исчезновения сверхпроводимости ВТСП относят к сверхпроводникам II рода. Как и в обычных сверхпроводниках, в ВТСП имеются куперовские пары и наблюдается квантование магнитного потока.

В отличие от обычных сверхпроводников, в ВТСП-металлооксидах наблюдается магнитное упорядочение антиферромагнитного типа. Оно наступает при T_N (температуре Нееля), $T_N \ll T_c$ и приблизительно равно 2 К. Наиболее изученным в этом плане является оксид $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. T_N здесь очень сильно зависит от состава. Для $x = 0$ (т.е. La_2CuO_4) $T_N = 240$ К, а по электрическим свойствам это диэлектрик. При $x \geq 0,06$ температура Нееля T_N резко падает. Сверхпроводимость и антиферромагнетизм при этом существуют одновременно.

В ВТСП удается осуществить джозефоновский туннельный сверхпроводящий ток сквозь тонкий слой диэлектрика.

При $T = T_c$ наблюдается скачок теплоемкости. В области низких температур зависимость теплоемкости от температуры имеет линейный характер. Его связывают с исчезновением энергетической щели вдоль части поверхности Ферми.

В табл. 12.4 [147] приведены параметры некоторых высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

Интересен факт существования сверхпроводящих свойств у аморфных пленок. Хилт установил, что полностью аморфные пленки Sn (олова) имеют $T_c = 4,5$ К, в то время как массивные образцы Sn имеют $T_c = 3,7$ К. Следовательно, для возникновения сверхпроводимости наличие упорядоченной структуры не является обязательным.

Таблица 12.4. Параметры некоторых ВТСП-материалов

Соединения	T_c , К	Число CuO-слоев
$\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	40	1
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	95	2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	95	2
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	115	3
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	122	3
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	134	3

В гл. 1 в качестве модификаций углеродных веществ были рассмотрены фуллерены и нанотрубки (рис. 1.25). В лабораторных условиях фуллерены получают из графита. Между графитовыми стержнями зажигается электрическая дуга, при высоких температурах графитовые слои разрушаются, изгибаются и сворачиваются в молекулы фуллерена.

В 1991 году удалось ввести в фуллерены атомы калия и синтезировать молекулы типа K_3C_{60} и K_6C_{60} . У калия, как известно, наружный электрон очень слабо связан с атомом, что превратило фуллерены в проводники. Кроме того, оказалось, что при температуре 19,5 К соединение K_3C_{60} становится сверхпроводником. Дальнейшие исследования показали, что соединения фуллеренов с другими щелочными металлами также обладают сверхпроводящими свойствами: у молекулы Rb_3C_{60} температура сверхпроводящего перехода поднялась до 28 К, а у Cs_2C_{60} — до 33 К. Путем легирования кристалла фуллерена (фуллерита) молекулами трибромметана CBr_3H в 2001 году удалось достичь температуры $T_c = 117$ К. Находясь в пространстве между молекулами фуллерена, молекула CBr_3H увеличивает период кристаллической решетки до 1,445 нм, что приводит к росту температуры сверхпроводящего перехода T_c до температуры, характерной для высокотемпературных сверхпроводников.

Исследования нанотрубок показали, что они также обладают уникальными структурными и электронными свойствами. Им принадлежит рекордное значение модуля упругости, и в то же время нанотрубки легко изгибаются, не нарушая своей структуры, а при снятии напряжения возвращаются к исходной форме. Нанотрубки могут обладать полупроводниковыми либо металлическими свойствами и, кроме того, проявляют свойства квантовых проволок. Их электропроводность очень сильно зависит от диаметра и угла закручивания гексагональной углеродной решетки вдоль трубки. На электропроводность углеродных нанотрубок сильно влияет легирование. Так, например, оказалось, что сопротивление углеродных нанотрубок при введении калия или брома уменьшается при комнатной температуре в 30 раз. Механизм изменения проводимости в этом случае пока неясен, но цели таких работ вполне понятны — поиск сверхпроводимости в нанотрубках.

В конце 1999 года появилось сообщение Цебро, Омеляновского и Моравского об обнаружении незатухающих токов и захвата магнитного потока в многосвязной углеродной нанотрубной структуре, т. е. не в отдельных нанотрубках, выделенных, как обычно это делается, из углеродного депозита, а в самой первоначальной системе. Авторы установили, что образцы фрагментов катодных углеродных депозитов, не подвергшиеся разрушению в процессе специальной



обработки с целью выделения и очистки содержащихся в них многослойных нанотрубок, могут нести индуцируемые магнитным полем практически неза-
тухающие даже при комнатной температуре токи.

12.6. Применение сверхпроводников

Вопросы различных применений сверхпроводящих материалов стали обсуждаться практически сразу после открытия явления сверхпроводимости [39]. Еще Камерлинг-Оннес считал, что с помощью сверхпроводников можно создавать экономичные установки для получения сильных магнитных полей. Однако реальное использование сверхпроводников началось в 50-х — начале 60-х годов XX века. В настоящее время работают сверхпроводящие магниты различных размеров и форм. Их применение вышло за рамки чисто научных исследований, и сегодня они широко используются в лабораторной практике, в ускорительной технике, томографах, установках для управляемой термоядерной реакции. С помощью сверхпроводимости стало возможным многократно повысить чувствительность многих измерительных приборов. Такие приборы названы *СКВИДами* (от англ. *Superconducting Quantum Interference Devices*). Особо следует подчеркнуть внедрение СКВИДов в технику, в том числе и в современную медицину.

Наибольшее применение сверхпроводники нашли в настоящее время в области создания сильных магнитных полей. Современная промышленность производит из сверхпроводников второго рода разнообразные провода и кабели, используемые для изготовления обмоток сверхпроводящих магнитов, с помощью которых получают значительно более сильные поля (более 20 Тл), чем при использовании железных магнитов. Сверхпроводящие магниты являются и более экономичными. Так, например, для поддержания в медном соленоиде с внутренним диаметром 4 см и длиной 10 см поля 100 кГс необходима электрическая мощность не менее 5100 кВт, которую нужно полностью отвести водой, охлаждающей магнит. Это означает, что через магнит надо прокачивать не менее 1 м³ воды в минуту, а затем ее еще охлаждать. В сверхпроводящем варианте такой объем магнитного поля создается достаточно просто, необходимо лишь сооружение гелиевого криостата для охлаждения обмоток, что является несложной технической задачей.

Другое преимущество сверхпроводящих магнитов состоит в том, что они могут работать в короткозамкнутом режиме, когда поле «заморожено» в объеме, что обеспечивает практически независимую от времени стабильность поля. Это свойство очень важно при исследованиях веществ методами ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонансов, в томографах и т. п.

Еще одно применение сверхпроводников — создание подшипников и опор без трения. Если над металлическим кольцом с током поместить сверхпроводящую сферу, то на ее поверхности в силу эффекта Мейснера индуцируется сверхпроводящий ток, что приводит к появлению сил отталкивания между кольцом и сферой, и сфера может повиснуть над кольцом. Подобный же эффект может наблюдаться, если над сверхпроводящим кольцом поместить постоянный магнит. На этом может быть основано создание, например, новых видов транспорта. Речь идет о создании поезда на магнитной подушке, в котором будут полностью

отсутствовать потери на трение о колею дороги. Модель такой сверхпроводящей дороги длиной 400 м была построена в Японии еще в 1970-х годах. Расчеты показывают, что поезд на магнитной подушке сможет развивать скорость до 500 км/ч. Такой поезд будет «зависать» над рельсами на расстоянии 2–3 см, что и даст ему возможность разогнаться до указанных скоростей.

В настоящее время широко используются сверхпроводящие объемные резонаторы, добротность которых может достигать $5 \cdot 10^{11}$. С одной стороны, такие устройства позволяют получать высокую частотную избирательность. С другой стороны, сверхпроводящие резонаторы широко используются в сверхпроводящих ускорителях, позволяя существенно уменьшить мощность, требуемую для создания ускоряющего электрического поля.

Применение сверхпроводимости может привести к созданию сверхбыстрых электронно-вычислительных машин. Речь идет о так называемых криотронах — переключающих сверхпроводящих элементах. Такие устройства могут легко сочетаться со сверхпроводящими запоминающими элементами. Важным преимуществом криотронов перед обычными полупроводниковыми устройствами является отсутствие потребности в энергии в стационарном состоянии. После создания переходов Джозефсона было предложено заменить ими криотроны, и оказалось, что время переключения такой системы составляет около 10^{-12} с. Именно это и открывает широкие перспективы для создания мощнейших вычислительных машин, но пока эти разработки являются лишь лабораторными образцами.

Наиболее перспективными направлениями широкого использования высокотемпературных сверхпроводников считаются криоэнергетика и криоэлектроника. В криоэнергетике уже разработана методика изготовления достаточно длинных (до нескольких километров) проводов и кабелей на основе висмутовых ВТСП-материалов. Этого уже достаточно для изготовления небольших двигателей со сверхпроводящей обмоткой, сверхпроводящих трансформаторов, катушек индуктивности и т. д. На основе этих материалов созданы сверхпроводящие соленоиды, обеспечивающие при температуре жидкого азота (77 К) магнитные поля порядка 10 000 Гс.

В криоэлектронике разработана методика изготовления пленочных сквидов, которые по своим характеристикам практически не уступают гелиевым аналогам. Освоена методика получения совершенных магнитных экранов из ВТСП, в частности для исследования биоманнитных полей. Из ВТСП созданы антенны, передающие линии, резонаторы, фильтры, смесители частоты и т. д.

Темп технологических и прикладных исследований очень высок, так что, возможно, промышленность освоит выпуск изделий из высокотемпературных сверхпроводников раньше, чем будет достоверно выяснена природа сверхпроводимости в металлооксидных соединениях. Для технологии в первую очередь важен сам факт существования материалов, сверхпроводящих при достаточно высокой температуре. Однако направленное и осмысленное движение вперед, в том числе в технологической сфере, невозможно без всестороннего исследования уже известных ВТСП, без понимания всех тонкостей высокотемпературной сверхпроводимости как интереснейшего физического явления.

Задачи

- 12.1. Из сверхпроводящей проволоки радиусом $r = 1$ мм было сделано кольцо диаметром $D = 5$ см, а концы проволоки соединены с помощью точечной сварки. Измерения показали, что контакт оказался не очень хорошим, т. к. за один час ток в кольце уменьшался на 1 %. Каково сопротивление кольца?
- 12.2. Критическая температура сверхпроводящего олова в нулевом магнитном поле равна 3,7 К, а критическое поле при 0 К равно 306 Э. Найти в сверхпроводящем состоянии приближенное значение максимального тока, протекающего в оловянной проволоке диаметром 0,1 см при 2 К. Определить диаметр проволоки, при котором по ней может протекать ток в 100 А без перехода олова в нормальное состояние.

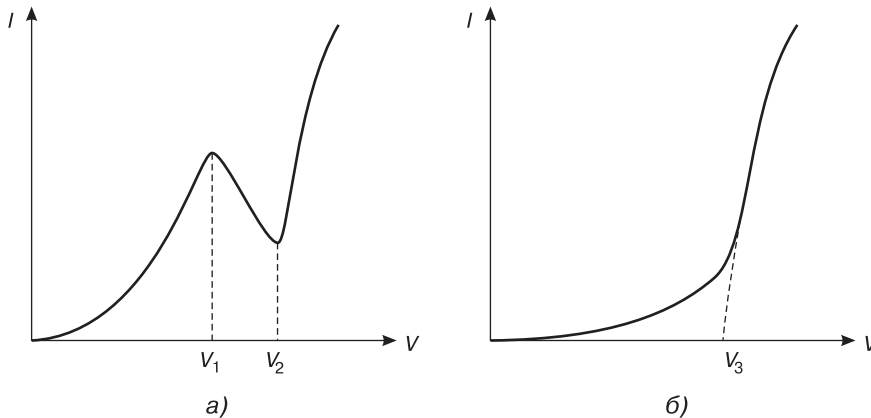


Рис. 12.22. Зависимость туннельного тока I от приложенного напряжения V . В случае *а)* температура ниже, чем в случае *б)*

- 12.3. Электрический ток проходит через контакт двух металлов: свинца и алюминия, отделенных друг от друга очень тонким изолирующим слоем. На рис. 12.22, *а* схематически изображена зависимость туннельного тока от приложенного напряжения при температуре 0,5 К, причем максимуму тока соответствует напряжение $V_1 = 11,8 \cdot 10^{-4}$ В, минимуму — напряжение $V_2 = 15,2 \cdot 10^{-4}$ В. Объяснить, почему кривая имеет такую форму, и найти величину энергетической щели для сверхпроводящих свинца и алюминия. При какой температуре можно ожидать, что максимум и минимум тока исчезнут и зависимость тока от напряжения будет характеризоваться кривой, изображенной на рис. 12.22, *б)*? Предположить, что в температурном интервале от 0 К до $T_c/2$ величина энергетической щели сверхпроводника изменяется незначительно.

ГЛАВА 13

РАВНОВЕСИЕ ФАЗ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Реальные материалы часто представляют собой композиции, образованные несколькими химическими элементами. Взаимодействие химических элементов, образующих данный материал, может быть очень сложным, а его результат зависит от множества факторов, таких, например, как концентрация элементов, их природа, внешние параметры (давление и температура, напряженности магнитных и электрических полей и т. д.).

В основе рассмотрения вопроса о фазовом равновесии и фазовых переходах лежит понятие термодинамической фазы. Термодинамика дает определение фазы как термодинамически равновесного состояния вещества, отличающегося по физическим свойствам от других возможных состояний того же вещества. Примеры термодинамических фаз — твердое, жидкое, газообразное агрегатные состояния, парамагнитное и магнитоупорядоченные состояния магнетика, состояния одного и того же вещества с различным типом кристаллической структуры и т. д. Каждая из возможных фаз вещества находится в равновесии, т. е. является термодинамически устойчивой, в определенных областях значений внешних и внутренних параметров.

Изучение фазового состава, фазового равновесия и фазовых переходов является очень важной задачей, так как фазовый состав определяет физико-химические свойства реальных твердых тел. Часто бывает очень важно знать, возможно ли протекание какого-либо процесса и его конечный результат. Знание условий термодинамического равновесия позволяет предсказать, какие изменения возможны в данной системе.

Рассмотрим систему, состоящую из атомов нескольких элементов A, B, C, \dots , взаимодействующих друг с другом. Разобьем произвольно эту систему на малые области, в пределах которых имеют смысл такие понятия, как температура, давление, концентрация. Если отдельные области не различаются по составу и свойствам, то такая система физически однородна, или *гомогенна*.

Гетерогенными называются системы, состоящие из нескольких гомогенных областей, разделенных границей, на которой происходит скачок непрерывности изменения свойств. Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей границей раздела, называется *термодинамической фазой*. Таким образом, гомогенная система однофазна, а гетерогенная — многофазна.

Для твердых кристаллических тел важнейшим признаком фазы является ее кристаллическая решетка (атомная структура). Каждая фаза обладает своей,



только ей присущей кристаллической решеткой, отличающейся от решеток других фаз либо типом, либо размерами элементарной ячейки. Существование различных кристаллических модификаций вещества носит название полиморфизма. Это явление было рассмотрено в гл. 1 применительно к оксиду кремния и углероду. Частным случаем полиморфизма является *аллотропия* — существование чистых элементов в различных кристаллических модификациях, которое при нормальном давлении проявляется у многих химических элементов (щелочные металлы, ряд редкоземельных металлов, титан, цирконий, кобальт, железо, уран, марганец, гафний и т. д.). Разные полиморфные и аллотропные модификации одного и того же вещества являются различными фазами.

Фазы могут и не иметь кристаллической структуры, а находиться в аморфном состоянии. Тогда их отличия будут проявляться в расположении атомов в их ближайшем окружении.

Укажем основные типы фаз в твердом состоянии.

Химические соединения

Признаком того, что данная фаза представляет собой химическое соединение элементов, служит отличие ее кристаллической решетки от решеток, в которых кристаллизуются элементы, ее образовавшие. Например, железо может кристаллизоваться в ГЦК и ОЦК кристаллических решетках, а углерод — в гексагональной плотноупакованной структуре, тогда как химическое соединение Fe_3C (цементит) имеет ромбическую симметрию. Типы возможных химических соединений чрезвычайно многообразны. Соединения, как правило, обладают своим собственным набором свойств. Кристаллическую решетку соединения можно рассматривать как решетку, состоящую из подрешеток, каждая из которых построена из атомов (группы атомов) одного сорта.

Твердые растворы

Твердыми растворами называются *фазы переменного состава*, в которых кристаллическая решетка одного из компонентов (растворителя) сохраняется, а атомы других компонентов (растворенные вещества) располагаются в кристаллической решетке растворителя. Компоненты твердого раствора могут образовывать растворы с *неограниченной* и *ограниченной растворимостью*. При этом разные степени ограничения растворимости связаны с различной температурной зависимостью предела насыщения твердого раствора (предела растворимости). На основе химического элемента-растворителя возможны три типа твердых растворов:

- *твердые растворы замещения*, в которых атомы растворенного элемента занимают позиции атомов растворителя в узлах его решетки, т. е. замещают их;
- *твердые растворы внедрения*, где атомы растворенного элемента располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя. В этом случае атомы растворенного элемента должны, как правило, иметь меньший, чем у атомов растворителя, радиус и быть соизмеримы с размерами междоузлий или меньше их.

Неограниченная растворимость возможна только в случае твердых растворов типа замещения. Как правило, в этом случае атомы растворенно-

го вещества участвуют в формировании связей того же типа, который существует в веществе-растворителе. Согласно правилам, установленным Юм-Розери, непрерывный ряд твердых растворов в металлических системах образуется только теми элементами, которые: 1) имеют близкие атомные (ионные) радиусы (отличия не более 15%); 2) проявляют близкую активность в реакциях окисления – восстановления; 3) каждый из элементов кристаллизуется в одном и том же типе кристаллической решетки. В случае твердых растворов внедрения атомы растворенного вещества образуют связи другого типа;

- *твердые растворы вычитания*, которые образуются на основе химического соединения в том случае, когда один из элементов, образующих соединение, присутствует в соотношении, превышающем формульное соотношение. В этом случае такой элемент занимает в своей подрешетке соединения присущие ему позиции, а соответствующая часть позиций в подрешетке другого (других) элемента (элементов), концентрация которого меньше стехиометрической, остается незанятой (вакантной), т. е. в этой подрешетке возникают вакансии.

Рассмотренные типы твердых растворов иллюстрируют схемы, приведенные на рис. 13.1.

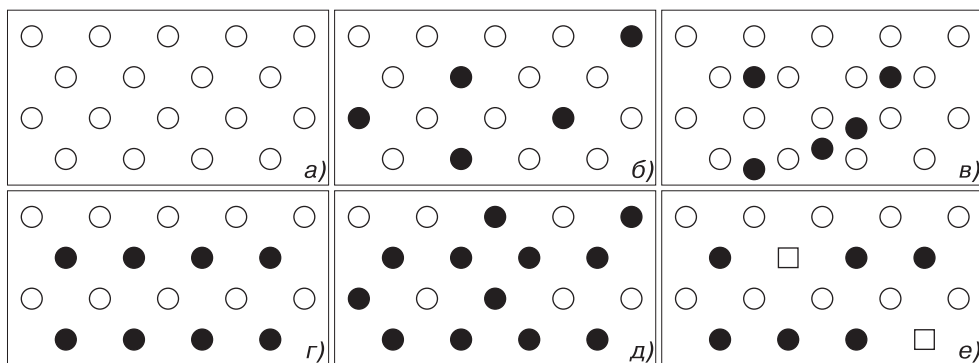


Рис. 13.1. Типы твердых растворов: *a)–в)* — растворитель-химический элемент (*a)* — растворитель; *б)* — раствор замещения; *в)* — раствор внедрения); *г)–е)* — растворитель-химическое соединение (*г)* — растворитель; *д)* — раствор замещения; *е)* — раствор вычитания, квадраты — незанятые узлы [52]

Механические смеси

Неорганические материалы могут образовывать сплавы, являющиеся, как правило, многофазными образованиями. Иногда в специальной литературе используется термин «*механическая смесь*», подразумевающий смесь двух и более фаз. Фазы, образующие смесь, могут представлять собой элементы или соединения, однако ими обычно являются твердые растворы на основе этих веществ. Образование смесей происходит при выделении второй фазы из пересыщенных твердых растворов [52].

Следует учитывать, что фаза, состоящая из нескольких химических элементов, может быть неоднородна по химическому составу в объемах, как сопоставимых с размерами элементарной ячейки, так и значительно больших.

Твердая кристаллическая фаза может быть получена в виде монокристалла или поликристалла. Зерна (кристаллиты) поликристалла отделены одно от другого поверхностями раздела (границами зерен) толщиной в несколько межатомных расстояний. Границы зерен называют *внутрифазными границами*, в отличие от межфазных границ, на которых, как указывалось выше, свойства вещества терпят разрыв.

В термодинамике важное место занимает понятие компонентов систем. Под *компонентами системы* понимают химические элементы или соединения, из которых может быть построена любая фаза данной системы. Таким образом, в качестве компонентов системы могут выступать индивидуальные вещества (химические элементы и соединения). Под *числом компонентов системы* понимают минимальное число индивидуальных веществ, из которых может быть построена любая фаза данной системы. Поэтому в общем случае число компонентов системы может быть меньше числа химических элементов, входящих в состав фазы. Например, соединения индия с мышьяком и фосфором InAs и InP образуют при смешивании непрерывный ряд твердых растворов. Химических элементов в этом растворе три, но компонентов системы только два — оба соединения, т. к. при любом составе твердого раствора $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$ суммарная атомная доля ($\text{As} + \text{P}$) должна быть равна атомной доле индия $\text{In}_{0,5}\text{As}_{0,5-x}\text{P}_x$ и твердый раствор любого состава может быть представлен формулой $(\text{InAs})_y(\text{InP})_{1-y}$.

Фазы гетерогенной системы могут находиться в различных агрегатных состояниях либо отличаться химическим составом или кристаллической структурой. Например, для *бинарной* системы, состоящей из атомов двух сортов А и В, в твердом состоянии возможны различные варианты фазового равновесия: 1) система может быть гомогенна и представлять собой *твердый раствор* (А, В) или химическое соединение A_nB_m ; 2) система может быть гетерогенна и состоять из смеси кристаллов чистых элементов А и В при отсутствии растворимости в твердом состоянии; 3) может состоять из смеси кристаллов *ограниченных твердых растворов*.

13.1. Термодинамические потенциалы

Любая термодинамическая система стремится к фазовому равновесию как к состоянию с наименьшей энергией. Необходимым условием равновесия является неизменность параметров системы (плотности, давления, температуры и т. д.) с течением времени (*стационарное состояние*) и отсутствие в системе постоянных потоков (теплоты, вещества и т. п.).

Термодинамическое равновесие системы характеризуется *термодинамическими потенциалами*. Все термодинамические параметры системы — давление p , объем V , температура T и др. — могут быть получены как частные производные термодинамических потенциалов.

Основное уравнение термодинамики для равновесных процессов

$$TdS = dU + pdV, \quad (13.1)$$

где U — внутренняя энергия системы, S — ее энтропия.

Основное уравнение термодинамики связывает пять физических величин: температуру, давление, объем, энтропию и внутреннюю энергию (T, p, V, S, U). Для каждой пары из них существует термодинамический потенциал.

Если за независимые переменные в уравнении (13.1) принять энтропию и объем (S и V), то для определения остальных величин необходимо задать зависимость внутренней энергии от энтропии и объема. Перепишем (13.1) как $dU = TdS - pdV$, отсюда dU является полным дифференциалом, и остальные параметры (температура и давление) можно определить как

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S, \quad (13.2)$$

где индексы V и S означают, что система находится при постоянном объеме и энтропии соответственно.

Значит, для независимых переменных S и V внутренняя энергия U является термодинамическим потенциалом.

Рассмотрим другие варианты. Пусть независимыми переменными являются температура (T) и объем (V). Термодинамическим потенциалом в этом случае служит *свободная энергия Гельмгольца* F :

$$F = U - TS; \quad dF = -SdT - pdV; \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V; \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (13.3)$$

Для независимых переменных T и p термодинамическим потенциалом является *энергия Гиббса* G :

$$G = U - TS + pV; \quad dG = -SdT + Vdp; \\ S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \quad (13.4)$$

Энтальпия $H(S, p) = U + pV$ — также один из термодинамических потенциалов.

На практике наиболее удобными являются потенциалы Гиббса и Гельмгольца, поскольку переменные (V, T) и (p, T) могут быть экспериментально измерены.

Часто в реальных термодинамических системах приходится иметь дело с переменным числом частиц. Внутренняя энергия такой системы может меняться за счет изменения числа частиц какого-либо сорта i на величину dN_i . Тогда основное уравнение термодинамики для таких систем принимает вид

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i; \quad dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (13.5)$$

Величина $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_1, N_2, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_n}$ называется *химическим потенциалом* i -го сорта частиц и имеет смысл энергии, приходящейся на одну частицу этого сорта.

Для систем с переменным числом частиц в выражения для дифференциалов свободной энергии и потенциала Гиббса также входит дополнительный член

$\sum_i \mu_i dN_i$. Следовательно, химический потенциал μ_i можно получить дифференцированием любого из термодинамических потенциалов по числу частиц:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V,S,N_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_{k \neq i}}. \quad (13.6)$$

Все термодинамические потенциалы являются *экстенсивными* величинами, т. е. они пропорциональны количеству вещества. Величины, не зависящие от количества вещества, называются *интенсивными*; к ним, например, относятся плотность, концентрация, температура. Экстенсивные величины выражаются математически однородными функциями, и для них справедлива теорема Эйлера об однородных функциях:

$$\psi = \sum \frac{\partial \psi}{\partial N_i} N_i,$$

где ψ — экстенсивная величина. Применяя эту теорему к термодинамическому потенциалу Гиббса, с учетом (13.6) получим

$$G = \sum \mu_i N_i. \quad (13.7)$$

13.1.1. Условия фазового равновесия

В наиболее общей форме условия фазового равновесия можно получить, исходя из первого и второго начал термодинамики. Второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса дает ключ для получения условий равновесия: при равновесии энтропия изолированной системы максимальна. Это означает, что все самопроизвольные процессы, протекающие в изолированной системе, сопровождаются увеличением энтропии. Например, диффузия атомов и химические реакции ведут к увеличению энтропии.

Рассмотрим вопрос о том, какое из возможных состояний системы отвечает термодинамическому равновесию, т. е. при отсутствии внешнего воздействия может существовать неограниченно долго. Для равновесия недостаточно, чтобы какой-либо термодинамический потенциал имел экстремальное значение. Принцип экстремальности применим только в том случае, когда сравниваемые состояния удовлетворяют определенным условиям: например, рассматриваются состояния изолированной системы или состояния с постоянной температурой и давлением.

В изолированной системе при равновесии экстремального значения достигается энтропия. Однако гораздо чаще процессы протекают не в изолированной системе, а при постоянной температуре. Рассмотрим условие изотермического равновесия. Для таких систем справедливо основное неравенство термодинамики для неравновесных процессов:

$$T dS > dU + p dV. \quad (13.8)$$

Если рассматривать изотермические процессы, протекающие при постоянном объеме, и перейти к независимым переменным, объему и температуре (V и T), то уравнение (13.8) примет вид

$$dF > -S dT - p dV; \quad (dF) \Big|_{T,V} < 0. \quad (13.9)$$

Следовательно, в рассматриваемой системе с неизменным количеством вещества могут протекать лишь такие процессы, при которых свободная энергия Гельмгольца не растет. Они прекращаются, как только свободная энергия F достигает минимума, что соответствует термодинамическому равновесию в системе. Таким образом, при постоянных температуре (T) и объеме (V) состоянию равновесия отвечает минимум свободной энергии Гельмгольца $F = F_{\min}$.

Аналогично для энергии Гиббса (от p и T)

$$dG < -SdT + Vdp; \quad (dG) \Big|_{p,T} < 0. \quad (13.10)$$

В этом случае равновесному состоянию системы отвечает минимум термодинамического потенциала Гиббса $G = G_{\min}$.

Найденные условия термодинамического равновесия позволяют выделить равновесное состояние среди других, но они ничего не говорят о возможных внутренних условиях, определяющих равновесие между компонентами системы.

Исследуем условия равновесия фаз, имеющих в общем случае различный химический состав. Зафиксируем температуру (T) и давление (p). Тогда для системы из двух фаз α и β должно выполняться требование минимума термодинамического потенциала. В состоянии равновесия имеем:

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = 0. \quad (13.11)$$

Поскольку температура, давление и общее количество вещества неизменны, то изменения возможны только в отношении состава фаз, т. е. какое-то количество компонента K может перейти из одной фазы в другую. При этом число молей компонента K в фазах α и β : N_K^α , N_K^β изменяется на величины dN_K^α и $dN_{K\beta}$. Тогда $dN_{K\alpha} = -dN_K^\beta$. В результате

$$dG = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G_\alpha}{\partial N_i^\alpha} - \frac{\partial G_\beta}{\partial N_i^\beta} \right)_{p,T} dN_i^\alpha = \sum_{i=1}^k (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dN_i^\alpha = 0. \quad (13.12)$$

Это условие должно выполняться для любого изменения количества вещества dN_K^α , для каждого компонента K , т. е.

$$\mu_K^\alpha = \mu_K^\beta. \quad (13.13)$$

Итак, при равновесии двух фаз химические потенциалы имеют одинаковую величину для каждого из компонентов, входящих в состав обеих фаз.

Рассмотрим равновесное состояние в многокомпонентной многофазной системе. Пусть фазы α и β находятся в равновесии друг с другом. В зависимости от природы межфазной границы возможны различные виды взаимодействий между фазами.

Механическое взаимодействие. Условием равновесия в этом случае служит равенство давлений в фазах ($p_\alpha = p_\beta$). Если поверхность не плоская, то давления могут отличаться за счет сил поверхностного натяжения.

Тепловое взаимодействие. Условием равновесия при тепловом взаимодействии является равенство температур фаз ($T_\alpha = T_\beta$).

Материальное взаимодействие. Этот вид взаимодействия обусловлен обменом частицами между фазами. В этом случае термодинамическое равновесие определяется равенством химических потенциалов фаз α и β ($\mu_\alpha = \mu_\beta$).

Таким образом, если система, состоящая из r фаз и n компонентов, находится в физико-химическом взаимодействии, то в равновесном состоянии для каждой из r фаз выполняются условия равенства давлений, температур и химических потенциалов:

$$\left. \begin{aligned} p^1 &= p^2 = \dots = p^r \\ T^1 &= T^2 = \dots = T^r \\ \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^r \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^r \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_n^1 &= \mu_n^2 = \dots = \mu_n^r \end{aligned} \right\}. \quad (13.14)$$

В общем случае число уравнений (13.14) меньше числа переменных, так что некоторые из переменных и в случае равновесия могут изменяться произвольно. Число таких переменных называется *числом степеней свободы* системы.

Подсчитаем число степеней свободы f равновесного состояния системы, состоящей из n компонентов, в различных фазах, число которых r . Для полного описания системы необходимо задать концентрации c_j^K компонентов в r -фазах, температуру и давление. Для каждой K -й фазы с учетом того, что $\sum_{j=1}^n c_j^K = 1$, получаем $n - 1$ независимых концентраций, а для всех r -фаз число независимых концентраций будет $r(n - 1)$. Задавая, кроме того, давление p и температуру T , получим полное число переменных $r(n - 1) + 2$. Из этого числа нужно вычесть число уравнений связи (13.14). Каждая строка системы уравнений (13.14) содержит $r - 1$ независимых уравнений, а вся система уравнений — соответственно $n(r - 1)$ независимых уравнений. В результате получим соотношение

$$f = (n - 1)r + 2 - (r - 1)n = n - r + 2; \quad f = n - r + 2, \quad (13.15)$$

где f — число степеней свободы. Уравнение (13.15) носит название *правило фаз Гиббса*.

Поскольку число степеней свободы $f \geq 0$, то $n - r + 2 \geq 0$, следовательно, $r \leq n + 2$. Таким образом, в системе, находящейся в равновесии, число фаз не может превышать $n + 2$, где n — число компонентов системы.

В случае однокомпонентной системы она может содержать одну, две или три фазы. Например, это могут быть жидкая, твердая и газообразная фазы. При трехфазном равновесии число степеней свободы $f = 0$, т. е. такое равновесие возможно только при определенных значениях давления (p) и температуры (T).

На фазовой диаграмме состояние трехфазного равновесия изображается *тройной точкой* (рис. 13.2).

При двухфазном равновесии имеется одна термодинамическая степень свободы $f = 1$. Это означает, что одна из величин, p или T , может меняться произвольно, а другая будет определяться уравнением

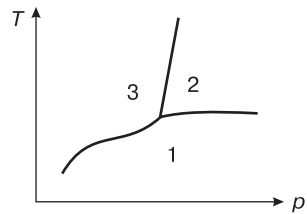


Рис. 13.2. Кривые фазового равновесия в однокомпонентной системе (точка пересечения кривых — тройная точка). Состояния: 1 — газ; 2 — жидкость; 3 — твердое тело

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T), \tag{13.16}$$

где μ_α и μ_β — химические потенциалы рассматриваемых фаз. Связь между давлением и температурой, изображенная графически, представляет собой линии двухфазного равновесия, изображенные на рис. 13.2 в виде трех соединяющихся в одной точке линий.

Для однофазного равновесия $f = 2$ и величины p и T могут меняться в пределах определенных областей (на рис. 13.2 — области 1, 2, 3, в каждой из которых существует соответственно газообразная, жидкая и твердая фазы).

В случае равновесия в системах, представляющих собой металлические сплавы, можно ограничиться конденсированными состояниями (т. е. твердым и жидким). Тогда число степеней свободы уменьшается на единицу:

$$f = n - r + 1. \tag{13.17}$$

Этот подход правомерен, если давлением можно пренебречь (например в случае, когда давление паров металлов мало). Однако некоторые системы очень чувствительны к изменению давления. Например, для висмута давление оказывает такую роль, что на фазовой диаграмме имеется целых 8 областей, соответствующих различным кристаллическим модификациям (рис. 13.3).

Условия фазового равновесия, как уже показано на рис. 13.3, можно описывать не только аналитически, но и графически. Для графического описания используют диаграммы фазовых равновесий, или фазовые диаграммы. Фазовая диаграмма многокомпонентной системы ($n \neq 1$) — геометрическое изображение фазовых состояний (равновесий и превращения фаз), которые реализуются при тех или иных параметрах в результате взаимодействия компонентов, входящих в систему.

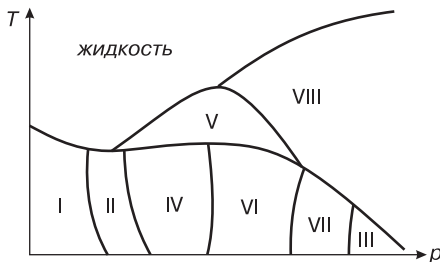


Рис. 13.3. Схематическая $(p - T)$ -диаграмма состояний висмута [55]

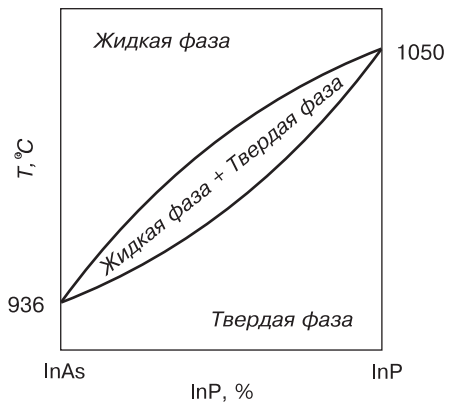


Рис. 13.4. Диаграмма фазового равновесия InAs-InP

Диаграммы фазового равновесия многокомпонентных систем строят в координатах p, T, X , где X — концентрация компонентов, а однокомпонентных систем — в координатах p, T . Каждая точка диаграммы фазового равновесия

характеризует параметры физико-химических систем, образующихся в результате взаимодействия компонентов, для которых построена диаграмма фазового равновесия.

Диаграммы фазового равновесия в координатах концентрация – температура (диаграммы $T - X$) для двухкомпонентных систем изображаются на плоскости. Простейший пример такой диаграммы для полупроводникового соединения, где компонентами являются индий, мышьяк и фосфор (InAs-InP), показан на рис. 13.4. Такой вид фазовой диаграммы характерен для твердых растворов с неограниченной растворимостью. Более сложный вид имеют фазовые диаграммы в системах с ограниченной растворимостью. Подобная диаграмма для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ приведена на рис. 13.5.

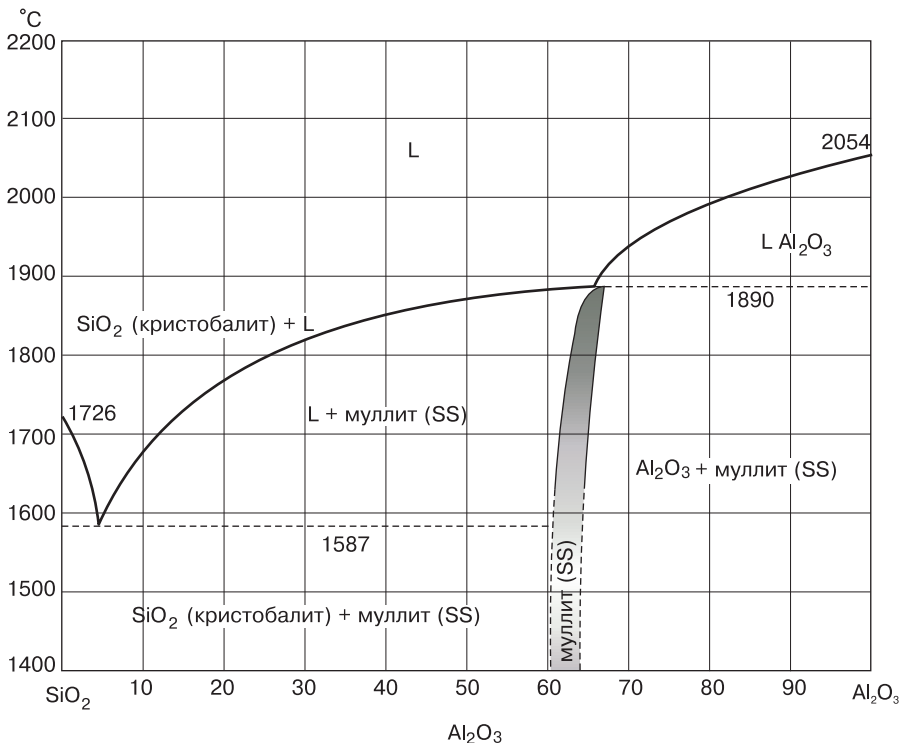


Рис. 13.5. Фазовая диаграмма $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [98] (латинскими буквами указаны области на диаграмме, где присутствуют жидкая (L) и твердая (SS) фазы), (муллит — силикат с переменным химическим составом: от $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_8$ до $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_8$, имеет ромбическую сингонию со значительной разупорядоченностью атомов Si и Al)

Для трехкомпонентных систем диаграммы строят в трехмерном пространстве, а диаграммы с числом компонентов больше трех требуют специальных сложных приемов построения. Если параметром является также давление, то и для двухкомпонентных систем диаграммы являются трехмерными.

С помощью диаграммы фазового равновесия для данных условий можно определить следующее: 1) число фаз в системе; 2) относительное количество каждой

из фаз; 3) состав каждой фазы и ее природу (чистый компонент, раствор, соединение); 4) характер фазовых превращений.

Надо иметь в виду, что диаграмма фазового равновесия не дает информации об атомном строении фаз и их кристаллической решетке. Это самостоятельный вопрос, знание которого важно для характеристики системы и понимания свойств фаз. Диаграмма может считаться полностью достоверной, если с помощью рентгеноструктурного анализа или иных методов расшифровано атомное строение каждой из твердых фаз данной системы.

Главными методами построения диаграмм сейчас являются методы физико-химического анализа, основы которого были разработаны академиком Н. С. Курнаковым и его школой. Физико-химический анализ базируется на изучении функциональной зависимости между значениями физических свойств и параметрами концентрации, температуры и давления X , T , p . Знание этих зависимостей позволяет устанавливать физико-химическую природу фаз и границы их существования.

Для построения диаграмм фазового равновесия используют различные экспериментальные методы, такие как термографический, микрорентгеноспектральный, рентгеноструктурный, дилатометрический и другие методы анализа.

13.2. Классификация фазовых переходов

Пусть система определенного состава находится в состоянии термодинамического равновесия. При изменении температуры (T) или давления (p) равновесие в системе может нарушиться. Например, система, находящаяся в однофазном состоянии α , может перейти в другое равновесное однофазное состояние β . При этом происходит фазовое превращение, или фазовый переход [7, 55, 67].

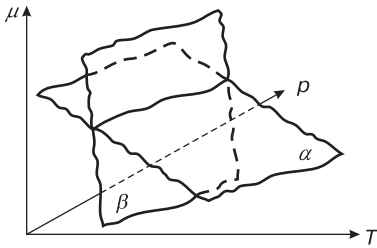


Рис. 13.6. Схематические зависимости химических потенциалов фаз α и β от давления и температуры

Построим в пространстве p , T , μ зависимость химических потенциалов μ_α и μ_β от температуры и давления $\mu_\alpha(p, T)$, $\mu_\beta(p, T)$ для двух различных фаз (рис. 13.6).

Большей устойчивостью обладает фаза с меньшим значением химического потенциала. Эта фаза будет равновесной при данных внешних условиях (p и T). Кривая пересечения поверхностей $\mu = \mu_\alpha(p, T)$ и $\mu = \mu_\beta(p, T)$ представляют собой линию фазового равновесия, отделяющую области существования этих фаз. Изменением давления p и температуры T можно перевести систему из одной области в другую, в результате при пересечении линии фазового равновесия происходит фазовый переход.

Классификацию фазовых переходов предложил Эренфест. Его основная идея состоит в разложении выражения $\Delta\mu = \Delta\mu(T + dT, p + dp)$ в ряд Тейлора по степеням dT и dp (здесь $\Delta\mu = \Delta\mu_\alpha - \Delta\mu_\beta$).

Фазовые переходы первого рода

Фазовые переходы первого рода представляет собой переходы, при которых производные химических потенциалов μ_α и μ_β по температуре или по давлению не равны друг другу:

$$\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}; \quad \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}. \tag{13.18}$$

Результатом выполнения неравенств (13.18) являются скачкообразные изменения первых производных термодинамического потенциала Гиббса (G) по температуре и давлению в точке перехода. Поэтому в точке перехода скачкообразно изменяются и такие величины, как энтропия и объем:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \tag{13.19}$$

Как следствие, скачком изменяется и внутренняя энергия U , т. к. термодинамический потенциал G одинаков для находящихся в равновесии фаз и должен при переходе оставаться непрерывным. На рис. 13.7 показана температурная зависимость внутренней энергии, энтропии и энергии Гиббса для однокомпонентной термодинамической системы. На зависимости $G(T)$ кривые, обозначенные l и s , называются соответственно линиями *ликвидус* и *солидус*. Выше линии ликвидус в равновесии находится жидкая фаза, а ниже линии солидус — твердая. В точке плавления ($T_{пл}$) наблюдается скачок внутренней энергии и энтропии, а термодинамический потенциал Гиббса в ней непрерывен.

Со скачкообразным изменением энтропии связана так называемая теплота перехода

$$Q = T \Delta S. \tag{13.20}$$

Переход I рода сопровождается выделением или поглощением теплоты перехода.

Примерами фазовых переходов I рода могут служить процессы, связанные с изменением агрегатного состояния вещества (плавление, испарение, сублимация, конденсация, кристаллизация); аллотропные превращения в твердом состоянии, упорядочение структуры, переход в сверхпроводящее состояние во внешнем магнитном поле.

Рассмотрим фазовый переход первого рода на примере плавления кристаллического вещества. Известно, что плавление чистого вещества протекает строго при определенной температуре. При этом такие характеристики, как плотность, объем, изотермическая сжимаемость, теплоемкость, электрическое сопротивление, изменяются скачкообразно. При температуре плавления $T_{пл}$ твердая и жид-

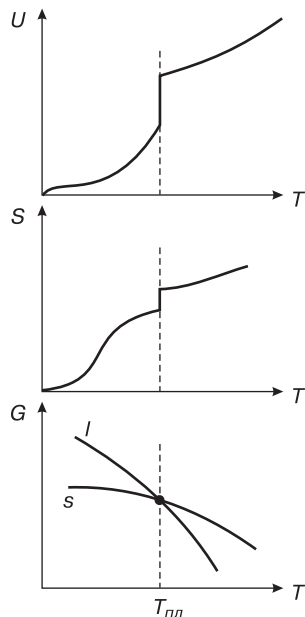


Рис. 13.7. Температурная зависимость внутренней энергии U , энтропии S и свободной энергии Гиббса G для однокомпонентной термодинамической системы

кая фазы находятся в равновесии, которому соответствует точка пересечения ветвей кривых ликвидус (l) и солидус (s) (рис. 13.7). Эти кривые существуют по обе стороны от точки плавления, монотонно убывая с температурой. Поскольку более устойчивой является фаза с меньшим значением термодинамического потенциала, выше температуры плавления $T_{n.l}$ жидкая фаза будет равновесной, а твердая — метастабильной (неустойчивой). Ниже температуры плавления $T_{n.l}$ равновесна твердая фаза, а жидкая — метастабильна. Метастабильным состояниям соответствуют перегретый кристалл или переохлажденная жидкость, и такие состояния наблюдаются экспериментально.

Таким образом, изменение свойств каждой из фаз происходит плавно; скачкообразное изменение свойств вещества в целом в точке плавления связано лишь с нарушением межфазной стабильности. Отсюда, в частности, следует, что температура плавления вещества обусловлена поведением обеих фаз и ее нельзя определить при рассмотрении только одной из них, считая, например, что при $T_{n.l}$ кристаллическая решетка разрушается вследствие слишком интенсивного движения составляющих ее атомов. Кристаллическая решетка и выше температуры плавления все еще достаточно устойчива (например, алюминий можно перегреть на 5 К выше температуры плавления), но в обычных условиях кристаллическое состояние при температурах выше температуры плавления не может находиться в равновесии с жидкой фазой.

Фазовые переходы второго рода

При фазовых переходах второго рода химические потенциалы μ_α и μ_β двух фаз и их первые производные по температуре или давлению соответственно равны друг другу, а производные более высоких порядков различаются:

$$\begin{aligned} \mu_\alpha = \mu_\beta; \quad \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} = \frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}; \quad \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} = \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}; \quad \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial p^2} \neq \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial p^2}; \\ \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial T^2} \neq \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial T^2}; \quad \frac{\partial^2 \mu_\alpha}{\partial p \partial T} \neq \frac{\partial^2 \mu_\beta}{\partial p \partial T}. \end{aligned} \quad (13.21)$$

Следовательно, в точке фазового перехода II рода непрерывен не только термодинамический потенциал, но и его первые производные по температуре и давлению (энтропия и объем), тогда как вторые производные терпят разрыв (изменяются скачком).

Скачкообразно изменяются и величины, выражающиеся через вторые производные: теплоемкость при постоянном давлении C_p , коэффициент объемного расширения β и сжимаемость \aleph :

$$\begin{aligned} C_p &= T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}, \\ \beta &= \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}, \\ \aleph &= -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}. \end{aligned} \quad (13.22)$$

Эти величины могут претерпевать скачок и при фазовых переходах первого рода.

Поскольку при фазовых переходах II рода энтропия меняется непрерывно, то отсутствует теплота перехода (13.20). Особенность фазовых переходов II рода состоит в невозможности перегрева или переохлаждения фаз: каждая фаза существует только в своем температурном интервале. Высокотемпературное состояние в области $T < T_{II}$ (где T_{II} — температура фазового перехода II рода) теряет устойчивость и претерпевает превращение. То же можно сказать и о низкотемпературной фазе в области $T > T_{II}$.

Фазовые переходы II рода могут проходить по разным механизмам за счет:

- незначительного смещения атомов в решетке;
- изменения степени упорядоченности атомов в кристаллической фазе (переходы типа «порядок–беспорядок»);
- перехода вещества из ферромагнитного состояния в парамагнитное;
- перехода металлов из обычного в сверхпроводящее состояние.

13.3. Фазовые переходы в твердом состоянии

Рассмотрим более подробно фазовые переходы I рода в твердом состоянии. Здесь становится очевидной необходимость изменения кристаллической структуры материалов, претерпевающих фазовое превращение. Однако следует помнить, что в твердом состоянии перестройка структуры имеет место и в результате процессов, не являющихся фазовыми переходами. Это, например, происходит при рекристаллизации, пластической деформации скольжением и двойникованием. Такие процессы отличаются от фазовых превращений причиной изменения кристаллической решетки: атомы занимают новые положения под действием поверхностных или упругих сил, внешнего натяжения, а не вследствие того, что термодинамический потенциал одной кристаллической конфигурации ниже (или выше), чем другой [10].

Согласно изложенным выше принципам, фазовый переход первого рода низкотемпературной кристаллической модификации в высокотемпературную должен сопровождаться увеличением объема V и энтропии S . Из этого вытекает ряд следствий, относящихся к структуре образующейся фазы:

- высокотемпературные фазы характеризуются более рыхлой структурой, в которой атомы имеют более низкие координационные числа;
- высокотемпературные фазы более разупорядочены;
- структура высокотемпературных фаз относится к более высокому классу симметрии, нежели низкотемпературных.

Аналогичный набор правил сформулирован и для фаз, возникающих в результате фазовых превращений при высоких давлениях. Переход I рода из фазы низкого давления в фазу высокого давления должен сопровождаться понижением объема V . Это следует из равенств

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S; \quad \Delta U + p\Delta V = T\Delta S. \quad (13.23)$$

Компенсация уменьшения объема должна происходить за счет увеличения внутренней энергии системы и (или) уменьшения энтропии. Это ведет к тому, что:

- фазы высокого давления должны обладать более плотной структурой, чем фазы низкого давления, следовательно, их координационные числа должны быть выше;
- фазы высокого давления более упорядочены.

Видно, что рост температуры и снижение давления ведут к одинаковым следствиям. Например, для бинарного соединения типа АВ возможные изменения структуры при фазовых переходах I рода в твердом состоянии можно проиллюстрировать схемой (табл. 13.1), где n_{ij} — координационное число, a — период кристаллической решетки, который представлен для типа структуры, формула которой расположена в верхней части схемы.

Таблица 13.1

Структура типа CsCl $n_{ij} = 8$ $a = 4,11 \text{ \AA}$	увеличение T → увеличение p ←	Структура типа NaCl $n_{ij} = 6$ $a = 6,64 \text{ \AA}$	увеличение T → увеличение p ←	Структура типа ZnS $n_{ij} = 4$ $a = 5,42 \text{ \AA}$
--	--	--	--	---

Типы переходов в твердом состоянии

Все переходы в твердом состоянии делятся на реконструктивные, деформационные, переходы типа «порядок – беспорядок», переходы с изменением химических связей [10].

1. *Реконструктивные переходы* сопровождаются перестройкой системы, которая происходит с разрывом большого количества межатомных связей и установлением новых связей. Такие переходы имеют высокую энергию активации и протекают медленно, поэтому другое их название — «медленные переходы». Реконструктивный (медленный) фазовый переход может не состояться из-за кинетических затруднений (малые скорости), хотя с термодинамической точки зрения такие переходы выгодны. Симметрии и пространственные группы кристаллов по разные стороны от точки такого перехода резко отличаются друг от друга.

2. *Деформационные переходы* происходят без разрыва химической связи путем ее искажения. При таких переходах имеет место лишь небольшое изменение кристаллической решетки. Энергия активации здесь мала, поэтому переходы происходят быстро — «быстрые переходы».

Реконструктивные и деформационные переходы могут затрагивать I и II координационные сферы. В случае первых, например, алмаз с первым координационным числом $n = 4$ может переходить в графит с $n = 3$, в результате чего происходит полное разрушение кристаллической решетки исходной фазы. Кристаллическая структура типа хлорида натрия NaCl, первое координационное число в которой $n = 6$, может обратимо переходить в структуру типа хлорида цезия CsCl с координационным числом $n = 8$. В качестве деформационного перехода, затрагивающего первую координационную сферу, можно привести пример превращения α -кварца в β -кварц ($\alpha\text{-SiO}_2 \leftrightarrow \beta\text{-SiO}_2$).

Реконструктивный переход β -тридимит \rightarrow β -кристобалит затрагивает II координационную сферу. Полный процесс фазового перехода для SiO_2 можно проиллюстрировать следующей схемой с указанием температурных пределов устой-

чивости каждой их структур: α -кварц $575^\circ\text{C} \leftrightarrow \beta$ -кварц $870^\circ\text{C} \leftrightarrow \beta$ -тридимит $1470^\circ\text{C} \leftrightarrow \beta$ -кристобалит $1710^\circ\text{C} \leftrightarrow$ расплав.

3. Переходы типа «порядок–беспорядок» подразделяются на следующие виды:

- типа замещения (медленные), например переход низкотемпературной модификации LiFeO_2 в высокотемпературную;
- ориентационные (вращательные, быстрые), например переход соединения $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние. Здесь смещение атомов водорода приводит к изменению ориентации (в цепочке О–Н–О) тетраэдров. В низкотемпературной фазе (сегнетоэлектрик) эти тетраэдры имеют одинаковую ориентацию. В параэлектрической фазе тетраэдры располагаются неупорядоченно.

4. Фазовый переход с изменением химической связи сопровождается переходом белое олово–серое олово. Здесь связь меняется от ионной до металлической.

Перейдем к рассмотрению термодинамики фазовых переходов. Сравним два состояния системы, состоящей из атомов сортов A и B , при одинаковой температуре: 1) неупорядоченный твердый раствор и 2) смесь кристаллов чистых компонентов. Любое состояние системы можно осуществить большим числом переходов. Из всех возможных состояний в статистической системе осуществляется наиболее вероятное. Равновесие системы достигается в максимуме вероятности. Энтропия связана с вероятностью формулой Больцмана

$$S = k_B \ln \omega, \quad (13.24)$$

где ω — вероятность нахождения термодинамической системы в данном состоянии.

Энтропия твердого раствора больше энтропии смеси кристаллов, т. к. в первом случае имеется большее число способов размещения атомов. Соответствующий избыток энтропии называется энтропией смешения $S_{см}$. Для вычисления $S_{см}$ представим, что все N узлов решетки кристалла свободны, и разместим атомы B в этих узлах. Для размещения первого атома имеется N узлов, для размещения второго — $(N - 1)$ узлов. Если бы атомы были различимы, то число возможных размещений двух атомов по N узлам равнялось бы $N(N - 1)$. В случае неразличимых атомов это число сокращается в два раза — число перестановок двух атомов по двум узлам, т. е. имеется $N(N - 1)/2!$ отличающихся друг от друга размещений двух атомов. Добавление третьего атома приводит к увеличению числа возможных размещений до $N(N - 1)(N - 2)/3!$. Для всех N_B атомов число различных комбинаций — $\frac{N(N-1)\dots(N-N_B+1)}{N_B!}$.

После того как атомы B размещены по узлам, устанавливается окончательное распределение, поскольку все оставшиеся узлы следует заполнить атомами A , т. е. полученное выше выражение представляет собой статистическую вероятность ω , которая после умножения числителя и знаменателя на $(N - N_B)! = N_A!$ принимает вид

$$\omega_1 = \frac{N!}{N_A!N_B!}. \quad (13.25)$$

В модели механической смеси кристаллов чистых компонентов существует только один вариант размещения атомов B в кристаллической решетке чистого

компонента B и атомов A в кристалле A . Поэтому

$$\omega'_A = \omega'_B = 1. \quad (13.26)$$

Статистическая вероятность в системе, состоящей из гетерогенной смеси кристаллов чистых компонентов, равна

$$\omega_2 = \omega'_A \omega'_B = 1. \quad (13.27)$$

Из полученных выражений можно найти энтропию смешения:

$$S_{см} = S_1 - S_2 = k_B \ln \omega_1 - k_B \ln \omega_2 = k_B \ln \frac{N!}{N_A! N_B!}. \quad (13.28)$$

Воспользуемся формулой Стирлинга $\ln N! = N \ln N - N$. Она справедлива при количестве атомов $N > 10$ (а в данном случае $N \approx 10^{23}$ — число Авогадро). Тогда

$$\begin{aligned} S_{см} &= k_B \{N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B\} = \\ &= k_B \{(N_A + N_B) \ln (N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B\} = \\ &= -k_B \{N_A \ln (1 - C) + N_B \ln C\}, \end{aligned}$$

где $C = \frac{N_B}{N} = \frac{N_B}{N_A + N_B}$ — концентрация атомов сорта B . В итоге получим:

$$S_{см} = -k_B N \{C \ln C + (1 - C) \ln (1 - C)\}. \quad (13.29)$$

Отметим, что $S_{см} > 0$, т. к. C и $(1 - C)$ меньше единицы.

В действительности чистые элементы A и B могут состоять из изотопов и их кристаллические решетки могут иметь вакантные узлы. Ввиду этого статистические вероятности ω_1 и ω_2 имеют значения, отличные от значений, даваемых формулами (13.25) и (13.27). Однако ошибки оказываются одинаковыми для ω_1 и ω_2 и не изменяют окончательной формулы для энтропии смешения. Зависимость энтропии смешения от концентрации при количестве атомов, равном числу Авогадро, изображена на рис. 13.8. Кривая симметрична относительно ординаты $C = 0,5$.

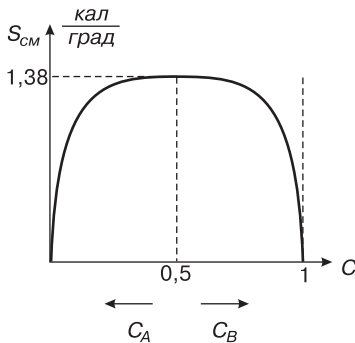


Рис. 13.8. Зависимость энтропии смешения от концентрации

Производная от энтропии смешения по концентрации

$$\frac{dS_{см}}{dC} = -k_B N \{\ln C - \ln (1 - C)\} \quad (13.30)$$

стремится к бесконечности при $C \rightarrow 0$ и $C \rightarrow 1$. Это означает, что в относительно чистом веществе при незначительной концентрации примеси увеличение энтропии и, следовательно, уменьшение термодинамического потенциала будет крайне велико. Практически это означает, что затруднено получение чистых веществ, свободных от примесей в малых концентрациях. Особенность зависимости $S_{см} = f(C)$ состоит в очень крутом подъеме $S_{см}$ при малых концентрациях C_A и C_B , т. е. в резком уменьшении свободной энергии

$F = U - TS$, следовательно, при наличии смеси двух компонентов с малыми концентрациями одного из них энергетически более выгодно образование твердого раствора, нежели смеси двух типов кристаллов чистых компонентов.

Максимальное значение энтропии смешения для моля вещества:

$$S_{c,m}^{\max} = R \ln 2, \quad (13.31)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Подставляя численные значения в соотношение (13.31), получим $S_{c,m}^{\max} = -N_A k_B (0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5) = 1,38 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$ (N_A — число Авогадро). Полученное значение максимальной энтропии смешения сравнимо со значениями энтропии твердых тел, т. е. энтропия смешения составляет существенную долю энтропии твердого тела.

Концентрационная зависимость термодинамического потенциала твердого раствора

Энтропия одного моля неупорядоченного твердого раствора выражается формулой

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} - R \{C \ln C + (1 - C) \ln (1 - C)\}. \quad (13.32)$$

Она складывается из двух составляющих: первый член — вибрационная часть энтропии, обусловленная хаотичностью теплового движения атомов; второй — часть энтропии, связанная с конфигурационной хаотичностью (энтропия смешения). Для компонентов с близкими физико-химическими свойствами, что имеет место в твердых растворах, теплоемкость сплава при постоянном давлении C_p мало зависит от концентрации. Поэтому в выражении для свободной энергии Гельмгольца можно разделить члены, зависящие от температуры, и члены, зависящие от концентрации:

$$F(C, T) = U(C, T) - TS(C, T) = \int_0^T C_p dT - T \int_0^T C_p \frac{dT}{T} + E_{c\epsilon}(C) - TS_{c,m}(C). \quad (13.33)$$

Внутренняя энергия твердого тела равна сумме энергий связи атомов и энергии теплового движения $U = E_{c\epsilon} + E_{m.d.}$. Энергия теплового движения $E_{m.d.} = \int_0^T C_p dT$, а энергия связи $E_{c\epsilon}$ — это внутренняя энергия тела при температуре 0 К. Для бинарного твердого раствора, состоящего из атомов двух сортов A и B , энергия связи может быть представлена в следующем виде:

$$E_{c\epsilon} = n_{AA} E_{AA} + n_{BB} E_{BB} + n_{AB} E_{AB},$$

где $n_{AA} = 0,5NZ(1 - C)^2$; $n_{BB} = 0,5NZC^2$; $n_{AB} = NZC(1 - C)$ — числа пар атомов сортов A и B , Z — координационные числа, E_{AA} , E_{BB} и E_{AB} — энергии связи пар атомов сорта A с A , B с B и A с B соответственно.

Учитывая, что числа атомов A и B в кристалле $N_A = (1 - C)N$; $N_B = CN$, где N — полное число атомов в кристалле, C — концентрация атомов сорта B , и то, что у произвольно взятого атома имеется $Z(1 - C)$ соседей сорта A и ZC соседей сорта B , получим для энергии связи выражение

$$E_{c\epsilon} = 0,5NZ \{(1 - C) E_{AA} + C E_{BB} + 2C(1 - C) E_{yn}\}, \quad (13.34)$$

где E_{yn} — энергия упорядочения, равная

$$E_{yn} = E_{AB} - 0,5(E_{AA} + E_{BB}). \tag{13.35}$$

Первые два члена в формуле (13.34) представляют собой энергию системы, состоящей из смеси кристаллов чистых компонентов *A* и *B*, при условии равенства координационных чисел *Z* в структурах компонентов. Эти члены дают линейную зависимость энергии от концентрации. Последний член уравнения (13.34), в который входит энергия упорядочения (13.35), обуславливает параболическую форму зависимости энергии от концентрации.

В зависимости от знака энергии упорядочения E_{yn} возможны различные виды концентрационной зависимости термодинамического потенциала от концентрации $F(C)$: при отрицательных значениях энергии упорядочения $F_{yn} < 0$ взаимодействие атомов разного сорта сильнее, чем взаимодействие атомов одного сорта. В этом случае зависимость имеет *U*-образную форму. Случай *U*-образной формы концентрационной зависимости термодинамического потенциала благоприятствует образованию твердых растворов или химических соединений.

Рассмотрим систему с *U*-образной формой кривой $F(C)$ (рис. 13.9). Используем для анализа молярный термодинамический потенциал

$$q = \frac{F}{\sum N_i}, \tag{13.36}$$

где N_i — число молей *i*-го компонента.

Кроме того, молярный потенциал можно выразить через концентрацию компонентов C_i и значения химических потенциалов μ_i :

$$q = \sum C_i \mu_i, \tag{13.37}$$

где C_i — концентрация *i*-го компонента.

В случае когда твердый раствор образуется двумя сортами атомов (бинарный твердый раствор), молярный потенциал

$$q = (1 - C) \mu_A + C \mu_B. \tag{13.38}$$

$C = C_B$ — концентрация элемента *B* в твердом растворе, тогда $C_A = 1 - C$.

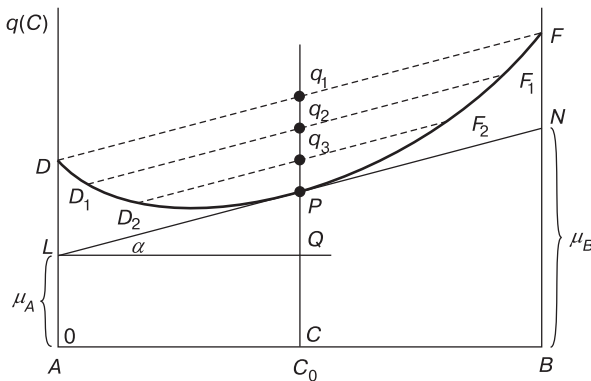


Рис. 13.9. *U*-образная зависимость молярного термодинамического потенциала от концентрации [55]

Касательная, проведенная к кривой $q(C)$ в точке с абсциссой C_0 , отсекает на оси ординат при $C = 0$ — отрезок, равный $\mu_A(C_0)$, а при $C = 1$ отрезок, равный $\mu_B(C_0)$. Здесь $\mu_A(C_0)$ и $\mu_B(C_0)$ — значения химических потенциалов компонентов A и B в твердом растворе концентрации C_0 .

Согласно уравнению Гиббса–Дюгема,

$$\sum N_i d\mu_i = 0 \text{ или } \sum C_i d\mu_i = 0. \quad (13.39)$$

Для бинарного твердого раствора это уравнение принимает вид

$$C \frac{\partial \mu_B}{\partial C} + (1 - C) \frac{\partial \mu_A}{\partial C} = 0. \quad (13.40)$$

Продифференцируем уравнение (13.38) с учетом (13.40):

$$\frac{\partial q}{\partial C} = \mu_B - \mu_A + (1 - C) \frac{\partial \mu_A}{\partial C} + C \frac{\partial \mu_B}{\partial C} = \mu_B - \mu_A. \quad (13.41)$$

Решим систему уравнений (13.41), (13.38) относительно значений химических потенциалов μ_A и μ_B :

$$\left. \begin{aligned} \mu_A &= q - C \frac{\partial q}{\partial C}; \\ \mu_B &= q + (1 - C) \frac{\partial q}{\partial C}. \end{aligned} \right\} \quad (13.42)$$

Рассмотрим приведенный выше рисунок. Отрезок OL , отсекаемый касательной к кривой $q = q(C)$ в точке C_0 на оси ординат при $C = 0$, равен $PC - PQ$. Поскольку $PC = q(C_0)$; $PQ = LQ \operatorname{tg} \alpha = C_0 \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_{C_0}$, то $OL = q(C_0) - C_0 \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right)_{C_0} = \mu_A$ в силу (13.42).

Аналогично можно доказать, что отрезок, отсекаемый на другой оси при $C = 1$, равен μ_B .

Отсюда вытекает, что при U -образной форме кривой $q = q(C)$ система в равновесии всегда однофазна. Действительно, при двухфазном равновесии фаз α и β с содержанием компонента B , равным C_1 и C_2 , равенство химических потенциалов имеет вид

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta; \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta.$$

Графически это означает, что касательные к кривой $q(C)$, построенные в точках C_1 и C_2 , должны отсекают на оси ординат $C = 0$ и $C = 1$ равные отрезки, т. е. касательные должны совпадать, чего не может быть при кривой U -образной формы.

Таким образом, система с U -образной формой кривой в равновесии всегда однофазна. Однофазному состоянию отвечает минимум на кривой $q(C)$. Если бы система представляла собой гетерогенную смесь чистых кристаллов, то термодинамический потенциал изменялся бы с концентрацией линейно (пунктирные линии DF) и для сплава с концентрацией C_0 определялся бы точкой q_1 . Образование ограниченных твердых растворов понижает значение q (точки q_2, q_3). Минимальному значению $q(C)$ соответствует точка P пересечения вертикальной ординаты $C = C_0$ с кривой $q(C)$ твердого раствора. При этом секущая прямая обращается в касательную. Следовательно, при U -образной форме $q(C)$ равновесному состоянию отвечает непрерывный ряд твердых растворов.

При положительных значениях энергии упорядочения $E_{ym} > 0$ концентрационная зависимость термодинамического потенциала имеет иную, чем в первом случае, W -образную форму [55]. Взаимодействие атомов одного сорта в этом случае сильнее взаимодействия атомов разного сорта, поэтому предпочтительнее образование гетерогенной смеси кристаллов чистых компонентов, энергия связи которой меньше энергии связи твердого раствора.

Рассмотрим систему с W -образной формой кривой молярного термодинамического потенциала в зависимости от концентрации $q(C)$ (рис. 13.10).

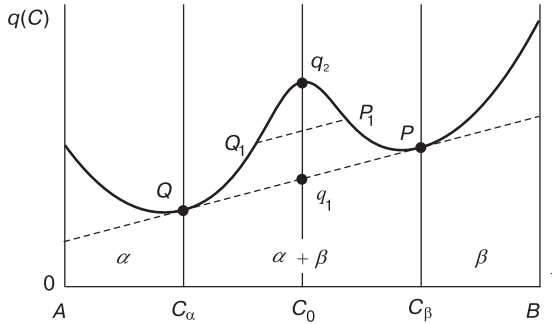


Рис. 13.10. W -образная зависимость молярного термодинамического потенциала от концентрации [55]

При W -образной форме концентрационной зависимости термодинамического потенциала всегда существует пара точек P и Q , в которых касательные к кривой $q(C)$ совпадают. Наличие общей касательной говорит о возможности двухфазного равновесия системы. Точки P и Q разбивают зависимость $q(C)$ на три части. Для сплавов с концентрацией элемента B , лежащей в интервале $0 < C < C_\alpha$ или $C_\beta < C < 1$, равновесию отвечает однофазное состояние. Для сплавов с концентрацией, лежащей в области промежуточного максимума $C_\alpha < C < C_\beta$, равновесное состояние двухфазно: система представляет собой гетерогенную смесь кристаллов двух ограниченных твердых растворов α и β , концентрация которых C_α и C_β определяется абсциссами точек P и Q . Концентрация твердых растворов α и β не зависит от состава сплава. Состав влияет только на количественное содержание фаз α и β в гетерогенной смеси.

В области промежуточного максимума распад сплава на два ограниченных твердых раствора приводит к понижению термодинамического потенциала: потенциал однофазного состояния определяется точкой q_2 , а двухфазного — точкой q_1 . Следовательно, гетерогенное состояние сплава отвечает равновесию, тогда как гомогенное — неравновесному состоянию.

Весовое содержание m_α и m_β для α - и β -фаз бинарного твердого раствора определяется правилом рычага:

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{C_\beta - C_0}{C_0 - C_\alpha}. \quad (13.43)$$

Если отнормировать соотношение (13.43) на единицу ($m_\alpha + m_\beta = 1$), то

$$m_\alpha = \frac{C_\beta - C_0}{C_\beta - C_\alpha}; \quad m_\beta = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha}. \quad (13.44)$$

В бинарных системах, помимо твердых растворов на основе чистых компонентов, возможно образование промежуточных фаз. В этом случае на фазовых диаграммах появляются низколежащие ветви кривых термодинамического потенциала образующихся промежуточных фаз (рис. 13.11).

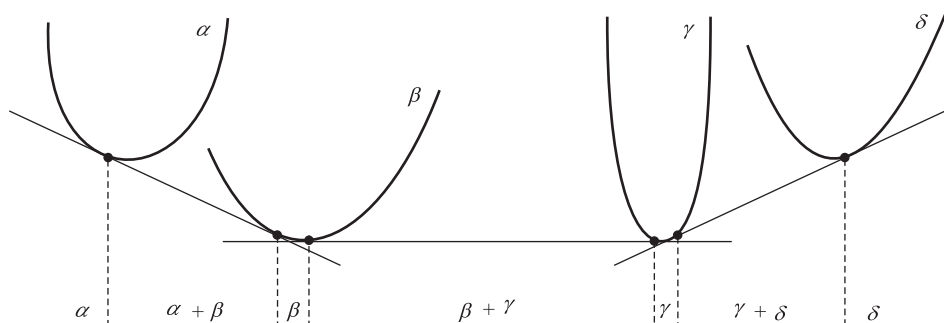


Рис. 13.11. Схематическая зависимость термодинамического потенциала от концентрации в бинарной системе в случае образования промежуточных фаз [55]

Строя общие касательные к ветвям термодинамического потенциала, находят положение однофазных и двухфазных областей, в частности положение областей промежуточных фаз. Протяженность однофазных областей зависит от формы и взаимного расположения ветвей термодинамических потенциалов.

13.3.1. Кристаллизация. Теория образования зародышей

Равновесное состояние системы при постоянных температуре и объеме можно охарактеризовать минимумом свободной энергии Гельмгольца $F = U - TS$, где $U = E_{св} + \int_0^T C_p dT$ — внутренняя энергия, равная сумме энергии связи частиц $U_{св}$ и тепловой энергии, определяемой температурой T и теплоемкостью C_p . $S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$ — энтропия системы.

Внутренняя энергия U и энтропия S с повышением температуры растут и при температуре плавления T_0 испытывают скачки, обусловленные теплотой плавления Q . Ее наличие показывает, что речь идет о фазовом переходе I рода.

Кривые s и l (рис. 13.12) для свободной энергии твердого тела и жидкой фазы убывают из-за влияния энтропийного члена. Для жидкой фазы скорость убывания больше, чем для твердой, за счет того, что степень неупорядоченности жидкости

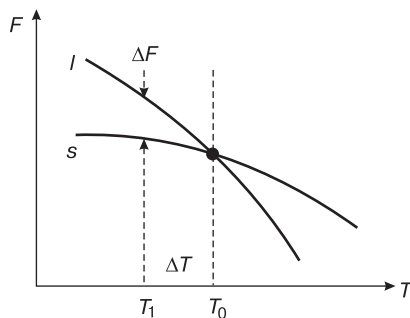


Рис. 13.12. Вид зависимости свободной энергии от температуры для твердой (s) и жидкой (l) фаз

больше, чем у твердого тела. Поэтому при температурах ниже точки пересечения кривых s и l устойчива твердая фаза, а выше — жидкая. Точка пересечения не является особой точкой, поэтому возможны переохлаждение расплава и перегрев кристалла.

При температуре T_0 в равновесии находятся две фазы: расплав и кристалл. При температуре $T_1 < T_0$ идет фазовое превращение расплава в кристалл. Переохлаждение на величину $\Delta T = T_1 - T_0$ (степень переохлаждения) приводит к тому, что расплав (или фаза β) становится метастабильным по отношению к кристаллу (фаза α). Для начала спонтанного процесса кристаллизации необходимо возникновение центра кристаллизации, или *кристаллического зародыша*.

Пусть ΔF — изменение свободной энергии при образовании новой фазы (твердой). При этом полное приращение энергии системы определяется двумя факторами: уменьшением свободной энергии при росте объема, занимаемого новой фазой $\Delta F_V = -V\Delta f$ (V — объем новой фазы, Δf — свободная энергия единицы объема), и увеличением $\Delta F_S = S\sigma$ — доли, обусловленная ростом поверхности раздела двух фаз (σ — свободная энергия единицы поверхности, S — площадь этой поверхности):

$$\Delta F = \Delta F_V + \Delta F_S = -V\Delta f + S\sigma. \quad (13.45)$$

Площадь поверхности и объем вновь образовавшегося сферического кристаллического зародыша — соответственно $S = 4\pi R^2$ и $V = \frac{4}{3}\pi R^3$, где R — радиус зародыша. Тогда для зародыша радиусом R находим:

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi R^3\Delta f + 4\pi R^2\sigma. \quad (13.46)$$

Первый член в уравнении (13.46) равен уменьшению внутренней объемной энергии зародыша за счет выделения теплоты кристаллизации q , второй обусловлен работой образования поверхности зародыша площадью S , совершаемой за счет внутренней энергии системы. Второй член в уравнении (13.46) пропорционален поверхностному натяжению σ на границе раздела фаз. Объем зародыша v мал по сравнению с объемом всего расплава V . Это позволяет пренебречь изменением объема системы при образовании зародыша. В этом случае процесс кристаллизации является изотермическим и изохорическим, и равновесие системы определяется минимумом свободной энергии. Изменение свободной энергии при образовании зародыша:

$$\Delta F = (U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) + \sigma S = -qv - (T_0 - \Delta T)\left(-\frac{q}{T_0}v\right) + \sigma S. \quad (13.47)$$

Для зародыша радиуса R находим:

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi R^3\left(\frac{q\Delta T}{T_0}\right) + 4\pi R^2\sigma. \quad (13.48)$$

Формула (13.48) показывает, что равновесие «кристалл–расплав» является неустойчивым.

Зависимость $\Delta F(R)$ имеет максимум при критическом значении радиуса зародыша $R_{кр}$ (рис. 13.13), который определяется равенством

$$R_{кр} = \frac{2\sigma T_0}{q(T_0 - T)}, \quad (13.49)$$

Все центры кристаллизации с размерами меньше критического $R_{кр}$ неустойчивы, т. к. при их росте свободная энергия должна увеличиваться. Все кристаллические зародыши с размерами больше $R_{кр}$ будут расти, поскольку при этом свободная энергия системы уменьшается.

Максимум кривой определяет работу образования зародыша:

$$A = \Delta F_{кр} = \frac{4}{3}\pi\sigma R^2 = \frac{1}{3}\sigma S. \quad (13.50)$$

То есть A составляет $1/3$ поверхностной энергии зародыша.

Работа образования зародышей новой фазы значительно уменьшается при их возникновении на стенках сосуда или поверхностях частичек примесей.

Рассмотрим образование из пара (фаза I) сферического зародыша жидкости ABC (фаза II) на плоской поверхности фазы III , граничащей с фазой I (рис. 13.14).

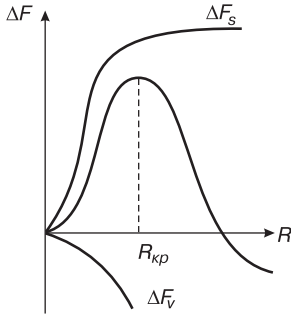


Рис. 13.13. Изменение свободной энергии при возникновении кристаллического зародыша имеет максимум, отвечающий критическому размеру зародыша

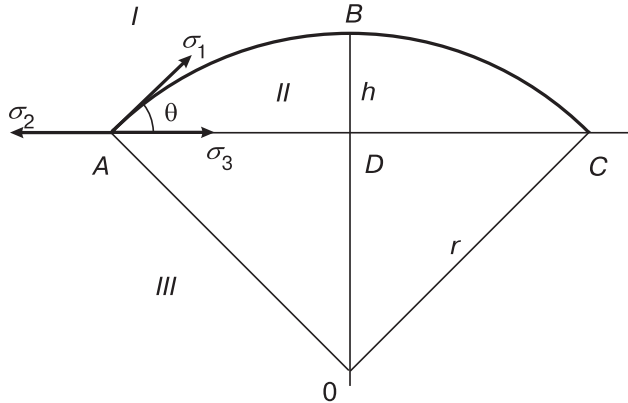


Рис. 13.14. Образование сферического зародыша жидкой фазы на границе раздела двух сред [55]

Работа образования зародыша в случае его возникновения на стенке равна $\frac{1}{3}\sigma S$:

$$\frac{1}{3}\sigma S = \frac{1}{3}[\sigma_1 S_1 + (\sigma_3 - \sigma_2 S_2)], \quad (13.51)$$

где σ_1 — поверхностное натяжение на границе «зародыш–питающая фаза I », σ_2 — поверхностное натяжение на границе «зародыш–стенка», σ_3 — то же на границе «стенка–питающая фаза I ». В условиях равновесия силы поверхностного натяжения уравниваются друг друга, т. е.

$$\sigma_2 - \sigma_3 = \sigma_1 \cos \theta, \quad (13.52)$$

где θ — краевой угол.

Площадь S_1 сферического сегмента ABC и S_2 — площадь основания сегмента, соответственно равны

$$S_1 = 2\pi r h = 2\pi r^2(1 - \cos \theta); \quad S_2 = \pi r^2 \sin^2 \theta. \quad (13.53)$$

Отсюда работа образования зародыша:

$$A = \frac{1}{3}\pi r^2 \sigma_1 [2(1 - \cos \theta) - \sin^2 \theta \cos \theta]. \quad (13.54)$$

При отсутствии смачивания угол θ равен π (ртуть на поверхности стекла) и работа по образованию свободного сферического зародыша $A = \frac{4}{3}\pi r^2 \sigma$, т. е. равна $1/3$ поверхностной энергии капли. При частичном смачивании ($\theta < \pi$) работа уменьшается, а при полном смачивании ($\theta = 0$) равна нулю. Последние два фактора в сравнении с первым говорят о том, что работа образования зародыша на поверхности раздела двух фаз меньше работы образования свободного зародыша. Эти выводы справедливы и для случая образования кристаллических зародышей, что объясняет большую роль стенок и частичек примесей в ускорении процесса кристаллизации.

Работа образования зародыша особенно сильно снижается в присутствии частиц изоморфных примесей или кристаллов, имеющих с образующимся сходное строение по каким-либо граням. Это используется, например, при выращивании кристаллических пленок на подложках тех же или сходных по структуре кристаллов.

Флуктуации и образование зародышей

Возникает вопрос: откуда в замкнутой системе берется энергия для образования зародыша?

В отсутствие примесей возможно самопроизвольное образование зародыша за счет энергии тепловых флуктуаций. В этом случае вероятность образования зародыша определяется формулой Больцмана:

$$\omega = \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\sigma S}{3k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{aT_0^2}{k_B T(\Delta T)^2}\right), \quad (13.55)$$

где $a = \frac{16\pi\sigma^3}{3q^2}$, T_0 — температура равновесия, ΔT — степень переохлаждения. Эта вероятность растет с увеличением степени переохлаждения. Но здесь присутствует и противоположный эффект. При снижении температуры уменьшается и скорость диффузии, коэффициент которой

$$D = A \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (13.56)$$

где Q — энергия активации диффузии. Уменьшение скорости диффузии эквивалентно возрастанию вязкости расплава. С учетом вязкости вероятность образования зародышей будет

$$\omega \approx \exp\left\{-\frac{1}{k_B T} \left[Q + \frac{aT_0^2}{(\Delta T)^2}\right]\right\}. \quad (13.57)$$

Поскольку ω обусловлена действием двух противоположных факторов, то она имеет экстремумы, определяемые уравнением

$$ax^2(3-x) = Q(x-1), \quad (13.58)$$

где $x = \frac{T_0}{T}$.

Кинетика кристаллизации

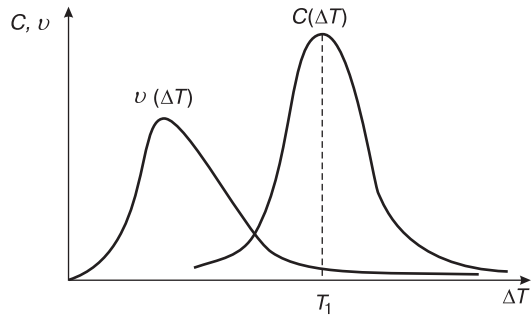
Наблюдения показывают, что при охлаждении расплава до температуры кристаллизации переход в твердое состояние происходит не мгновенно и не одновременно во всем объеме. Кристаллизация развивается из одного или нескольких центров и распространяется с конечной скоростью, захватывая постепенно весь объем неустойчивой фазы. Кинетика процесса кристаллизации описывается двумя величинами:

- скоростью образования центров кристаллизации C в единице объема за единицу времени;
- линейной скоростью роста v , равной скорости перемещения растущей грани кристалла по нормали к грани.

Кривые $C(\Delta T)$ и $v(\Delta T)$ имеют максимумы, что объясняется тем, что при малых степенях переохлаждения ΔT наблюдается возрастание скорости роста кристалла ω и скорости образования центров кристаллизации C , а при больших степенях переохлаждения ΔT в результате роста вязкости — их падение.

Часто максимумы v и C довольно сильно сдвинуты относительно друг друга по шкале температур (рис. 13.15). При этом центры кристаллизации в области максимума скорости роста еще не образуются, а в области максимума скорости образования центров кристаллизации линейная скорость роста уже мала. Это тормозит суммарную скорость кристаллизации, и полное время этого процесса растет. Кристаллизация идет только за счет пересечения ветвей. Ее можно ускорить, если, охладив расплав до температуры максимума $C(\Delta T)$, выждать некоторое время, пока не образуются центры кристаллизации, а затем, нагрев систему, вернуть ее в область максимума скорости роста.

Рис. 13.15. Кривые линейной скорости роста и скорости образования центров кристаллизации



13.3.2. Роль межфазной границы при фазовых превращениях

В окрестности границ между фазами локализованы значительные поверхностные и упругие энергии. При гетерогенных превращениях вклад этих энергий определяет критический размер зародыша новой фазы и скорость его роста.

Рассмотрим самопроизвольное образование зародыша равновесной, или метастабильной, фазы. Для зародыша сферической формы радиуса R изменение

термодинамического потенциала складывается из трех составляющих, связанных с объемной, поверхностной и упругой энергиями:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_\varepsilon = -\frac{4}{3}\pi R^3 g_V + 4\pi R^2 \sigma_S + \frac{4}{3}\pi R^3 \varepsilon_V, \quad (13.59)$$

где g_V — удельное изменение термодинамического потенциала фазы выделения относительно матрицы; σ_S — поверхностная энергия; ε_V — удельная упругая энергия, ΔG_V , ΔG_S , ΔG_ε — изменения объемной, поверхностной и упругой энергий соответственно.

На рис. 13.16 показаны кривые $\Delta G(R)$ для случая, когда $g_V > 0$, $\varepsilon_V = 0$. Случай, когда $g_V < 0$, соответствует однофазному состоянию, при котором выделение частиц новой фазы энергетически невыгодно, поскольку все три члена в уравнении (13.59) больше нуля.

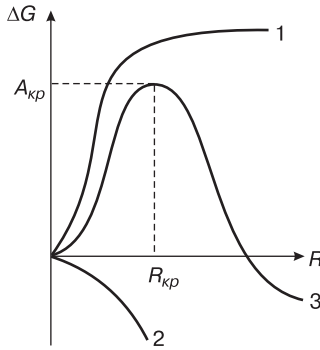


Рис. 13.16. Изменение потенциала Гиббса в зависимости от размеров частиц фазы выделения в кристаллической матрице

Кривая 1 соответствует увеличению термодинамического потенциала G вследствие роста площади межфазной границы. Кривая 2 описывает понижение G за счет образования более стабильной по сравнению с матрицей фазы. Суммарная кривая 3 показывает зависимость ΔG от размера зародыша.

Максимум на кривой определяется $R_{кр}$ — критическим размером зародыша. При размере зародыша, равном $R_{кр}$ рост зародыша становится энергетически выгодным.

Найдем $R_{кр}$, пользуясь выражением (13.59):

$$\frac{d\Delta G}{dR} = -4\pi R^2 g_V + 8\pi R \sigma_S + 4\pi R^2 \varepsilon_V = 0, \quad (13.60)$$

$$R_{кр} = \frac{2\sigma_S}{g_V - \varepsilon_V}. \quad (13.61)$$

Величина энергетического барьера $A_{кр}$ определяется выражением

$$A_{кр} = \frac{16\pi\sigma_S^3}{3(g_V\varepsilon_V)^2}. \quad (13.62)$$

Критический радиус и энергетический барьер растут с увеличением σ_S и ε_V , т. е. поверхностная и упругая энергии стабилизируют однофазное состояние, и, наоборот, уменьшение поверхностной энергии приводит к уменьшению критического размера зародыша $R_{кр}$ и снижению энергетического барьера $A_{кр}$. В пределе барьер полностью исчезает, когда поверхностная энергия очень мала, при этом превращение становится гомогенным.

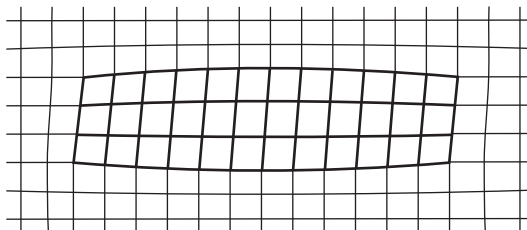
Виды межфазных границ

Рассмотрим структуру межфазной границы на атомном уровне.

В твердых растворах всегда имеются области ближнего порядка, которые можно отождествить с флуктуациями концентрации. В результате этих флуктуаций в локальных областях твердого раствора образуются *кластеры* — области с расположением атомов, отличающимся от окружающей матрицы. Четкой

границы между этими областями и матрицей нет, поскольку кристаллические решетки кластера и матрицы изоморфны. Говорят, что в случае изоморфности кристаллических решеток матрицы и кластера они когерентно сопряжены, т. е. кластер отделен от матрицы когерентной межфазной границей — поверхностью, на которой расположение атомов и расстояния между ними близки для обеих кристаллических структур (рис. 13.17). Состав кластера и матрицы различен, поэтому в случае различия в атомных радиусах компонент вокруг кластера возникают упругие (когерентные) искажения.

Рис. 13.17. Схема когерентной межфазной границы



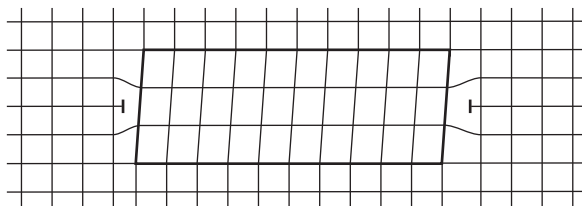
При увеличении размера кластера усиливаются упругие искажения и происходит резкий рост энергии когерентной границы. Релаксация упругих напряжений на межфазной границе приводит к формированию *дислокаций несоответствия*. Межфазная граница при этом разбивается на отдельные когерентно сопряженные области, разделенные дислокациями (рис. 13.18). Такая граница называется *полукogerентной*.

При полной релаксации упругих напряжений расстояние между дислокациями будет

$$L = \frac{|\vec{b}|}{\varepsilon}, \quad (13.63)$$

где \vec{b} — вектор Бюргерса, ε — относительная деформация, которая для кубических кристаллов выражается через периоды решеток $\varepsilon = (a_B - a_M)/a_M$, где a_B , a_M — периоды решеток матрицы и выделения.

Рис. 13.18. Схема полукogerентной межфазной границы



Принцип структурного соответствия наиболее ярко проявляется при образовании когерентной фазы, но он может определить ориентировку некогерентной фазы, т. к. закономерности ориентировки нового кристалла могут понижать энергию некогерентной границы (рис. 13.19).

Принцип структурного соответствия дает объяснение появлению вытянутых кристаллов новой фазы. Они располагаются или параллельно друг другу, или образуют определенный угол.

Для некогерентного сопряжения большую роль играет поверхностная энергия. Этим объясняется появление так называемой *видманштеттовой структуры* (рис. 13.20).

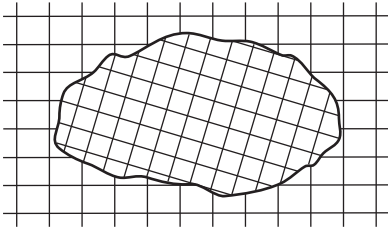


Рис. 13.19. Вид некогерентной межфазной границы

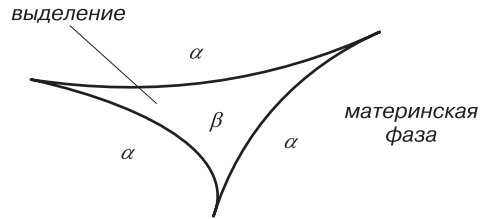


Рис. 13.20. Схематическое изображение видманштеттовой структуры

В данном случае частицы выделений новой фазы образуются на границах, стыкующихся под малыми углами.

13.4. Стабильность фаз

Причиной протекания фазовых превращений является изменение стабильности фаз в зависимости от внешних воздействий. Например, стабильная в определенных температурных условиях фаза становится нестабильной при понижении или повышении температуры [10, 55, 74].

Теория Гиббса, описывающая равновесные состояния системы, оперирует макроскопическими величинами. Точное решение этой задачи в микроскопическом плане методами квантовой механики очень сложно, т. к. волновые уравнения содержат примерно 10^{22} переменных. В некоторых случаях удается получить правдоподобное объяснение, почему одна структура более стабильна, чем другая, однако такие объяснения, основанные на физических моделях, носят больше качественный характер.

При любом фазовом превращении в твердом состоянии происходит перестройка структуры системы. Рассмотрим случай, когда термодинамический потенциал имеет более двух минимумов при постоянных давлении p и температуре T (рис. 13.21).

Наиболее устойчивы здесь состояния 1 и 3 с глубокими минимумами. Состояние 2 с мелким минимумом метастабильно. Метастабильные состояния реализуются достаточно часто, как и равновесные, они могут существовать неограниченно долго (например α -бронза, изделия из которой сохранились с бронзового века). Метастабильные состояния разрушаются спонтанно или в результате какого-либо внешнего воздействия, и система переходит в стабильное состояние.

Значительное влияние на механизм превращений оказывают малые флуктуации состава относительно исходного. Метастабильная система устойчива только по отношению к малым флуктуациям, не превышающим высоту потенциального барьера. Состояние является неустойчивым, или *лабильным*, если любая сколь угодно малая флуктуация понижает термодинамический потенциал и энергетический барьер в направлении данной флуктуации отсутствует. Лабильное

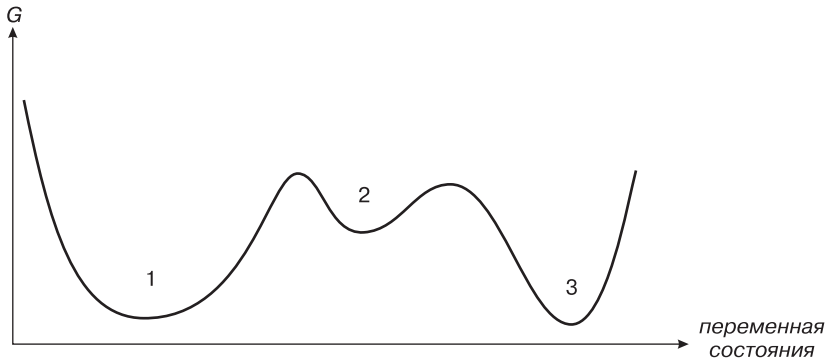


Рис. 13.21. Вид зависимости термодинамического потенциала Гиббса от переменной состояния (минимумы энергии 1 и 3 отвечают стабильному состоянию, а минимум 2 — метастабильному состоянию системы)

состояние распадается со скоростью, определяемой диффузией или сдвиговыми атомными перемещениями.

В теории Гиббса различаются два вида флуктуаций:

- флуктуации, отвечающие радикальным атомным перестройкам в малых областях;
- флуктуации, проходящие с незначительными атомными перестройками в больших объемах.

Большинство фазовых превращений, таких как распад твердого раствора, эвтектическое, мартенситное превращения, обусловлены флуктуациями первого типа. Эти процессы начинаются с образования физически различимых центров новой фазы (процесс зарождения), после чего эти области растут в окружающую фазу (процесс роста).

Когда система неустойчива по отношению к флуктуациям второго типа, происходит гомогенное превращение одновременно во всем объеме. Эти условия выполняются при спиновом распаде и некоторых переходах типа «порядок – беспорядок».

13.5. Фазовые переходы металл–диэлектрик

Важнейшее место в теории фазовых переходов в твердом состоянии занимают переходы металл – диэлектрик. Такие фазовые переходы сопровождаются изменением величины и характера электропроводности при изменении температуры T и давления p , магнитного поля H или состава вещества. Переходы металл – диэлектрик наблюдаются в ряде твердых тел, иногда в жидкостях и газах (например в плотных парах металлов). В результате перехода проводимость материала может меняться на несколько порядков, например в оксиде ванадия V_2O_3 она изменяется приблизительно в 10^7 раз, а в нестехиометрическом оксиде европия Eu_xO_y — до 10^{10} раз.

Фазовые переходы металл–диэлектрик легко идентифицируются в том случае, если они являются фазовыми переходами первого рода. В случае переходов второго рода их обнаружение затруднено, поскольку при температурах выше абсолютного нуля проводимость присутствует по обе стороны перехода и в самой точке перехода она непрерывна. Строгое же разделение веществ на металлы и диэлектрики (полупроводники) можно дать только при $T = 0$ К. У металлов при абсолютном нуле температур проводимость отлична от нуля $\sigma \neq 0$, а у диэлектриков в этих условиях $\sigma = 0$. С ростом температуры электрическое сопротивление металлов обычно растет, а диэлектриков и полупроводников — падает.

В рассмотренной выше стандартной зонной схеме твердых тел в диэлектриках и полупроводниках заполненные зоны отделены от пустых запрещенной зоной (энергетической щелью) шириной E_g . В металлах имеются зоны, заполненные лишь частично, и электроны могут перемещаться по этим зонам в слабом электрическом поле. Структура зон в одноэлектронном приближении связана с симметрией кристаллической решетки. Фазовый переход металл–диэлектрик связан с изменением решетки, т. е. является структурным фазовым переходом. Такова природа переходов металл–диэлектрик во многих *квазиодномерных* (цепочечных) и *квазидвумерных* (слоистых) соединениях. В этом случае переход называется фазовым *переходом Пайерлса* или переходом с образованием *волны зарядовой плотности*. Рассмотрим это явление с позиций зонной теории, основы которой были изложены выше.

В квазиодномерных кристаллах с цепочечной структурой атомов (или молекул) электроны проводимости могут свободно перемещаться вдоль цепочек из-за значительного перекрытия волновых функций электронов соседних атомов в цепочке, но движение электронов между цепочками затруднено [4].

Для одной цепочки «поверхность» Ферми электронов проводимости состоит из двух точек в пространстве одномерных волновых векторов $\vec{k} = \pm \vec{k}_F$ (\vec{k}_F — волновой вектор Ферми). Эти точки совмещаются друг с другом при переносе на величину $2\vec{k}_F$. Поэтому смещения ионов с одномерным волновым вектором $2\vec{k}_F$ (пайерлсовские смещения) создают диэлектрическую щель на поверхности Ферми (в точках $\pm k_F$), которая приводит к понижению энергий электронов вблизи щели и к понижению полной энергии электронной системы (рис. 13.22). Это понижение и является причиной перехода Пайерлса.

Фазовый переход Пайерлса проявляется в подавлении проводимости и парамагнитной восприимчивости электронов при охлаждении кристаллов ниже точки перехода. Из-за движения электронов между цепочками, а также из-за электростатического взаимодействия волн зарядовой плотности на разных цепочках пайерлсовские смещения ниже точки фазового перехода упорядочиваются трехмерным образом. Поверхность Ферми в этом случае состоит из двух участков вблизи точек $\pm k_F$. Эти участки совмещаются при параллельном переносе на трехмерный вектор $\vec{\vartheta}$, компонента которого вдоль цепочек равна $2k_F$ (рис. 13.23).

Наиболее часто волны зарядовой плотности соседних цепочек находятся в противофазе. Однако компонента вектора $\vec{\vartheta}$ вдоль цепочек всегда близка к значению $2k_F$, причем величина $2k_F$ пропорциональна плотности электронов проводи-

мости в цепочке. Связь вектора $\vec{\vartheta}$ с плотностью электронов в цепочке говорит об электронной природе перехода Пайерлса.

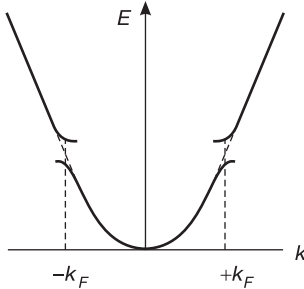


Рис. 13.22. Энергетический спектр электронов в пайерлсовском диэлектрике (сплошные линии) и в металлической фазе (пунктир)

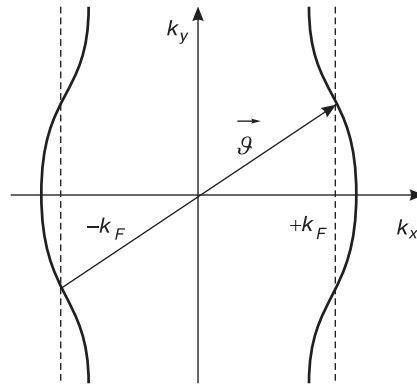


Рис. 13.23. Поверхность Ферми в квазиодномерном металле; пунктир показывает поверхность Ферми без учета движения электронов между цепочками; переход на вектор $\vec{\vartheta}$ совмещает правую и левую части поверхности Ферми; ось O_x направлена вдоль цепочек

Для пайерлсовского диэлектрика характерны нелинейные эффекты в зависимости электрического тока I от приложенного электрического поля. Для трихалькогенидов переходных металлов эти эффекты проявляются при полях $E \geq E_c$, где E_c — пороговое поле, минимальное значение которого для разных материалов находится в пределах 0,01–1 В/см. Вблизи значений пороговой напряженности поля E_c с ростом напряженности поля E величина производной dE/dI падает и появляется периодически осциллирующая во времени компонента электрического тока. Объяснение этого эффекта основано на концепции фрелиховской коллективной моды (§ 11.5), имеющей специфический вид для состояния с волновой зарядовой плотности.

Фазовые переходы металл – диэлектрик в некоторых веществах связаны с изменением симметрии кристаллической решетки, например переход белого олова в серое («оловянная чума»). С изменением ближнего порядка связаны фазовые переходы металл – диэлектрик, происходящие при плавлении многих полупроводников. Так, в германии Ge и кремнии Si, имеющих в твердой фазе решетку типа алмаза, при плавлении меняется ближний порядок и они становятся жидкими металлами.

Уширением зон разрешенных энергий и исчезновением энергетической щели E_g , обусловленными изменением симметрии решетки, обычно объясняют металлизацию многих диэлектриков и полупроводников при высоких давлениях. Возможно, этим определяется наличие металлического ядра Земли.

Во многих веществах наличие диэлектрических свойств в основном состоянии (при $T = 0$ К) и переход металл – диэлектрик необъяснимы с точки зрения одноэлектронной зонной схемы и связаны с межэлектронным взаимодействием. Например, во многих соединениях переходных и редкоземельных металлов (лан-

танойдов) электроны внутренних, частично заполненных *d*- и *f*-оболочек оказываются локализованными в ионном остове, и перенос их на соседние ионы, требующийся для появления металлической проводимости, невозможен вследствие большого проигрыша в энергии межэлектронного взаимодействия. Перенесенный «лишний» электрон в этом случае сильно отталкивается от уже имеющегося на ионе «своего» локализованного электрона.

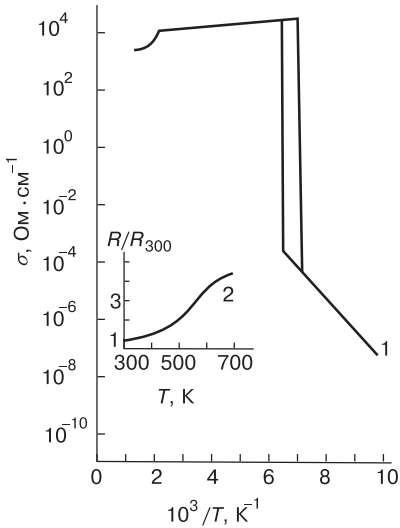


Рис. 13.24. Температурная зависимость электропроводности V_2O_3 : 1 — в области фазового перехода; 2 — в температурном диапазоне, соответствующем металлической фазе [4]

Вещества, в которых диэлектрические свойства обусловлены указанным фактором, называются *моттовскими диэлектриками* или диэлектриками Мотта–Хаббарда [4, 147]. К ним относятся, например, оксиды переходных металлов типа оксида никеля NiO, оксида кобальта CoO и т. д. Переход металл–диэлектрик в таких системах может быть связан с исчезновением мотт–хаббардовской щели, например при изменении давления или температуры. Такова, видимо, природа перехода металл–диэлектрик в оксиде ванадия V_2O_3 и в сходных соединениях, хотя определенный вклад в переход здесь может давать и взаимодействие электронов с решеткой. На рис. 13.24 приведена температурная зависимость электропроводности оксида ванадия V_2O_3 вблизи точки фазового перехода. Температура фазового перехода V_2O_3 составляет 150 К, и для этой модификации оксида ванадия изменение проводимости составляет 8 порядков. В настоящее время это одно из наиболее высоких значений скачка проводимости для перехода металл–диэлектрик.

Использование терминов «металл–диэлектрик» и «металл–полупроводник» для описания фазовых переходов является достаточно близким и связано, как правило, с температурной зависимостью проводимости в области низких температур до точки фазового перехода и ее абсолютной величиной. Если значение удельного сопротивления в этой области температур велико ($\rho > 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), то используют термин «металл–диэлектрик». Если же значение удельного сопротивления в этой области температур составляет $\rho < 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, то используют термин «металл–полупроводник». В обоих случаях температурная зависимость в этой области носит экспоненциальный характер.

Для области температур выше температуры фазового перехода характерно высокое значение проводимости ($\rho < 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$), соответствующее металлам. Температурная зависимость проводимости также проявляет металлический характер, уменьшаясь с ростом температуры.

При фазовом переходе металл–диэлектрик в оксиде ванадия V_2O_3 происходит изменение симметрии решетки от ромбоэдрической (до температуры фазового перехода) к моноклинной (выше температуры фазового перехода). На

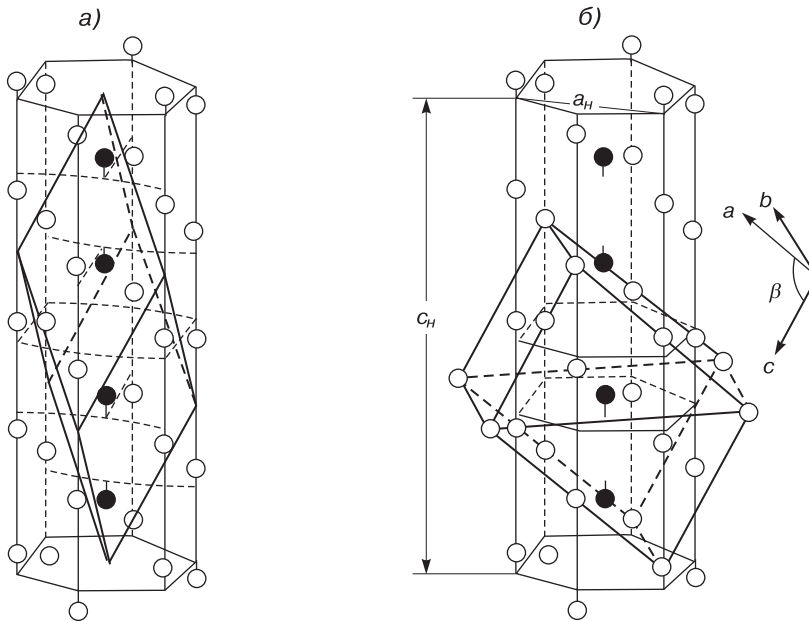


Рис. 13.25. Изменение структуры при фазовом переходе металл – полупроводник в V_2O_3 . Темные кружки — атомы ванадия, светлые — атомы кислорода [4]

рис. 13.25 показаны элементарные ячейки в этих областях. При этом в ромбоэдрической решетке (рис. 13.25, а) в элементарную ячейку входит 4 атома ванадия (темные кружки), а в моноклинной (рис. 13.25, б) на элементарную ячейку приходится 3 атома ванадия.

В общем случае выделение основной причины фазового перехода металл – диэлектрик часто затруднительно, т. к., по-видимому, в переход делают вклад разные механизмы. Если переход имеет характер моттовского, то он обычно тесно связан с изменением магнитных свойств вещества, т. к. локализованные электроны обладают локализованным магнитным моментом. Поэтому вещества в фазе моттовского диэлектрика обычно имеют магнитное упорядочение (как правило, антиферромагнитное).

В неупорядоченных системах (неупорядоченные сплавы, сильнолегированные полупроводники, аморфные вещества) состояние электрона, движущегося в случайном (хаотическом) потенциальном поле, может оказаться локализованным в пространстве, несмотря на то, что его энергетический спектр непрерывен (*андерсоновская локализация*). Соответственно подвижность электрона обращается в нуль, и вещество может оказаться диэлектриком. В этих случаях переход металл – диэлектрик (или обратный переход) может быть вызван изменением степени неупорядоченности системы или изменением концентрации электронов (химического потенциала), если уровень Ферми пересечет так называемый *порог подвижности* и выйдет в область делокализованных состояний.

Явление фазового перехода металл – диэлектрик используется на практике в термисторах, резисторах, устройствах для записи и хранения информации и т. д.

ГЛАВА 14

ПОВЕРХНОСТНЫЕ И КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

14.1. Термоэлектронная эмиссия с поверхности твердых тел

14.1.1. Ток термоэлектронной эмиссии в равновесных условиях

Рассчитаем ток эмиссии электронов с поверхности полупроводника в условиях термодинамического равновесия. Все свободные электроны в полупроводнике находятся в потенциальной яме. Функция распределения этих электронов по степеням свободы описывается бoльцмановской статистикой:

$$f_0(E, T) = e^{-\frac{E-F}{k_B T}}. \quad (14.1)$$

Из этого выражения следует, что если энергия электрона E существенно больше, чем энергия Ферми F , то всегда будет определенное число электронов с этой энергией. Следовательно, существует отличная от нуля вероятность f , что в условиях термодинамического равновесия часть электронов в полупроводнике будет обладать энергией $E > 0$, т. е. они могут покидать поверхность полупроводника. Такие электроны называют горячими электронами. Ток, обусловленный этими электронами, называется током термоэлектронной эмиссии. Таким образом, ток термоэлектронной эмиссии — это ток, обусловленный горячими равновесными электронами вследствие распределения энергии по степеням свободы.

Рассчитаем величину этого тока, исходя из первых принципов квантовой статистики. Выберем элемент объема dp в фазовом пространстве квазиимпульсов p_x, p_y, p_z . Согласно принципу Паули, минимальный объем, который может занимать одна частица в фазовом пространстве координат и квазиимпульсов — $(\Delta p_x \cdot \Delta x)(\Delta p_y \cdot \Delta y)(\Delta p_z \cdot \Delta z) \geq h^3$. В случае единичного координатного объема $\Delta x \Delta y \Delta z = 1$ это условие трансформируется: $(\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z) \geq h^3$. Тогда число состояний dz для электронов в единице объема и фазовом пространстве объемом $dp = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$ в соответствии с принципом Паули равно [48, 49, 82]

$$dz = 2 \frac{dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z}{h^3} = \frac{2(m^*)^3}{h^3} dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z. \quad (14.2)$$

Чтобы узнать число электронов dn , нужно число состояний dz умножить на вероятность их заполнения $f(E, T)$:

$$dn = f(E, T) dz. \quad (14.3)$$

Функция распределения электронов по состояниям для электронов и дырок — в общем случае функция Ферми–Дирака. Однако поскольку рассматриваются электроны с большой энергией, способные покинуть поверхность полупроводника ($E - F \gg k_B T$), то функция распределения с высокой степенью вероятности будет бoльцмановской:

$$f_0(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-F}{k_B T}} - 1} \approx e^{-\frac{E-F}{k_B T}}. \quad (14.4)$$

Поток электронов, т. е. количество электронов, за единицу времени ушедших с поверхности полупроводника в вакуум из фазового объема $d\tau$, равно их числу в элементе объема с площадью $S = 1$ и длиной $l = v_x$:

$$dN = v_x dn. \quad (14.5)$$

Плотность тока J за счет этого будет равна

$$J = e \int dN = e \int v_x dn = e \iiint e^{-\frac{E-F}{k_B T}} v_x \frac{2(m^*)^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z. \quad (14.6)$$

Для того чтобы рассчитать плотность тока в соотношении (14.6), проведем некоторое преобразование. Выразим полную энергию электрона E (потенциальную и кинетическую) через его скорость v :

$$E = E_C + \frac{m^* v^2}{2} = E_C + \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (14.7)$$

Тогда для плотности тока J получаем:

$$J = \frac{2e(m^*)^3}{h^3} e^{\frac{F-E_C}{k_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^* v_y^2}{2k_B T}} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^* v_z^2}{2k_B T}} dv_z \int_{v_{x \min}}^{\infty} v_x e^{-\frac{m^* v_x^2}{2k_B T}} dv_x. \quad (14.8)$$

В соотношении (14.8) первый и второй интегралы выражаются через интеграл Пуассона $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}$, следовательно,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^* v_y^2}{2k_B T}} dv_y = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m^*}}. \quad (14.9)$$

Последний интеграл в уравнении (14.8) непосредственно считается. Получаем:

$$\int_{v_{x \min}}^{\infty} v_x e^{-\frac{m^* v_x^2}{2k_B T}} dv_x = \frac{k_B T}{m^*} e^{-\frac{m^* v_{x \min}^2}{2k_B T}} = \frac{k_B T}{m^*} e^{\frac{E_C}{k_B T}}. \quad (14.10)$$

Подставляя (14.9) и (14.10) в (14.8), получим выражение для тока термоэлектронной эмиссии:

$$j_x = \frac{4\pi e m^* k_B^2 T^2}{h^3} e^{\frac{F-E_C+E_C}{k_B T}} = AT^2 e^{\frac{F}{k_B T}}. \quad (14.11)$$

Формула (14.11) называется формулой Ричардсона для тока термоэлектронной эмиссии из полупроводника в вакуум. $A = \frac{4\pi e m^* k_B^2}{h^3}$; A — постоянная Ричардсона. Численное значение постоянной Ричардсона составляет $A = 120 \frac{m}{m^*} \left[\frac{A}{\text{см}^2 \cdot \text{град}^2} \right]$.

Поскольку энергия Ферми отрицательна ($F < 0$), то расстояние до уровня Ферми F , отсчитанное от уровня вакуума $E = 0$, будет положительным. Обозначим его Φ и назовем термодинамической работой выхода:

$$\Phi = -F. \tag{14.12}$$

Таким образом, термодинамическая работа выхода — это энергия Ферми с обратным знаком. С учетом сказанного, выражение для тока термоэлектронной эмиссии:

$$j_x = j_t = AT^2 e^{-\frac{\Phi}{k_B T}}. \tag{14.13}$$

Итак, из соотношения (14.13) следует, что ток термоэлектронной эмиссии j_t с поверхности полупроводника определяется только термодинамической работой выхода Φ и температурой T .

Для того чтобы экспериментально зарегистрировать ток термоэлектронной эмиссии j_t , необходимо обеспечить уход эмитированных электронов от поверхности, чтобы вблизи поверхности полупроводника не накапливался объемный заряд.

Оценим значение тока термоэлектронной эмиссии. Выберем характерные величины параметров, учитывая, что ток экспоненциально сильно зависит от температуры T :

$$\Phi = 2,5 \text{ эВ}, \quad T_1 = 300 \text{ К}, \quad T_2 = 1500 \text{ К}, \quad k_B T_1 = 0,025 \text{ эВ}, \quad k_B T_2 = 0,125 \text{ эВ}.$$

Значения тока, рассчитанные по соотношению (14.13), будут следующими:

$$j_{t1} = 10^{-36} \text{ А/см}^2, \quad j_{t2} = 0,8 \text{ А/см}^2.$$

Видно, что изменение температуры в 5 раз вызвало экспоненциально сильно зависящее от температуры T изменение тока термоэлектронной эмиссии на 36 порядков.

14.1.2. Термодинамическая работа выхода в полупроводниках p - и n -типов

Рассмотрим зонную диаграмму полупроводников p - и n -типов.

На рис. 14.1 использованы следующие обозначения: χ — сродство к электрону, E_g — ширина запрещенной зоны, φ_{0n} — объемное положение уровня Ферми в полупроводнике n -типа, φ_{0p} — объемное положение уровня Ферми в полупроводнике p -типа.

Согласно определению термодинамической работы выхода $\Phi = -F$, получаем следующее выражение для нее в полупроводниках n -типа Φ_n и p -типа Φ_p :

$$\Phi_n = -F = \chi + \left(\frac{E_g}{2} - \varphi_{0n} \right), \tag{14.14}$$

$$\Phi_p = -F = \chi + \left(\frac{E_g}{2} + \varphi_{0p} \right). \tag{14.15}$$

(При рассмотрении предполагается, что уровень Ферми в собственном полупроводнике находится посередине запрещенной зоны, или $m_p^* = m_n^*$. В противном случае в соотношениях (14.14), (14.15) появится слагаемое $\frac{k_B T}{2 \cdot \ln \frac{N_C}{N_V}}$ со знаком минус для полупроводников n -типа и со знаком плюс для полупроводников p -типа.)

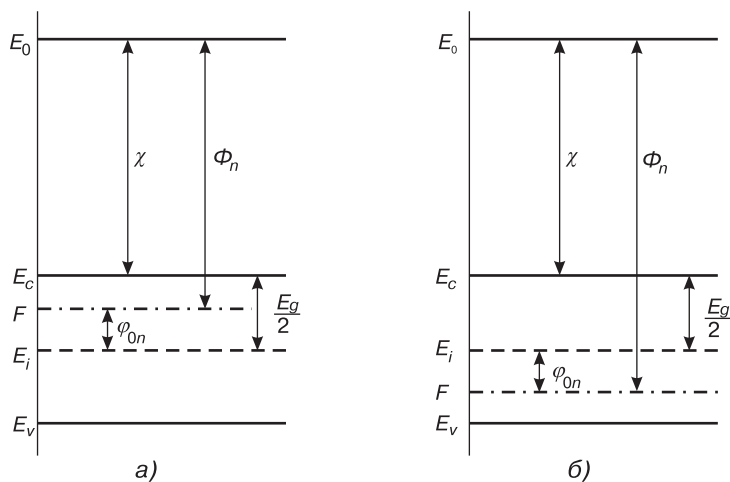


Рис. 14.1. Зонная диаграмма полупроводников: а) — n -типа; б) — p -типа

Из соотношений (14.14) и (14.15) следует, что термодинамическая работа выхода из полупроводника p -типа всегда будет больше, чем из полупроводника n -типа, а следовательно, ток термоэлектронной эмиссии для полупроводника n -типа будет больше, чем для полупроводника p -типа.

14.1.3. Твердотельные приборы с электронно-дырочными переходами

Диоды на основе электронно-дырочного p - n -перехода

Электронно-дырочным, или p - n -переходом, называют контакт двух полупроводников одного вида с различными типами проводимости (электронным и дырочным).

Классическим примером p - n -перехода являются n -Si — p -Si, n -Ge — p -Ge.

Рассмотрим контакт двух полупроводников n - и p -типа. Величина работы выхода Φ определяется расстоянием от уровня Ферми до уровня вакуума. Термодинамическая работа выхода в полупроводнике p -типа Φ_p всегда больше, чем термодинамическая работа выхода Φ_n в полупроводнике n -типа. Из соотношений (14.14) и (14.15) следует, что

$$\Delta\Phi = \Phi_p - \Phi_n = \varphi_n + \varphi_p > 0. \quad (14.16)$$

При контакте полупроводников n - и p -типов вследствие различного значения токов термоэлектронной эмиссии (из-за разных значений работы выхода) поток электронов из полупроводника n -типа в полупроводник p -типа будет больше. Электроны из полупроводника n -типа будут при переходе в полупроводник p -типа рекомбинировать с дырками. Вследствие несбалансированности токов в полупроводнике n -типа возникнет избыточный положительный заряд, а в полупроводнике p -типа — отрицательный. Положительный заряд обусловлен ионизованными донорами, отрицательный заряд — ионизованными акцепторами. Вследствие влияния поля произойдет изгиб энергетических зон в полупровод-

никах *n*- и *p*-типов, причем в полупроводнике *p*-типа на поверхности термодинамическая работа выхода будет уменьшаться, а в полупроводнике *n*-типа на поверхности термодинамическая работа выхода будет увеличиваться. Условию термодинамического равновесия соответствуют равные значения токов термоэлектронной эмиссии с поверхности полупроводников *p*- и *n*-типов, а следовательно, и равные значения термодинамической работы выхода.

На рис. 14.2 приведены зонные диаграммы, иллюстрирующие этапы формирования электронно-дырочного перехода.

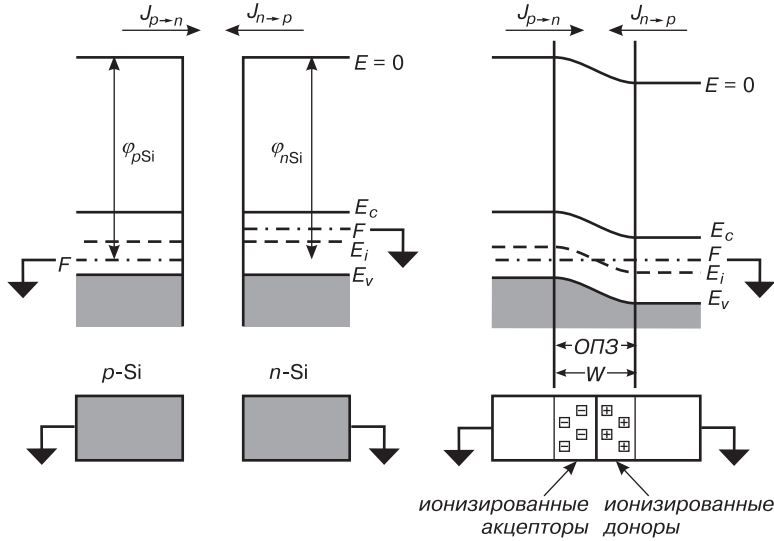


Рис. 14.2. Схема, иллюстрирующая образование *p-n*-перехода

Граница областей донорной и акцепторной примеси в полупроводнике получила название металлургического *p-n*-перехода. Границу, где уровень Ферми пересекает середину запрещенной зоны, называют физическим *p-n*-переходом.

Рассмотрим токи в электронно-дырочном переходе в равновесном (рис. 14.3) и неравновесном (при наличии внешнего напряжения, рис. 14.3) состояниях [42, 53].

В равновесном состоянии в *p-n*-переходе существуют четыре компоненты тока — две диффузионные и две дрейфовые. Диффузионные компоненты тока обусловлены основными носителями, дрейфовые — неосновными. В условиях термодинамического равновесия ($V_G = 0$) суммарный ток в *p-n*-переходе равен нулю, при этом диффузионные и дрейфовые компоненты попарно уравниваются друг друга:

$$J_E + J_D = J_{pE} + J_{pD} + J_{nE} + J_{nD} = 0. \tag{14.17}$$

При неравновесном состоянии, если приложено прямое внешнее напряжение, то доминируют диффузионные компоненты, если приложено обратное напряжение, то доминируют дрейфовые компоненты (рис. 14.4).

Таким образом, ВАХ *p-n*-перехода имеет вид

$$J = J_s(e^{\beta V_G} - 1). \tag{14.18}$$

Плотность тока насыщения J_s равна

$$J_s = \frac{eD_n n_{p0}}{L_n} + \frac{eD_p p_{n0}}{L_p} = \frac{eL_n n_{p0}}{\tau_n} + \frac{eL_p p_{n0}}{\tau_p}. \quad (14.19)$$

Рис. 14.3. Зонная диаграмма p - n -перехода, иллюстрирующая баланс токов в равновесном состоянии

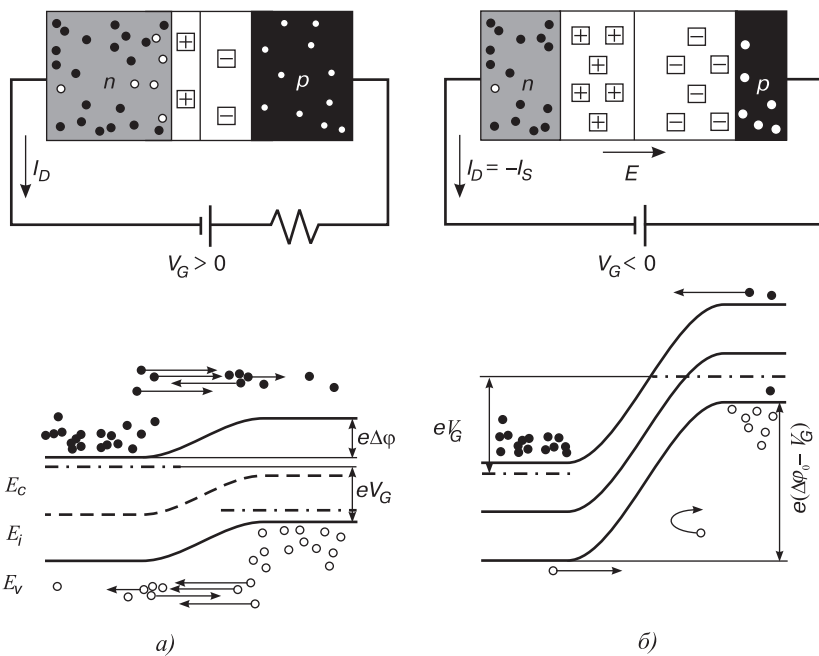
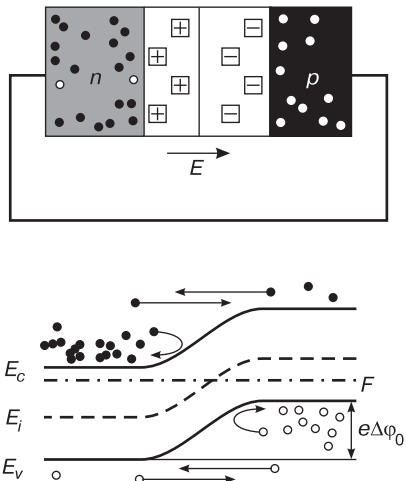


Рис. 14.4. Зонная диаграмма p - n -перехода, иллюстрирующая дисбаланс токов в неравновесном состоянии: а) — прямое смещение; б) — обратное смещение

ВАХ $p-n$ -перехода, описываемая соотношением (14.18), приведена на рис. 14.5.

Как следует из соотношения (14.18) и рис. 14.5, вольт-амперная характеристика идеального $p-n$ -перехода имеет ярко выраженный несимметричный вид. В области прямых напряжений ток $p-n$ -перехода диффузионный и экспоненциально возрастает с ростом приложенного напряжения. В области отрицательных напряжений ток $p-n$ -перехода — дрейфовый и не зависит от приложенного напряжения.

Биполярные транзисторы

В рабочем режиме биполярного транзистора протекают следующие физические процессы: *инжекция, диффузия, рекомбинация и экстракция*.

Рассмотрим $p-n$ -переход эмиттер–база при условии, что длина базы велика. В этом случае при прямом смещении $p-n$ -перехода из эмиттера в базу инжектируются неосновные носители. Закон распределения инжектированных дырок $p_n(x)$ по базе описывается следующим уравнением:

$$p_n(x) = p_{n0} \cdot \exp(\beta V_G) \cdot \exp\left(-\frac{x}{L_p}\right). \tag{14.20}$$

Схематически распределение инжектированных дырок $p_n(x)$ показано на рис. 14.6.

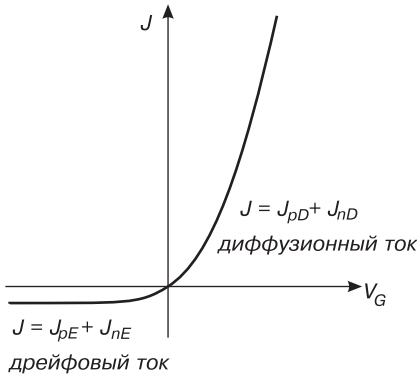


Рис. 14.5. Вольт-амперная характеристика идеального $p-n$ -перехода

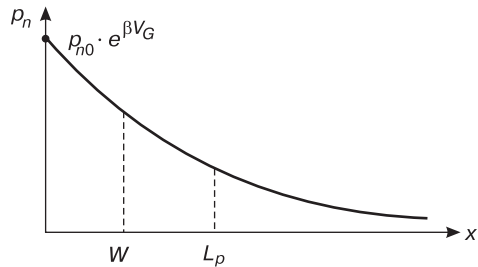


Рис. 14.6. Распределение инжектированных дырок в базе

Процесс переноса инжектированных носителей через базу — диффузионный. Характерное расстояние, на которое неравновесные носители распространяются от области возмущения, — диффузионная длина L_p . Поэтому, если необходимо, чтобы инжектированные носители достигли коллекторного перехода, длина базы W должна быть меньше диффузионной длины L_p . Условие $W < L_p$ является необходимым для реализации транзисторного эффекта — управления током во вторичной цепи через изменение тока в первичной цепи.

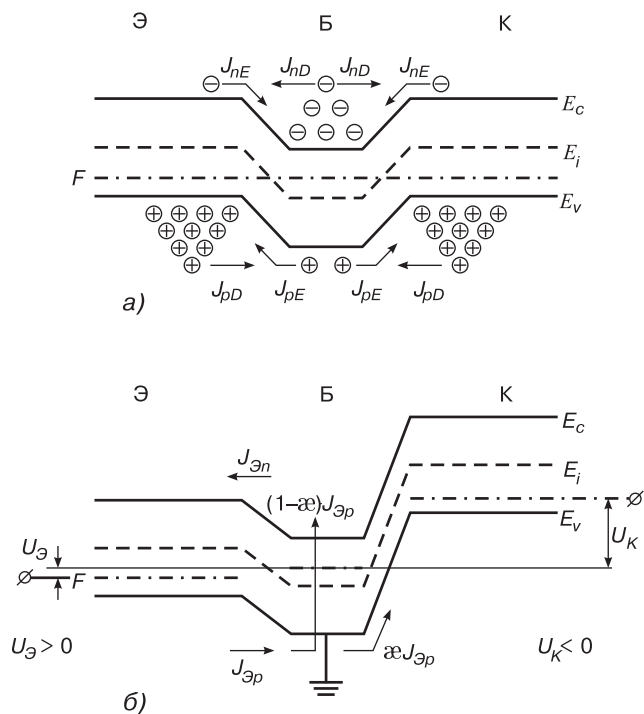
В процессе диффузии через базу инжектированные неосновные носители рекомбинируют с основными носителями в базе. Для восполнения прорекомбинировавших основных носителей в базе через внешний контакт должно подойти такое же количество носителей. Таким образом, ток базы — это рекомбинационный ток.

Продиффундировавшие через базу без рекомбинации носители попадают в электрическое поле обратного смещенного коллекторного $p-n$ -перехода и экстрагируются из базы в коллектор. Таким образом, в биполярном транзисторе (БТ) реализуются четыре физических процесса [53]:

- инжекция из эмиттера в базу;
- диффузия через базу;
- рекомбинация в базе;
- экстракция из базы в коллектор.

Эти процессы для одного типа носителей схематически показаны на рис. 14.7.

Рис. 14.7. Зонная диаграмма биполярного транзистора: а) — в равновесном состоянии; б) — в активном режиме



На рис. 14.7, а показана зонная диаграмма биполярного транзистора в схеме с общей базой в условиях равновесия. Значками (+) и (-) на этой диаграмме указаны электроны и дырки.

Для биполярного транзистора в схеме с общей базой активный режим (на эмиттерном переходе — прямое напряжение, на коллекторном — обратное) является основным. Поэтому в дальнейшем будет рассматриваться транзистор в активном режиме, для $p-n-p$ -биполярного транзистора $U_э > 0$, $U_к < 0$.

Для биполярного транзистора $p-n-p$ -типа в активном режиме (рис. 14.7, б) эмиттерный переход смещен в прямом направлении, и через него происходит инжекция дырок как неосновных носителей в базу. База должна иметь достаточно малую толщину W ($W \ll L_p$, где L_p — диффузионная длина неосновных

носителей), чтобы инжектированные в базу неосновные носители не успевали прорекомбинировать за время переноса через базу. Коллекторный переход, нормально смещенный в обратном направлении, «собирает» инжектированные носители, прошедшие через слой базы.

Рассмотрим компоненты токов в эмиттерном и коллекторном переходах (рисунок 14.8). Для любого $p-n$ -перехода ток J определяется суммой электронного J_n и дырочного J_p компонент, а они, в свою очередь, имеют дрейфовую и диффузионную составляющие:

$$J = J_p + J_n = J_{pD} + J_{pE} + J_{nD} + J_{nE} = \left(\frac{eD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{eD_n n_{p0}}{L_n} \right) (e^{\beta V_G} - 1). \quad (14.21)$$

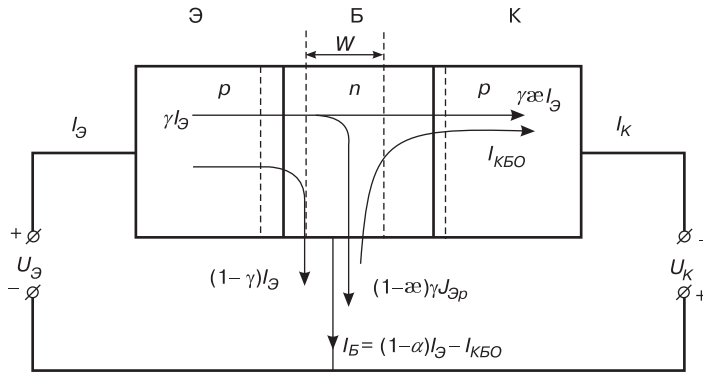


Рис. 14.8. Схема, иллюстрирующая компоненты тока в биполярном транзисторе в схеме с общей базой

При приложении к эмиттерному переходу прямого напряжения $U_э > 0$ в биполярном транзисторе $p-n-p$ происходит инжекция дырок из эмиттера в базу $I_{эp}$ и электронов из базы в эмиттер $I_{эn}$. Ввиду того, что эмиттер легирован намного сильнее базы, ток инжектированных дырок $I_{эp}$ будет значительно превышать ток электронов $I_{эn}$. Инжектированные в базу дырки в результате диффузии будут перемещаться к коллекторному переходу, и, если ширина базы W много меньше диффузионной длины L_p , почти все дырки дойдут до коллектора и электрическим полем коллекторного $p-n-p$ -перехода будут переброшены в p -область коллектора. Возникающий вследствие этого коллекторный ток лишь немного меньше тока дырок, инжектированных эмиттером. Вольт-амперные характеристики БТ в активном режиме ($U_к < 0, |U_к| \gg 0$):

$$I_э = I_к + I_б, \quad (14.22)$$

где $I_э$ — ток в цепи эмиттера, $I_к$ — ток в цепи коллектора, $I_б$ — ток на базовом выводе.

В активном режиме к эмиттеру приложено прямое напряжение и через переход течет эмиттерный ток $I_э$, имеющий две компоненты:

$$I_э = I_{эp} + I_{эn}, \quad (14.23)$$

где $I_{эp}$ — ток инжекции дырок из эмиттера в базу, $I_{эn}$ — ток инжектированных электронов из базы в эмиттер. Величина «полезной» дырочной компоненты

равняется $I_{\text{эп}} = \gamma \cdot I_{\text{э}}$, где γ — эффективность эмиттера. Величина дырочного эмиттерного тока, без рекомбинации дошедшая до коллектора, равняется $\gamma \alpha I_{\text{э}}$.

Ток базы $I_{\text{б}}$ транзистора будет состоять из трех компонент, включающих электронный ток в эмиттерном переходе $I_{\text{эп}} = (1 - \gamma) \cdot I_{\text{э}}$, рекомбинационный ток в базе $(1 - \alpha)\gamma I_{\text{э}}$ и тепловой ток коллектора $I_{\text{к0}}$.

Тепловой ток коллектора $I_{\text{к0}}$ имеет две составляющие:

$$I_{\text{к0}} = I_0 + I_g, \quad (14.24)$$

где I_0 — тепловой ток, I_g — ток генерации.

На рис. 14.8 приведена схема биполярного транзистора в активном режиме, иллюстрирующая компоненты тока в схеме с общей базой.

Вольт-амперные характеристики биполярного транзистора в схеме с общей базой приведены на рис. 14.9 [53].

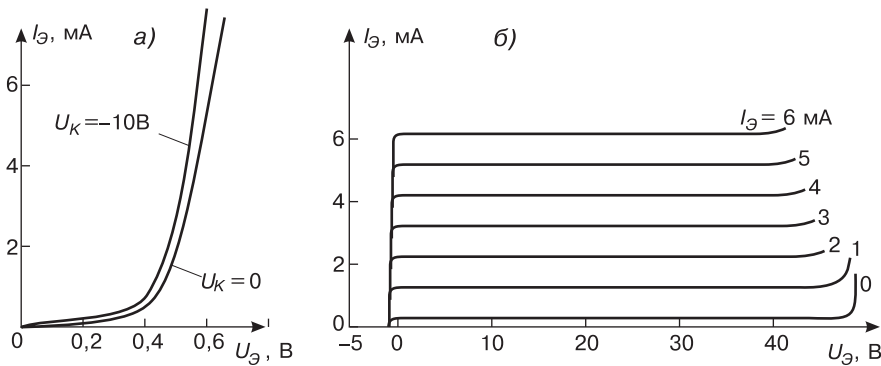


Рис. 14.9. Вольт-амперные характеристики БТ в активном режиме: а) — семейство эмиттерных характеристик; б) — семейство коллекторных характеристик

Из рисунка видно, что коллекторные характеристики эквидистантны. При напряжении на коллекторе, равном нулю, $U_{\text{к}} = 0$, ток коллектора уже достаточно большой и в дальнейшем по мере роста коллекторного напряжения не меняется. При небольшом прямом смещении коллекторного перехода коллекторный ток резко убывает и становится равным нулю при значениях смещения на коллекторе, равных напряжению на эмиттере. Для семейства эмиттерных кривых характерна слабая зависимость от коллекторного напряжения. При напряжении на коллекторе, равном нулю, $U_{\text{к}} = 0$, эмиттерная характеристика полностью совпадает с вольт-амперной характеристикой эмиттерного $p-n$ -перехода. При увеличении напряжения на коллекторе ток эмиттера слабо меняется вследствие эффекта модуляции ширины базы.

Для активного режима, когда $U_{\text{э}} > 0$, $U_{\text{к}} < 0$, $|U_{\text{к}}| \ll 0$, выражения семейства коллекторных и эмиттерных характеристик описываются следующими соотношениями:

$$I_{\text{к}} = \alpha_N I_{\text{э}} - I_{\text{к0}}; \quad (14.25)$$

$$U_{\text{э}} = \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{I_{\text{э}}}{I'_{\text{э0}}} \right). \quad (14.26)$$

Идеализированные вольт-амперные характеристики биполярного транзистора

в схеме с общей базой в виде (14.26) являются наиболее распространенными при анализе физических процессов, происходящих в базе транзистора.

Светодиоды и полупроводниковые лазеры на гетеропереходах

Использование гетероструктур (с одним гетеропереходом типа $n\text{-GaAs-p-Ge}$, $p\text{-GaAs-n-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$; с двумя гетеропереходами типа $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-p-GaAs-p}^+\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$) позволяет реализовать эффективную инжекцию неравновесных носителей и их излучательную рекомбинацию. Этот эффект используется в светодиодах и полупроводниковых лазерах. Отличие этих двух устройств заключается лишь в том, что светодиоды являются источниками некогерентного излучения, а полупроводниковые лазеры — источниками когерентного излучения с более узкой спектральной характеристикой.

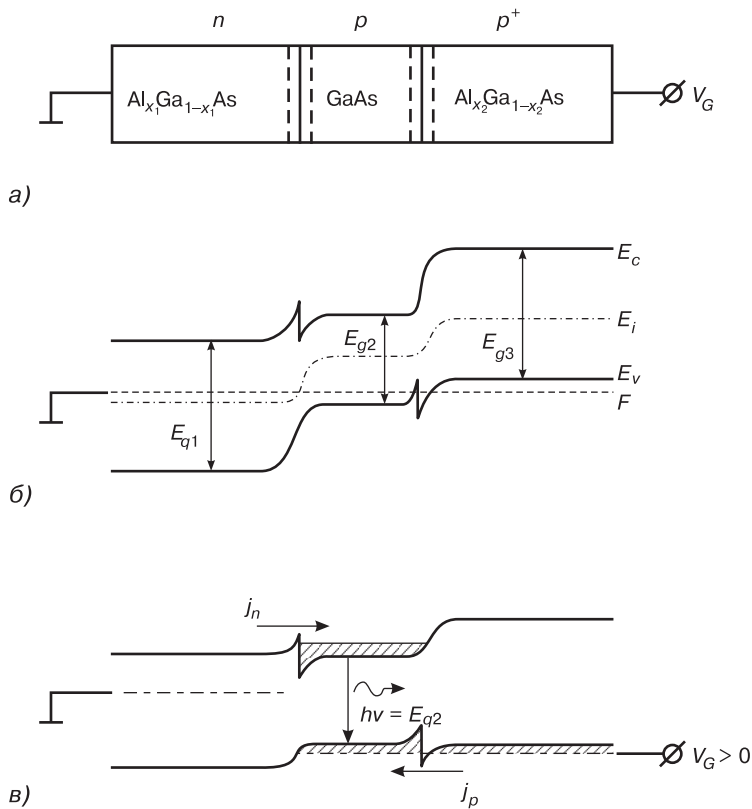


Рис. 14.10. Зонная диаграмма полупроводникового лазера на двойном гетеропереходе: а) — чередование слоев в лазерной двойной $n\text{-p-p}^+$ -гетероструктуре; б) — зонная диаграмма двойной гетероструктуры при нулевом напряжении; в) — зонная диаграмма лазерной двойной гетероструктуры в активном режиме генерации лазерного излучения

Схематично одна из типичных конструкций полупроводникового лазера с двойным гетеропереходом изображена на рис. 14.10. В структуре с двумя гетеропереходами носители сосредоточены внутри активной области d , ограниченной

с обеих сторон потенциальными барьерами; излучение также ограничено этой областью вследствие скачкообразного уменьшения показателя преломления за ее пределами. Эти ограничения способствуют усилению стимулированного излучения и, соответственно, уменьшению пороговой плотности тока. В области гетероперехода возникает волноводный эффект, и излучение лазера происходит в плоскости, параллельной гетеропереходу [22, 76].

Использование гетероперехода позволяет реализовать одностороннюю инжекцию при слабелегированном эмиттере лазерного диода и существенно уменьшить пороговый ток. Активная область представляет собой слой n -GaAs толщиной всего 0,1–0,3 мкм. В такой структуре удалось снизить пороговую плотность тока почти на два порядка ($\sim 10^3$ А/см²) по сравнению с устройством на p – n -переходе. Уменьшение пороговой плотности тока происходит из-за того, что оптические и энергетические характеристики слоев, участвующих в переходах, таковы, что все инжектированные электроны и оставшиеся дырки эффективно удерживаются только в активной области; лазерный пучок сосредоточен также только в активной области, где и происходит его основное усиление и распространение; лазерный пучок не испытывает по этим причинам поглощения в областях, соседних с активной.

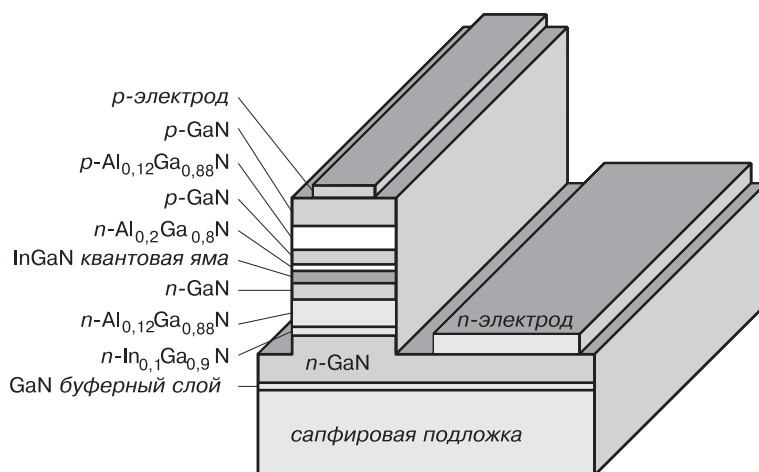


Рис. 14.11. Схема голубого инжекционного лазера на основе нитрида галлия с двойной гетероструктурой и квантовой ямой [42, 97]

Дальнейшее развитие лазеров на двойной гетероструктуре лежит в области новых полупроводниковых материалов на основе нитрида галлия с использованием квантовых ям в качестве областей рекомбинации. Генерация лазерного излучения в такого сорта лазерных диодах проходит в направлении, перпендикулярном плоскости гетеропереходов, поскольку внешний слой GaN имеет большую ширину запрещенной зоны и является оптически прозрачным. На рис. 14.11, 14.12 приведены структура голубого инжекционного лазера на основе нитрида галлия с квантовой ямой и внешний вид такого устройства.

В середине девяностых годов был реализован светодиод на основе гетероструктуры InGaN/GaN с эмиссией излучения в планарном направлении. Осо-

бенностью таких светодиодов является высокая интенсивность люминесценции, достигающая 2–3 кд, и высокое значение квантового выхода $\eta = 5,4\%$. Возможность создания экономичных и долговечных светодиодов на основе нитрида галлия, согласованных по спектру с естественным освещением и чувствительностью человеческого глаза, открывает новые перспективы для их нетрадиционного использования, например применение светодиодов в транспортных многосекционных светофорах, индивидуальных микроощных лампочках освещения (при мощности 3 Вт световой поток составляет 85 Лм), в осветительных приборах автомобилей. На рис. 14.13 показан бытовой фонарь, использующий светодиоды с планарной генерацией излучения на основе GaN [32, 35].

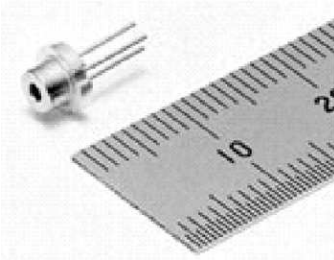


Рис. 14.12. Внешний вид полупроводникового лазера на основе двойной гетероструктуры



Рис. 14.13. Бытовой фонарь, использующий светодиоды на основе нитрида галлия

14.1.4. Ток термоэлектронной эмиссии при наличии внешнего поля. Твердотельные катоды

Термоэлектронной инжекцией называют инжекцию равновесных горячих свободных носителей через потенциальный барьер на границе раздела электрод–диэлектрик, пониженный электрическим полем. Установим, чему равен ток при термоэлектронной инжекции. Обычно этот ток называют *током термоэлектронной эмиссии по механизму Шоттки*.

Рассмотрим изменение высоты потенциального барьера на границе металл–диэлектрик при приложении электрического поля E . Обычно, как показано на рис. 14.14, *a*, потенциальный барьер на границе металл–диэлектрик аппроксимируется ступенчатой функцией и его высота определяется разностью между энергией Ферми в металле F_n и электронным сродством в диэлектрике χ_D . При приложении электрического поля E (отрицательная полярность на металле) происходит уменьшение потенциальной энергии электрона в диэлектрике на величину eEx , где x — расстояние от границы раздела. Однако высота потенциального барьера на границе раздела при аппроксимации барьера ступенчатой функцией при этом не меняется:

$$\Phi_{M-D}(E = 0) = \Phi_{M-D}(E \neq 0). \quad (14.27)$$

Известно, что инжектированный свободный электрон с зарядом $-e$, находясь вблизи металлической поверхности, наводит на ней заряд, противоположный по знаку. При этом распределение электрического поля и потенциала таково, что

можно ввести, как показано на рис. 14.10, б, положительный заряд $+e$, находящийся на таком же удалении с противоположной стороны от границы раздела, и с помощью зарядов $-e$ и $+e$ полностью правильно описать распределение полей и потенциалов. Следовательно, из-за поляризации металла потенциальную энергию электрона вблизи границы раздела металл–диэлектрик можно представить в следующем виде:

$$E(x) = \Phi_{M-D} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} + C_1. \quad (14.28)$$

При наличии электрического поля E получаем:

$$E(x) = \Phi_{M-D} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} - eEx + C_1. \quad (14.29)$$

Постоянная C_1 в соотношениях (14.28) и (14.29) введена из-за произвола в выборе начала отсчета потенциальной энергии. Легко можно показать, что функция (14.29) имеет максимум при некотором значении $x = x_0$. Приравняв к нулю производную dE/dx , получаем координату максимума x_0 , равную

$$x_0 = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon\epsilon_0 E}}. \quad (14.30)$$

Значение энергии $E(x_0)$ в точке максимума потенциала будет равно

$$E(x_0) = \Phi_{M-D} - e\sqrt{\frac{eE}{4\pi\epsilon\epsilon_0}} + C_1. \quad (14.31)$$

Понижение потенциального барьера на границе металл–диэлектрик из-за поляризации электроном поверхности металла называется *эффектом Шоттки*. Изменение высоты барьера

$$\Delta\Phi_{M-D}(E) = e\frac{eE}{4\pi\epsilon\epsilon_0} = \beta\sqrt{E}, \quad (14.32)$$

где величина β , равная $e\sqrt{eE/(4\pi\epsilon\epsilon_0)}$, называется постоянной Шоттки. На рисунке 14.14, в показано изменение потенциального барьера на границе раздела вследствие эффекта Шоттки.

Оценим величину смещения координаты максимума барьера от границы металл–диэлектрик. При напряженности поля $E = 1 \cdot 10^6$ В/см и значении диэлектрической постоянной ϵ , равной 4, получаем $x_0 = 15$ Å. При этом величина β будет равна $\beta = 3,04 \cdot 10^{-23}$ Дж/(см^{1/2} · В^{1/2}). Понижение барьера $\Delta\Phi$ будет $\Delta\Phi_{M-D}(E) = 3,04 \cdot 10^{-20}$ Дж $\approx 0,2$ эВ.

При использовании соотношений (14.30)–(14.32) необходимо дополнительно определить, какое значение диэлектрической проницаемости ϵ для подзатворного диэлектрика следует подставлять в соответствующие формулы. Оценим время пролета электрона τ_{np} от границы раздела до максимума потенциального барьера. Величина $\tau_{np} \approx x_0/v_T$, где v_T — тепловая скорость. Получаем время пролета $\tau_{np} \approx 10^{-14}$ с. Величину, обратную времени пролета τ_{np} , можно определить как частоту электромагнитных колебаний, при которых происходит поляризация диэлектрика. Видно, что это частота порядка $f \sim 10^{14}$ Гц и она лежит в оптическом диапазоне. Следовательно, для значения диэлектрической постоянной необходимо использовать высокочастотное значение ϵ , равное квадрату показателя преломления $\epsilon = n^2$.

Рассчитаем ток термоэлектронной эмиссии, обуславливающий инжекцию через потенциальный барьер, пониженный полем. Пройти через барьер могут электроны, энергия которых больше, чем высота потенциального барьера, имеющие компоненту скорости v_x , направленную по оси x .

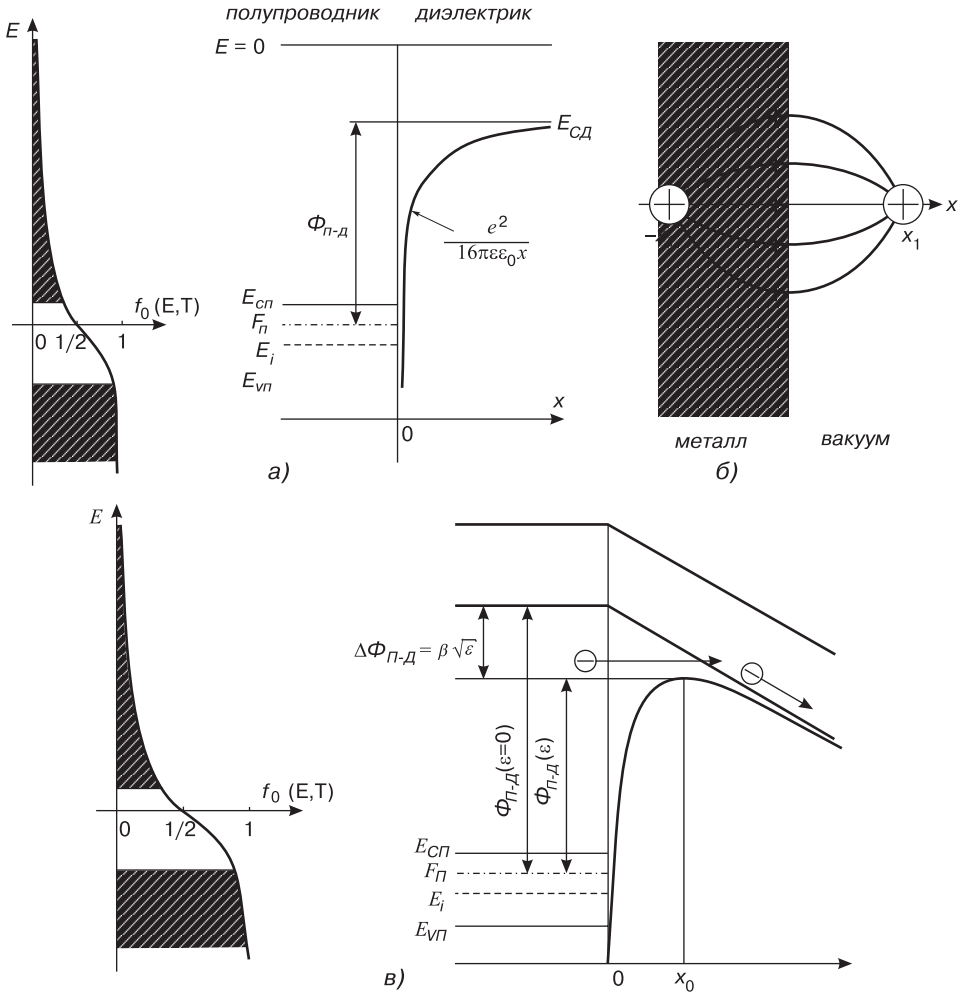


Рис. 14.14. Изменение потенциального барьера на границе раздела вследствие эффекта Шоттки: а) — функция распределения электронов и зонная диаграмма контакта полупроводник-диэлектрик при отсутствии поля; б) — поляризация инжектированным электроном поверхности металлического электрода; в) — функция распределения электронов и упрощенная зонная диаграмма контакта полупроводник-диэлектрик при наличии внешнего поля E

Проведя выкладки аналогично предыдущему параграфу, получаем, что последний интеграл в соотношении (14.8) равен

$$\int_{v_{x \min}}^{\infty} v_x e^{-\frac{m^* v_x^2}{2k_B T}} dv_x = \frac{k_B T}{m^*} e^{-\frac{m^* v_{x \min}^2}{2k_B T}} = \frac{k_B T}{m^*} e^{-\frac{\Phi_{M-D}(E)}{k_B T}}. \quad (14.33)$$

Подставляя (14.33) в (14.32), получаем:

$$j = \frac{4\pi e m^* k_B^2 T^2}{h^3} e^{\frac{F-E_{cD}}{k_B T}} e^{\frac{\beta\sqrt{E}}{k_B T}}. \quad (14.34)$$

Уравнение (14.34) описывает ток термоэлектронной инжекции из полупроводника в диэлектрик через барьер, пониженный электрическим полем.

Проанализируем соотношение (14.34). Из него видно, что ток термоэлектронной инжекции определяется расстоянием от уровня Ферми в полупроводнике F_n до дна зоны проводимости в диэлектрике, т. е. для термоэлектронной инжекции высота потенциального барьера на границе полупроводник–диэлектрик $\Phi_{П-D}$ равна $\Phi_{П-D} = E_{cD} - F_n$.

Величина тока экспоненциально зависит от температуры. Так, при электрическом поле, удовлетворяющем условию $\beta\sqrt{E}/k_B T = 1$, при высоте потенциального барьера $\Phi_{П-D} = 2,5$ эВ и температуре T , равной $T = 300$ К, величина тока j , рассчитанная по (14.28), будет равна $j \approx 10^{-36}$ А/см². Увеличение температуры в пять раз до значения $T = 1500$ К при тех же условиях дает значение тока j , равное $j \approx 1$ А/см².

Если в формулу (14.34) подставим значение поля $E = 0$, то получим отличный от нуля ток термоэлектронной инжекции. Этот факт связан с допущениями, которые использовались при выводе (14.34), а именно с полным отсутствием свободных равновесных носителей в зоне проводимости диэлектрика.

Твердотельные катоды

Явление термоэлектронной эмиссии наибольшее практическое приложение получило в электровакуумных лампах, где катод лампы являлся активным элементом, обеспечивающим ток термоэлектронной эмиссии. Классическим материалом для катодов, обеспечивающим термоэлектронную эмиссию, был вольфрам. Детальные исследования влияния кристаллографической ориентации на полевые и температурные зависимости тока термоэлектронной эмиссии показали, что параметры A и Φ в уравнении Ричардсона (постоянная Ричардсона и термодинамическая работа выхода) зависят от кристаллографической ориентации. Например, для вольфрама направления (100) значения $A = 117$ А/см²К, $\Phi = 4,53$ эВ, а для направления (111) значения $A = 36$ А/см²К, $\Phi = 4,36$ эВ. Измерения полного тока с поликристаллической нити вольфрама давали усредненное значение $A = 40$ А/см²К, $\Phi = 4,40$ эВ. Термокатоде с чистым вольфрамом работали в температурном диапазоне до $T = 2300$ К [18, 144].

Понижения температуры термокатодов удалось достичь, используя методы уменьшения термодинамической работы выхода на поверхности катодов. Одним из таких эффективных методов являлось формирование цезиевых покрытий вольфрамовых катодов. Уже при $T = 700$ К плотность тока с такого катода равнялась $j = 100$ мкА/см², в то время как для чистого вольфрама при этой же температуре плотность тока составляла $j = 10^{-26}$ А/см². Еще более кардинальное улучшение токовых характеристик было получено в оксидных катодах. Плотность тока эмиссии в 1 А/см² с оксиднобариевого катода можно было получить при температуре $T = 1000$ К, в то время как вольфрамовый катод давал ту же эмиссию при $T = 2300$ К. При этом удельная мощность, затрачиваемая на накал оксидного катода, равнялась 5 Вт/см², а вольфрамового катода — 100 Вт/см².

14.2. Автоэлектронная эмиссия. Туннельные микроскопы

14.2.1. Туннельная инжекция через треугольный барьер

При приложении к металлическому электроду структур металл – диэлектрик больших величин напряжений в подзатворном диэлектрике возникает высокое значение напряженности электрического поля E . В этом случае ширина потенциального барьера оказывается сравнимой с дебройлевской длиной волны электрона и возможна туннельная инжекция свободных носителей из полупроводника в зону проводимости диэлектрика.

Получим выражение для тока туннельной инжекции из полупроводника (металла) в зону проводимости диэлектрика через треугольный потенциальный барьер. Для этого выделим в фазовом пространстве $\{\vec{k}, \vec{r}\}$ элемент объема $dk = dk_x dk_y dk_z [(dr)^3 = 1]$ вблизи значений волнового числа k . Тогда число состояний dz в этом элементе объема будет

$$dz = \frac{dk_x dk_y dk_z}{4\pi^3}. \quad (14.35)$$

Число электронов dn в фазовом объеме dz :

$$dn = f_0(E, T) \cdot dz = \frac{1}{4\pi^3} e^{-\frac{E-F}{k_B T}} dk_x dk_y dk_z. \quad (14.36)$$

Будем считать, что ток туннельной инжекции обусловлен электронами, имеющими компоненту скорости v_x , перпендикулярную барьеру, обладающими значением энергии E и имеющими отличную от нуля при этом значении энергии величину коэффициента прозрачности $D(E)$ для потенциального барьера:

$$j = e \int_{\{k\}} v_x D(E) dn = \frac{e\hbar}{m^*} \int_{\{k\}} k_x(E) D(E) dn. \quad (14.37)$$

Подставляя в (14.37) соотношение (14.36), получаем:

$$j = \frac{e\hbar}{4\pi^3 m^*} e^{\frac{F}{k_B T}} \int_{\{k\}} k_x e^{-\frac{E}{k_B T}} D(E) dk_x dk_y dk_z. \quad (14.38)$$

Воспользовавшись соотношением (14.38), а также тем фактом, что коэффициент прозрачности $D(E)$ зависит только от компоненты скорости, перпендикулярной потенциальному барьеру, получаем:

$$j = \frac{2e(k_B T)^2}{2\pi^2 \hbar} e^{\frac{F-E_c}{k_B T}} \int_0^{k_x \max} k_x e^{-\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^* k_B T}} D(E) dk_x. \quad (14.39)$$

Учитывая, что

$$k_x = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{2(E - E_c) m^*}{3}}; \quad dk_x = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{m^*}{6(E - E_c)}} dE, \quad (14.40)$$

получаем после подстановки (14.40) в (14.39):

$$j = \frac{ek_B T m^*}{6\pi^2 \hbar^3} e^{-\frac{F-E_c}{k_B T}} \int_0^{E_{\max}} e^{-\frac{E-E_c}{3k_B T}} D(E) dE. \quad (14.41)$$

В соотношении (14.41) значение E_{\max} определяется высотой потенциального барьера на границе полупроводник (металл)–диэлектрик. Коэффициент прозрачности $D(E)$ зависит от формы и высоты барьера на границе раздела.

14.2.2. Коэффициент прозрачности для туннелирования через треугольный барьер

Получим выражение для коэффициента прозрачности при туннелировании через треугольный барьер, изображенный на рис. 14.15, а, следуя [143]. Будем считать, что масса электрона m во всех трех областях равна массе свободного электрона m_0 и не будем учитывать наличие зонной структуры и зависимости $E(k)$ в областях I, II, III. Запишем уравнение Шредингера для I, II, III областей в виде

$$\begin{aligned}
 (I) \quad & -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2 \psi_I}{\partial x^2} = E\psi_I; \\
 (II) \quad & -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2 \psi_{II}}{\partial x^2} + U(x)\psi_{II} = E\psi_{II}; \\
 (III) \quad & \frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2 \psi_{III}}{\partial x^2} = E\psi_{III},
 \end{aligned} \tag{14.42}$$

где $\psi_I, \psi_{II}, \psi_{III}$ — волновые функции, описывающие поведение электрона соответственно в I, II и III областях, E — энергия электрона, $U(x)$ — высота потенциального барьера в области II.

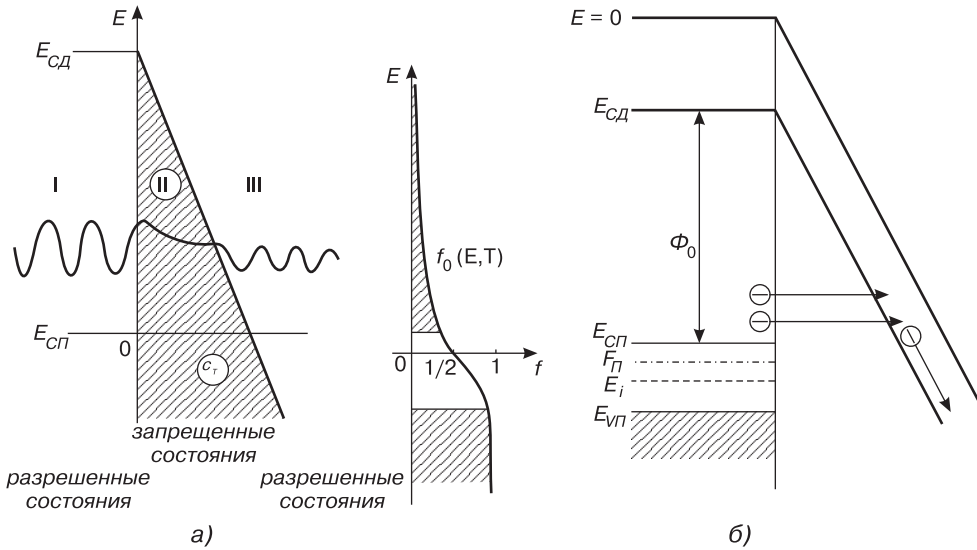


Рис. 14.15. Треугольный барьер: а) — вид волновых функций при туннелировании через треугольный барьер; б) — зонная диаграмма, поясняющая туннельную инжекцию из полупроводника в зону проводимости диэлектрика

Учтем, что зависимость $U(x)$ имеет для треугольного барьера следующий вид:

$$U(x) = \Phi_0 \left(1 - \frac{x}{a}\right) = \Phi_0 \left(1 - \frac{eE_x}{U_0}\right), \tag{14.43}$$

где a — максимальная ширина барьера при $E = 0$; E — напряженность электрического поля, обуславливающая данную форму барьера.

Для области I решение уравнения (14.42) дает волновые функции $\psi_I(x)$ в виде бегущих (падающей и отраженной) волн:

$$\psi_I(x) = e^{ikx} + A(E)e^{ikx}, \quad k^2 = \frac{2m_0E}{\hbar^2} > 0. \quad (14.44)$$

Для области III решение уравнения (14.42) дает волновые функции $\psi_{III}(x)$ в виде бегущей волны:

$$\psi_{III}(x) = Le^{-ikx}. \quad (14.45)$$

Для области II уравнение Шредингера заменой переменных [14]

$$y = \left(\frac{2m_0\Phi_0}{a\hbar^2} \right)^{1/3} \left(x - a + \frac{Ea}{U_0} \right) \quad (14.46)$$

приводится к виду

$$\frac{\partial^2 \psi_{II}}{\partial x^2} + y\psi_{II} = 0. \quad (14.47)$$

Решение уравнения типа (14.47) выражается через цилиндрические функции Z_ν с $\nu = 1/3$:

$$\psi_{II}(x) = C\sqrt{y} \cdot Z_{1/3} \left(\frac{2}{3}y^{3/2} \right). \quad (14.48)$$

Решение (14.48) следует выбирать в виде

$$\psi_{II}(x) = C(E)\sqrt{y} \cdot H_{1/3}^{(1)} \left(\frac{2}{3}y^{3/2} \right), \quad (14.49)$$

где $H_{1/3}^{(1)}$ — функция Ганкеля, при этом при $x \rightarrow +\infty$ величина $y \rightarrow +\infty$, и получаем необходимую асимптотику волновой функции $\psi_{II}(x)$:

$$\psi_{II}(x) \Big|_{x \rightarrow +\infty} = C \sqrt{\frac{3}{\pi\sqrt{y}}} \exp \left(i \left(\frac{2}{3}y^{3/2} - \frac{5\pi}{12} \right) \right). \quad (14.50)$$

Величина падающего потока частиц на барьер слева $j_{над}$ равна

$$j_{над} = \frac{\hbar k}{m^*}. \quad (14.51)$$

Величина прошедшего потока

$$j_{прош} = \frac{\hbar}{2m_0^*i} \left\{ \psi_{II}^* \frac{d\psi_{II}}{dx} - \psi_{II} \frac{d\psi_{II}^*}{dx} \right\} = \frac{3}{\pi} |C(E)|^2 \left(\frac{2\hbar\Phi_0}{am_0} \right)^{1/3}. \quad (14.52)$$

Комбинируя (14.51) и (14.52), находим коэффициент прозрачности $D(E)$:

$$D(E) = \frac{j_{прош}}{j_{над}} = \frac{3}{\pi k} \left(\frac{2m_0\Phi_0}{a\hbar^2} \right)^{1/3} |C(E)|^2. \quad (14.53)$$

Величину $C(E)$ найдем из условий сшивания волновых функций ψ_I и ψ_{II} при $x = 0$. Непрерывность волновой функции и ее производной дает

$$\begin{aligned} 1 + A &= C\sqrt{y_0}H_{1/3}^{(1)}\left(\frac{2}{3}y_0^{3/2}\right); \\ iak(1 - a) &= C\xi y_0 H_{-2/3}^{(1)}\left(\frac{2}{3}y_0^{3/2}\right), \end{aligned} \quad (14.54)$$

где величины ξ и y_0 имеют значения:

$$\xi = \left(\frac{2m_0a^2\Phi_0}{\hbar^2}\right)^{1/3}; \quad y_0 = y(x=0) = \xi \cdot \left(\frac{E}{\Phi_0} - 1\right). \quad (14.55)$$

Из (14.54) получаем:

$$C = 2ika \left[\xi \left(y_0 H_{2/3}^{(1)}\left(\frac{2}{3}y_0^{3/2}\right) + ika\sqrt{y_0}H_{1/3}^{(1)}\left(\frac{2}{3}y_0^{3/2}\right) \right) \right]^{-1}. \quad (14.56)$$

Окончательно значение коэффициента прозрачности $D(E)$ получаем:

$$D(E) = \frac{12ka\Phi_0}{\pi |E - U_0| \left| \xi\sqrt{y_0}H_{-2/3}^{(1)}\left(\frac{2}{3}y_0^{3/2}\right) + ikaH_{1/3}^{(1)}\left(\frac{2}{3}y_0^{3/2}\right) \right|^2}. \quad (14.57)$$

Для реальных величин больших барьеров $\xi \gg 1$, малых энергий частиц $E < \Phi_0$, причем $\xi \cdot (1 - E/\Phi_0) \gg 1$, соотношение (14.57) согласно [14] преобразуется к виду

$$D(E) = \frac{4\sqrt{E(\Phi_0 - E)}}{\Phi_0} \exp\left(-\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2ma^2(\Phi_0 - E)^3}{\hbar^2\Phi_0}}\right). \quad (14.58)$$

Или, используя значение для a в виде (14.39),

$$D(E) = \frac{4\sqrt{E(\Phi_0 - E)}}{\Phi_0} \exp\left(-\frac{4}{3}\frac{(2m_0)^{1/2}(\Phi_0 - E)^{3/2}}{3e\hbar E}\right). \quad (14.59)$$

Выражение (14.59) определяет коэффициент прозрачности $D(E)$ для туннелирования низкоэнергетичных частиц через потенциальный барьер треугольной формы.

14.2.3. Учет закона дисперсии $E(k)$ при туннелировании через потенциальный барьер

Рассмотрим, какие особенности возникают при анализе выражения для коэффициента прозрачности $D(E)$ с учетом реальной зонной структуры полупроводника (металла) и диэлектрика. В рассматриваемой ранее модельной задаче в этом случае область I будет зоной проводимости полупроводника (металла), область II — запрещенной зоной диэлектрика и область III — зона проводимости диэлектрика. При квадратичном законе дисперсии $E(k)$ для зоны проводимости полупроводника уравнение Шредингера в области I будет иметь вид в приближении эффективной массы [54, 57]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1^*} \frac{d^2\psi_I}{dx^2} = E\psi_I, \quad (14.60a)$$

где $m_1^* \equiv - \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_1^2} \right]$ — эффективная масса электрона вблизи края зоны проводимости полупроводника.

Для области III также будет справедливо аналогичное соотношение для зоны проводимости диэлектрика:

$$\frac{\hbar^2}{2m_3^*} \frac{d^2 \psi_{III}}{dx^2} = E \psi_{III}, \quad (14.60б)$$

где $m_3^* \equiv - \left[\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_3^2} \right]$ — эффективная масса электрона вблизи края зоны проводимости диэлектрика.

Уравнение Шредингера для области II можно записать в виде, аналогичном (14.42):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2^*} \frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} + U(x) \psi_{II} = E \psi_{II}, \quad (14.60в)$$

для запрещенной зоны диэлектрика только в том случае, если известно, что закон дисперсии $E(k)$ для запрещенной зоны диэлектрика имеет квадратичный вид.

К сожалению, до настоящего времени каких-либо точных сведений о законе дисперсии для запрещенных зон диэлектрика нет [16]. Таким образом, запись уравнения Шредингера в виде (14.60в) для запрещенной зоны диэлектрика содержит несколько неопределенный параметр m_2^* , равный

$$m_2^* = - \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}. \quad (14.61)$$

Дальнейшее решение уравнений Шредингера в виде (14.61) дает аналогичное (14.60) выражение для коэффициента прозрачности $D(E)$ при туннелировании из полупроводника (металла) в зону проводимости диэлектрика при замене величины m_0 на значение эффективной массы m^* .

14.2.4. Ток туннельной инжекции через треугольный барьер

Величина тока при туннельной инжекции получается при подстановке выражения для коэффициента прозрачности $D(E)$ из (14.60) в выражение для тока (14.41).

Получаем после подстановки:

$$j = \frac{2em^*k_B T}{3\pi^2 \hbar^3 U_0} e^{-\frac{E-E_c}{k_B T}} \times \int_0^{E_{max}} E(U_0 - E)^{1/2} \exp \left[-\frac{4(2m^*)^{1/2}(U_0 - E)^{3/2}}{3e\hbar E} \right] \cdot \exp \left(-\frac{E - E_c}{3k_B T} \right) dE. \quad (14.62)$$

При интегрировании необходимо учесть, что величина E_{max} зависит от электрического поля E вследствие эффекта Шоттки. После интегрирования согласно [17] получаем следующее выражение для тока термоэлектронной инжекции:

$$j = \frac{e^3 E^2}{8\pi \hbar \Phi_0 t^2(y)} \frac{m}{m^* \sin(\pi C k_B T)} \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m^*} \Phi_0^{3/2}}{3e\hbar E} v(y) \right]. \quad (14.63)$$

Здесь параметр y выражает относительное понижение потенциального барьера за счет эффекта Шоттки $y = \beta\sqrt{E}/\Phi_0$; величина Φ_0 , называемая потенциальным барьером для туннелирования, определяется как $\Phi_0 = |E_{cD} - E_{c\Pi}|$ — разность между энергиями для зоны проводимости в полупроводнике $E_{c\Pi}$ и диэлектрике E_{cD} ; $t(y)$, $v(y)$ — функции параметра y , слабо от него зависящие, табулированные в [16].

Соотношение (14.63) часто записывают в виде

$$j = AE^2 \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right), \quad (14.64)$$

где A и E — параметры, характерные для туннельного контакта и определяемые по соотношению (14.62). Уравнение в виде (14.62) и (14.63) для тока туннельной эмиссии называют *уравнением Фаулера–Нордгейма*. Для треугольного барьера без учета сил изображения постоянные A и E_0 рассчитываются следующим образом:

$$A = 1,1 \cdot \frac{e^3}{4\pi h \Phi_0}, \quad E_0 = \frac{23\pi m^{1/2} \Phi_0^{3/2}}{6he}. \quad (14.65)$$

Рассмотрим, чему равны значения A и E_0 , например, для системы кремний–двуокись кремния. Используя для высоты туннельного барьера значение $\Phi_0 = 3,2$ эВ, для эффективной массы электрона m^* величину $m^* = 0,42m_0$, получаем $E_0 = 2,3 \cdot 10^8$ В/см; $A = 10^{-7}$ А/В². Из анализа соотношения (14.64) и (14.65) видно, что основной вклад в туннельный ток из полупроводника дают электроны, расположенные вблизи дна зоны проводимости полупроводника, а из металла — электроны, имеющие энергию вблизи уровня Ферми в металле.

В зависимости от толщины диэлектрического слоя на поверхности металла или полупроводника будет реализовываться треугольный или трапециидальный потенциальный барьер. Для типичных диэлектрических покрытий толщина, соответствующая 40 Å, является граничной, ниже которой реализуется трапециидальный барьер, а выше — треугольный.

14.2.5. Ток туннельной инжекции через трапециидальный барьер

Для барьера трапециидальной формы, а также при учете сил зеркального изображения форма барьера усложняется. Выражение для инжекционного туннельного тока сквозь потенциальный барьер произвольной формы имеет следующий вид (рис. 14.16).

$$j_c = \frac{a\bar{\varphi}}{R^2} \exp\left(-bR\bar{\varphi}^{1/2}\right), \quad (14.66)$$

где $\bar{\varphi}$ — средняя высота барьера (если барьер произвольной формы заменить прямоугольным барьером той же самой площади), R — расстояние туннелирования, т. е. ширина барьера на уровне Ферми электрода. Формула (14.66) является приближенной, но дает достаточно точные для практических расчетов результаты. Величины a и b в формуле (14.66) постоянные:

$$a = \frac{e}{2\pi h}; \quad b = 4\pi \frac{(2m)^{1/2}}{h}. \quad (14.67)$$

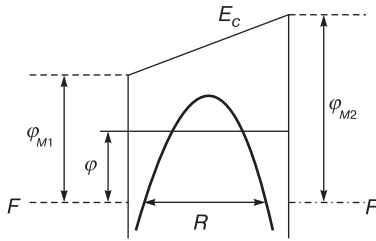


Рис. 14.16. Туннелирование через потенциальный барьер произвольной формы

Проверим точность формулы (14.66) для треугольного барьера без учета сил изображения. Высота барьера со стороны электрода, из которого идет эмиссия электронов, равна φ_n . Средняя высота треугольного барьера — $\bar{\varphi} = \varphi_n/2$. Расстояние туннелирования (ширина барьера) — $R = \varphi_n/(eE)$.

Рассмотрим туннелирование через трапецидальный барьер. На рис. 14.4 показано, как меняется форма трапецидального барьера при малой толщине диэлектрического слоя, когда надо учитывать силы изображения электрона на левом и правом контактах. Если толщина слоя превышает 5 нм, то потенциальный барьер будет мало отличаться от трапецидального. Средняя высота такого барьера — $\bar{\varphi} = \varphi_n - \Delta\varphi/2 = \varphi_n - eE_cR/2$. Расстояние туннелирования равно толщине диэлектрического слоя $R = d$. Тогда из формулы (14.66) для трапецидального барьера получим:

$$j_c = \frac{a}{d^2} \left(\varphi_n - \frac{eE_c d}{2} \right) \exp \left[-bd \left(\varphi_n - \frac{eE_c d}{2} \right)^{1/2} \right], \quad (14.68)$$

где

$$a = \frac{e}{2\pi\hbar}, \quad b = 4\pi \frac{(2m)^{1/2}}{\hbar}. \quad (14.69)$$

Уравнение (14.68) дает зависимость туннельного инжекционного тока от напряженности поля в диэлектрическом слое E_c .

14.2.6. Туннельный микроскоп

Явление туннелирования и как его следствие туннельный зарядоперенос между двумя проводящими средами послужили физической основой для разработки инструментария по исследованию морфологии поверхности твердых тел. Такой инструмент получил название туннельного микроскопа. Поскольку туннельный ток экспоненциально сильно зависит от напряженности электрического поля, то изменения геометрического расстояния между катодом и анодом в единицы ангстрем вызывают изменения туннельного тока на порядок. Это обстоятельство дает принципиальную возможность при сканировании поверхности твердых тел получать геометрическое разрешение рельефа на атомарном уровне.

Возможность прецизионных перемещений зонда туннельного микроскопа в горизонтальной плоскости и вертикальном направлении обеспечивается за счет электромеханических систем, использующих пьезоэлектрический эффект. В гл. 8 были подробно описаны физика и механика пьезоэлектрических преобразователей.

Приборная реализация туннельного микроскопа также требует прецизионного формирования зонда туннельного микроскопа. Чтобы обеспечить высокое значение электрического поля (а следовательно, и туннельного тока) у поверхности зонда, его окончание должно иметь атомарную остроту. В идеале на конце острия зонда должен находиться один атом. На рис. 14.17. схематически показана конфигурация «зонд—поверхность», реализующая эти требования [16, 17].

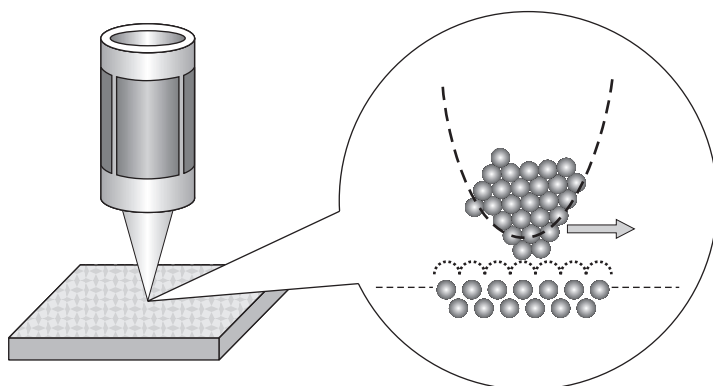


Рис. 14.17. Реализация атомарного разрешения в сканирующем туннельном микроскопе

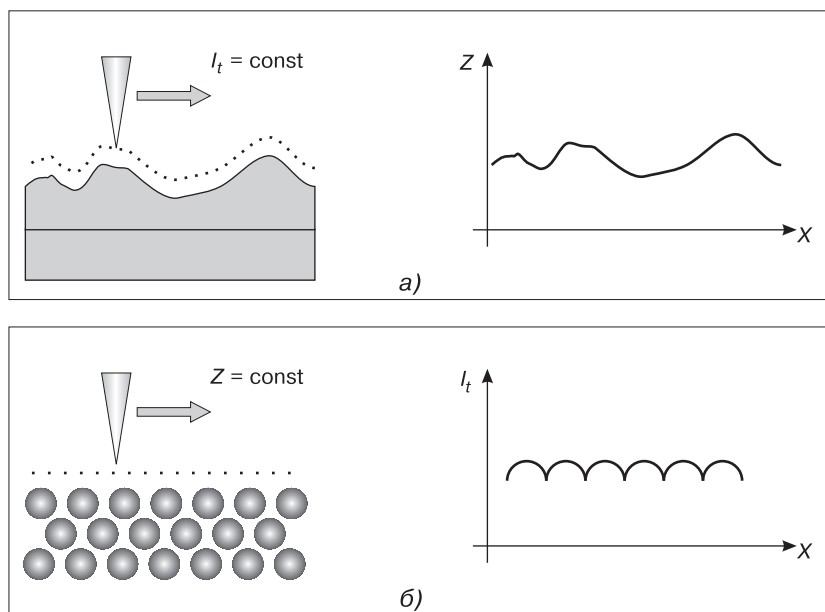


Рис. 14.18. Формирование СТМ-изображений поверхности: а) — в режиме постоянного туннельного тока; б) — в режиме постоянного среднего расстояния

Для формирования топологического рельефа поверхности при сканировании в сканирующем туннельном микроскопе используют обратную связь, позволяющую поддерживать режим постоянного туннельного тока. В этом случае микроперемещения зонда в вертикальном направлении будут такие, чтобы геометрическое расстояние в системе «зонд–подложка» оставалось постоянным. Следовательно, сканирование в режиме постоянного туннельного тока позволяет формировать морфологию поверхности на атомарном уровне, как показано на рис. 14.18, а.

В режиме постоянного среднего расстояния в системе «зонд – подложка» величина туннельного тока будет зависеть от рельефа поверхности, и эта зависимость также позволяет после обработки получить информацию о морфологии поверхности.

С использованием туннельных микроскопов удается получить информацию о микрорельефе поверхностей твердых тел на атомарном уровне. Метод сканирующей зондовой микроскопии был обоснован и разработан в 1986 году, и в этом же году был впервые реализован сканирующий туннельный микроскоп, а затем и атомно-силовой микроскоп. Безусловно, что его практическая реализация потребовала решить целый ряд сложных технологических и технических вопросов. Ниже, на рис. 14.19, в качестве примера приведена микрофотография поверхности образца золота размером 3×3 нм, показывающая возможность прямых методов визуализации атомов [20, 21].

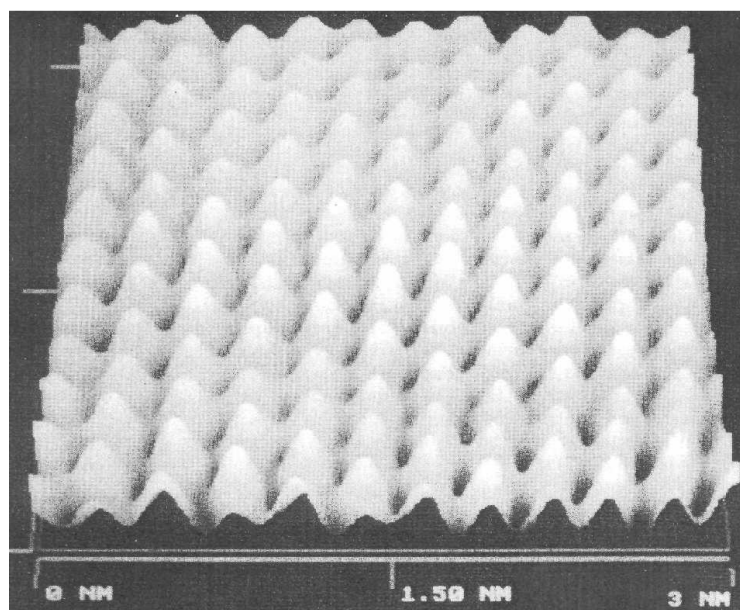


Рис. 14.19. Микрофотография поверхности образца золота, полученная с помощью атомного силового микроскопа

14.3. Область пространственного заряда на поверхности. Твердотельные полевые приборы

14.3.1. Эффект поля

Рассмотрим зонную диаграмму приповерхностной области полупроводников в равновесных условиях. Установим, как будет меняться концентрация свободных носителей в приповерхностной области полупроводника, когда вблизи этой поверхности создается электрическое поле. Для примера будем считать, что электри-

ческое поле создается заряженной металлической плоскостью с поверхностной плотностью зарядов σ . Поскольку силовые линии электрического поля должны быть замкнуты, то на поверхности полупроводника возникает равный по величине, но противоположный по знаку электрический заряд. В зависимости от знака заряда на металлической плоскости (положительной или отрицательной) экранирующий это поле заряд в приповерхностной области полупроводника также будет иметь различные знаки. На рис. 14.20 приведены ситуации положительно и отрицательно заряженных плоскостей.

Случай, когда в приповерхностной области возрастает концентрация свободных носителей, носит название *обогащение*, а когда в приповерхностной области уменьшается концентрация свободных носителей, — *обеднение*.

Если концентрация доноров в объеме полупроводника $N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, то среднее расстояние между свободными электронами (и между ионизованными донорами) в квазинейтральном объеме полупроводника будет равно $a = N_D^{-1/3} = 10^{-5} \text{ см} = 1000 \text{ \AA}$. При поверхностной плотности заряда $\sigma = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ толщина слоя пространственного заряда ионизованных доноров будет равна $10^{12}/10^{15} = 10^{-3} \text{ см}$, или 10 микрон. Отсюда следует, что электрическое поле в полупроводник может проникать на значительные расстояния [13, 42, 62].

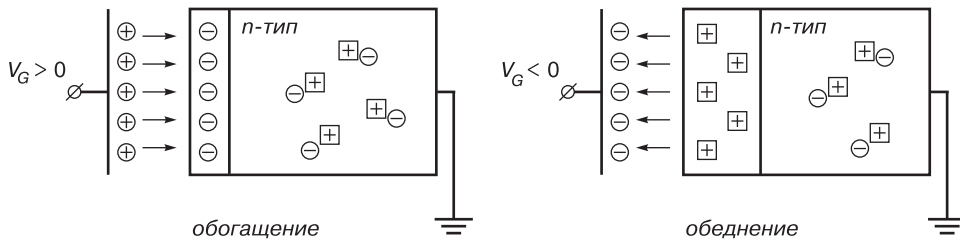


Рис. 14.20. Изменение концентрации свободных носителей в приповерхностной области полупроводника n -типа при наличии вблизи поверхности заряженной металлической плоскости

Изменение концентрации свободных носителей в приповерхностной области полупроводника под действием внешнего электрического поля получило название *эффекта поля*.

При наличии внешнего поля приповерхностная область в полупроводнике не будет электронейтральной. Заряд, возникший в этой области, обычно называется пространственным зарядом, а сама область — *областью пространственного заряда* (ОПЗ). Наличие электрического поля $E(z)$ в ОПЗ меняет величину потенциальной энергии электрона. Если поле направлено от поверхности вглубь полупроводника, то электроны в этом случае будут иметь минимальную энергию у поверхности, что соответствует наличию потенциальной ямы для электронов там же.

Изменение потенциальной энергии электронов

$$\Delta U = U(x) - U(\infty) = \int_{\infty}^x E(x) dx, \quad (14.70)$$

где $U(\infty)$ — потенциальная энергия электронов в квазинейтральном объеме полупроводника. Поскольку на дне зоны проводимости кинетическая энергия электронов равна нулю ($k = 0, E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = 0$), то изменение потенциальной энергии по координате должно точно так же изменить энергетическое положение дна зоны проводимости E_C (а соответственно, и потолка валентной зоны E_V). На зонных диаграммах это выражается в изгибе энергетических зон.

Величина разности потенциалов между квазинейтральным объемом и произвольной точкой ОПЗ получила название *электростатического потенциала*:

$$\psi = \frac{1}{e} \int_x^\infty E(x) dx. \tag{14.71}$$

Значение электростатического потенциала на поверхности полупроводника называется *поверхностным потенциалом* и обозначается символом ψ_s .

Знак поверхностного потенциала ψ_s соответствует знаку заряда на металлическом электроде, вызывающего изгиб энергетических зон.

При $\psi_s > 0$ зоны изогнуты вниз, при $\psi_s < 0$ зоны изогнуты вверх (рис. 14.21).

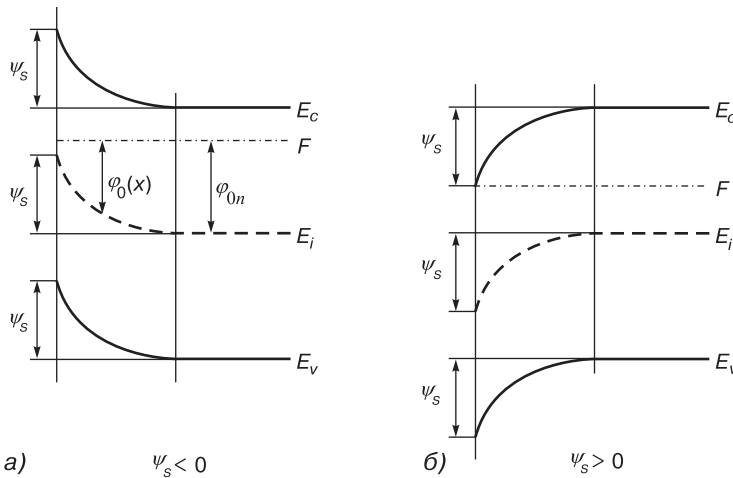


Рис. 14.21. Энергетические зоны на поверхности полупроводника *n*-типа: а) — в случае обеднения; б) — в случае обогащения

14.3.2. Область пространственного заряда (ОПЗ) в равновесных условиях

14.3.2.1. Зонная диаграмма приповерхностной области полупроводника в равновесных условиях

Будем рассматривать изменение энергетического спектра свободных носителей заряда в приповерхностной области полупроводника под действием внешнего электрического поля. При этом будем считать, что на поверхности полупроводника энергетический спектр при отсутствии внешнего поля точно такой же, как и в объеме, т. е. поверхность полупроводника является идеальной, без по-

верхностных состояний. Оценим характерные величины, определяющие электрофизические свойства полупроводника. При концентрации легирующей донорной примеси $N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и условии ее полной ионизации среднее расстояние между донорами, а также между свободными электронами будет составлять величину $\langle a \rangle = N_D^{-\frac{1}{3}} = 1000 \text{ \AA}$. Пусть электрическое поле E в полупроводнике создается бесконечной плоскостью с зарядом σ на единицу площади, отстоящей на некотором расстоянии от поверхности полупроводника. Известно, что

$$E = \frac{\sigma}{2\epsilon\epsilon_0} = \frac{eN_M}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (14.72)$$

где N_M — плотность зарядов на металлической плоскости единичной площади, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость промежутка.

Отсюда, полагая, что $\epsilon \approx 10$ и $E = 10^6 \div 10^7 \text{ В/см}$, получаем $N_M = 10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Следовательно, в экранировке электрического поля в полупроводнике или любом другом твердом теле должны принять участие $10^{12} \div 10^{13}$ свободных или фиксированных зарядов на единицу площади. В металлах, где концентрация свободных электронов в единице объема $n \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, такое количество свободных носителей соответствует их перераспределению на величину порядка межатомных расстояний и, следовательно, электрическое поле вглубь металлов не проникает. В диэлектриках, где концентрация свободных носителей меньше 10^5 см^{-3} , электрическое поле не экранируется (кроме как поляризационными процессами) и проникает на любое расстояние вглубь диэлектрика. В полупроводниках ситуация промежуточная. Например, для экранировки электрического поля от отрицательного заряда плотностью $N_M = 10^{11} \text{ см}^{-2}$ на металлическом электроде в электронном полупроводнике требуется слой ионизованных доноров шириной $W = N_M/N_D = 10^{-4} \text{ см} = 1 \text{ мкм}$. Для экранировки поля от положительного заряда необходимо подтянуть электроны из объема полупроводника. При этом характерная глубина проникновения электрического поля также составляет десятки и сотни ангстрем.

Выразим концентрацию электронов n и дырок p в ОПЗ через электростатический потенциал ψ . В квазинейтральном объеме в невырожденном случае

$$n_0 = n_i e^{\beta\varphi_0}; \quad p_0 = p_i e^{-\beta\varphi_0}, \quad (14.73)$$

где $\beta = e/(k_B T)$, φ_0 — расстояние от уровня Ферми до середины запрещенной зоны в квазинейтральном объеме. Величины n и p в ОПЗ будут

$$\begin{aligned} n &= n_i e^{\beta\varphi} = n_i e^{\beta(\psi+\varphi_0)} = n_0 e^{\beta\psi}; \\ p &= p_i e^{-\beta\varphi} = p_i e^{-\beta(\psi+\varphi_0)} = p_0 e^{-\beta\psi}. \end{aligned} \quad (14.74)$$

Величины концентраций электронов n_s и дырок p_s на поверхности носят название *поверхностной концентрации* и имеют значения

$$n_s = n_0 e^{\beta\psi_s}; \quad p_s = p_0 e^{-\beta\psi_s}. \quad (14.75)$$

В зависимости от направления и величины внешнего электрического поля, типа полупроводниковой подложки различают 4 различных состояния поверхности полупроводника: обогащение, обеднение, слабая инверсия и сильная инверсия. Все эти ситуации отражены на рис. 14.22 для полупроводника n -типа [53].

Обогащение — состояние поверхности полупроводника, когда поверхностная концентрация неосновных носителей больше, чем концентрация основных носителей в нейтральном объеме (рис. 14.22, а).

Таблица 14.1

<i>n</i> -тип	$n_s > n_0$	зоны изогнуты вниз	$\psi_s > 0$
<i>p</i> -тип	$p_s > p_0$	зоны изогнуты вверх	$\psi_s < 0$

Обеднение — состояние поверхности полупроводника, когда поверхностная концентрация неосновных носителей меньше, чем концентрация основных носителей в квазинейтральном объеме, но больше, чем поверхностная концентрация неосновных носителей (рис. 14.22, б).

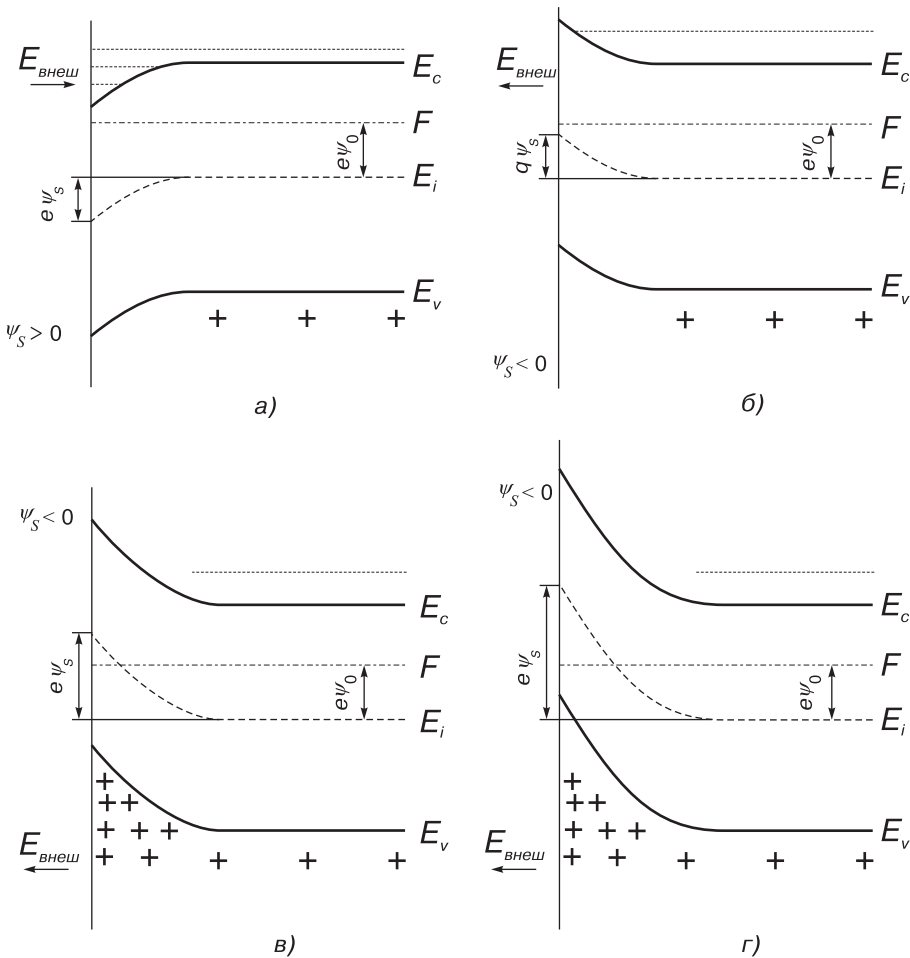


Рис. 14.22. Зонная диаграмма приповерхностной области полупроводника *n*-типа при различных состояниях поверхности: а) — обогащение; б) — обеднение; в) — слабая инверсия; г) — сильная инверсия

Таблица 14.2

<i>n</i> -тип	$p_s < n_s < n_0$	зоны изогнуты вверх	$\psi_s < 0$	$0 < \psi_s < \varphi_0$
<i>p</i> -тип	$n_s < p_s < p_0$	зоны изогнуты вниз	$\psi_s > 0$	$0 < \psi_s < \varphi_0$

Переход от состояния обогащения к состоянию обеднения происходит при значении поверхностного потенциала $\psi_s = 0$, получившем название *потенциала «плоских» зон*. При этом концентрации основных и неосновных носителей на поверхности и в объеме совпадают.

Слабая инверсия — состояние поверхности полупроводника, когда поверхностная концентрация неосновных носителей больше, чем поверхностная концентрация основных, но меньше, чем концентрация основных носителей в квазинейтральном объеме (рис. 14.22, в).

Таблица 14.3

<i>n</i> -тип	$n_s < p_s < n_0$	зоны изогнуты вверх	$\psi_s < 0$	$\varphi_0 < \psi_s < 2\varphi_0$
<i>p</i> -тип	$p_s < n_s < p_0$	зоны изогнуты вниз	$\psi_s > 0$	$\varphi_0 < \psi_s < 2\varphi_0$

Переход от области обеднения к области слабой инверсии происходит при значении поверхностного потенциала $|\psi_s| = \varphi_0$, соответствующем состоянию поверхности с собственной проводимостью:

$$n_s = p_s = n_i. \quad (14.76)$$

Сильная инверсия — состояние поверхности полупроводника, когда поверхностная концентрация неосновных носителей больше, чем концентрация основных носителей в квазинейтральном объеме (рис. 14.22, г).

Таблица 14.4

<i>n</i> -тип	$p_s > n_0$	зоны изогнуты вверх	$\psi_s < 0$	$ \psi_s > 2\varphi_0$
<i>p</i> -тип	$n_s > p_0$	зоны изогнуты вниз	$\psi_s > 0$	$\psi_s > 2\varphi_0$

Переход от области слабой инверсии к области сильной инверсии происходит при значении поверхностного потенциала $\psi_s = 2\varphi_0$, получившем название *«порогового» потенциала*. При этом концентрация неосновных носителей на поверхности равна концентрации основных носителей в объеме полупроводника.

Та область в ОПЗ, где суммарная концентрация свободных носителей электронов и дырок меньше, чем концентрация ионизованной примеси, называется *областью обеднения*. Область в ОПЗ, где концентрация свободных неосновных носителей больше, чем основных, получила название *инверсионного канала*.

14.3.3. Заряд в области пространственного заряда

Одной из основных задач при анализе области пространственного заряда полупроводника является нахождение связи между электростатическим потенциалом $\psi(x)$, с одной стороны, и величинами заряда в области пространственного заряда Q_s , избытка электронов и дырок $\Gamma_{p,n}$, емкости ОПЗ C_s — с другой. Нахождение этой связи основано на решении уравнения Пуассона для ОПЗ.

14.3.3.1. Уравнение Пуассона для ОПЗ

Запишем уравнение Пуассона для полупроводника p -типа:

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_s}. \quad (14.77)$$

Величина $\rho(x)$ в общем случае, когда отсутствует ограничение на малость возмущения, будет

$$\rho(x) = e(N_D^+ - N_A^- + p - n). \quad (14.78)$$

Поскольку, согласно теореме Гаусса, величина электрического поля на поверхности E_s связана определенным образом с плотностью пространственного заряда на единицу площади Q_{sc} , имеем:

$$Q_{sc} = \varepsilon_s\varepsilon_0 E_s = \pm \frac{\sqrt{2}\varepsilon_s\varepsilon_0 k_B T}{eL_D} F(\psi_s, \varphi_0). \quad (14.79)$$

14.3.3.2. Выражение для заряда в ОПЗ

Выражение (14.79) для заряда в ОПЗ справедливо для любых значений поверхностного потенциала. Однако использование его для конкретных случаев довольно затруднено в силу громоздкости функции $F(\psi, \varphi_0)$. Получим выражение для заряда Q_{sc} , упростив соотношение (14.79) для различных областей [13, 53].

Область обогащения ($\psi_s < 0$). Для полупроводника p -типа заряд в ОПЗ Q_{sc} обусловлен зарядом свободных дырок Q_p , как только $|\psi_s| > \frac{k_B T}{e}$; $|\beta\psi_s| > 1$:

$$Q_{sc} = Q_p = \frac{\sqrt{2}\varepsilon_s\varepsilon_0 k_B T}{eL_D} e^{-\frac{\beta\psi_s}{2}}. \quad (14.80)$$

Область обеднения ($\varphi_0 > \psi_s > 0$). Заряд в ОПЗ Q_{sc} обусловлен только зарядом ионизованных акцепторов Q_B . Из (14.79) следует, что

$$Q_{sc} = Q_B = \sqrt{2\varepsilon_s\varepsilon_0 e N_A \left(\psi - \frac{k_B T}{e} \right)} = \frac{\sqrt{2}\varepsilon_s\varepsilon_0 k_B T}{eL_D} (\beta\psi_s - 1)^{1/2}. \quad (14.81)$$

Ширина обедненной области

$$W = \frac{Q_B}{eN_A} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_0}{eN_A} \left(\psi_s - \frac{k_B T}{e} \right)}. \quad (14.82)$$

Область слабой инверсии ($2\varphi_0 > \psi_s > \varphi_0$). Заряд в ОПЗ Q_{sc} так же, как и в случае обеднения, обусловлен только зарядом ионизованных акцепторов Q_B , поскольку заряд свободных электронов $Q_n \ll Q_B$:

$$Q_{sc} = Q_B = \sqrt{2\varepsilon_s\varepsilon_0 e N_A \left(\psi_s - \frac{k_B T}{e} \right)} = \frac{\sqrt{2}\varepsilon_s\varepsilon_0 k_B T}{eL_D} (\beta\psi_s - 1)^{1/2}. \quad (14.83)$$

Область сильной инверсии ($\psi_s > 2\varphi_0$). Заряд в ОПЗ Q_{sc} обусловлен в основном зарядом свободных электронов вблизи поверхности в инверсионном канале Q_n , хотя в начале области сильной инверсии еще существен вклад заряда ионизованных акцепторов:

$$Q_{sc} = Q_W + Q_B \approx Q_n = \frac{\varepsilon_s\varepsilon_0 k_B T}{\sqrt{2}eL_D} e^{\frac{\beta(\psi_s - 2\varphi_0)}{2}}. \quad (14.84)$$

Величина заряда ионизованных акцепторов Q_B в ОПЗ и ширина слоя обеднения W не зависят от поверхностного потенциала ψ_s и равны:

$$Q_B = \sqrt{2e\epsilon_s\epsilon_0 N_A (2\varphi_0 - \frac{k_B T}{e})}; \quad W = \sqrt{\frac{2e\epsilon_s\epsilon_0}{e N_A} (2\varphi_0 - \frac{k_B T}{e})}. \quad (14.85)$$

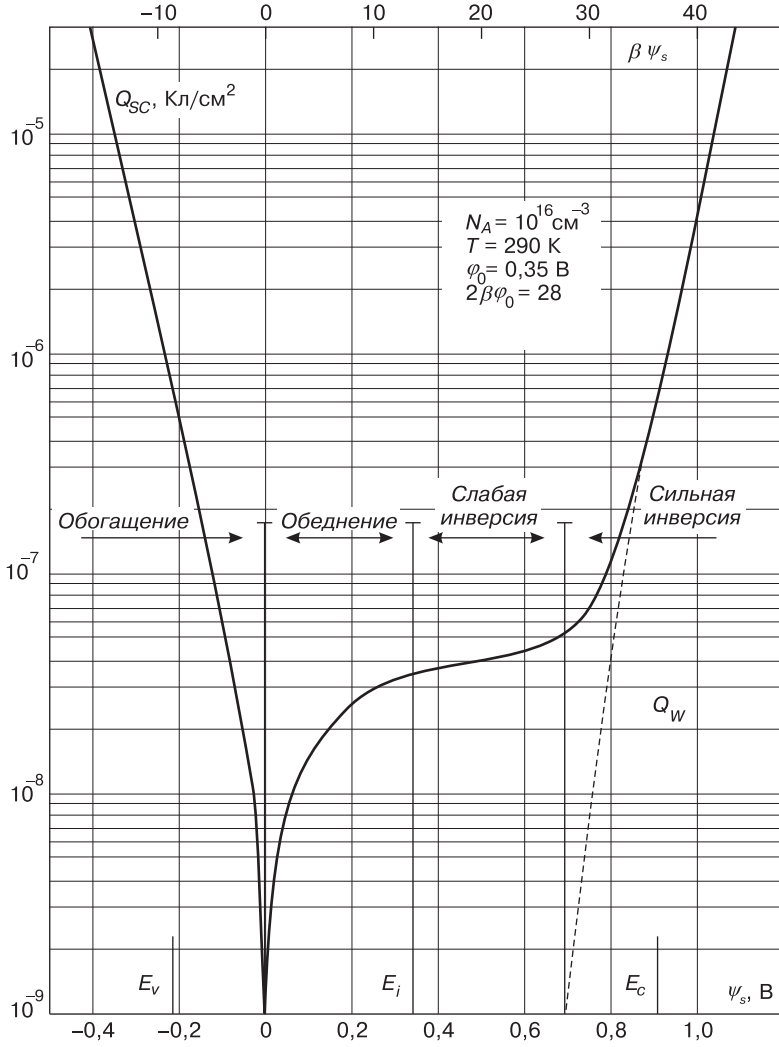


Рис. 14.23. Зависимость заряда в ОПЗ от поверхностного потенциала ψ_s , рассчитанная для кремния p -типа

Отметим, что, как следует из рис. 14.22 и выражений ((14.81)–(14.85)), область обогащения по многим параметрам подобна области сильной инверсии, а область обеднения — области слабой инверсии. На рис. 14.23 приведено значение заряда в ОПЗ Q_{sc} как функции поверхностного потенциала ψ_s , рассчитанное для конкретного случая.

14.3.4. Типы и устройство полевых транзисторов

Полевые, или униполярные, транзисторы в качестве основного физического принципа используют эффект поля. В отличие от биполярных транзисторов, у которых оба типа носителей — как основные, так и неосновные, являются ответственными за транзисторный эффект в полевых транзисторах для реализации транзисторного эффекта используется только один тип носителей. По этой причине полевые транзисторы называют униполярными. В зависимости от условий реализации эффекта поля полевые транзисторы делятся на два класса: полевые транзисторы с изолированным затвором и полевые транзисторы с затвором в виде p - n -перехода.

К полевым транзисторам с изолированным затвором относятся МДП-транзисторы, МНОП-элементы памяти, МДП-транзисторы с плавающим затвором, приборы с зарядовой связью (ПЗС-структуры), МДП-фотоприемники. К полевым транзисторам с затвором в виде p - n -перехода относятся транзисторы с затвором в виде барьера Шоттки, с затвором в виде обычного p - n -перехода и с затвором в виде гетероперехода. Отметим, что в качестве дискретных элементов разработаны и имеют применение МДП-транзисторы и транзисторы с затвором в виде обычного p - n -перехода. Остальные типы полевых транзисторов применяются только в интегральном исполнении как фрагменты интегральных схем [37, 14].

Рассмотрим на примере МДП-транзистора основные элементы структуры полевых транзисторов. На рис. 14.24 приведена топология МДП-транзистора [42].

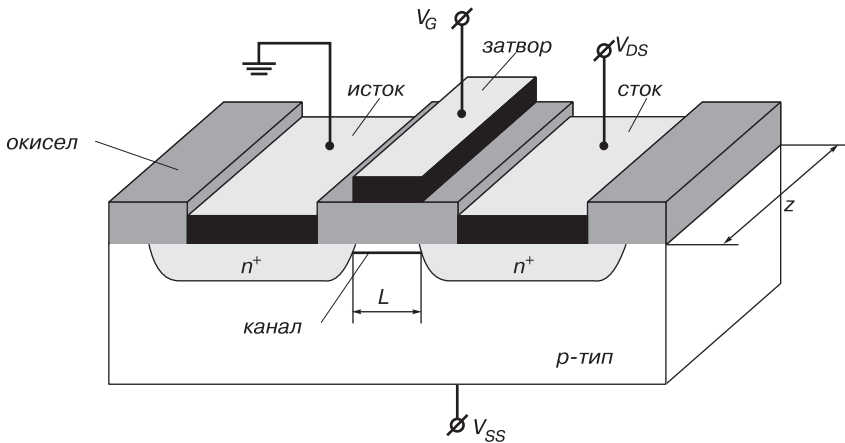


Рис. 14.24. Топология и основные элементы МДП-транзистора

Термин «МДП-транзистор» используется для обозначения полевых транзисторов, в которых управляющий электрод — *затвор* — отделен от активной области полевого транзистора диэлектрической прослойкой — изолятором. Основным элементом для этих транзисторов является структура металл-диэлектрик-полупроводник. По этой причине в названии транзистора используется аббревиатура МДП. Монокристаллический полупроводник n - или p -типа, на котором

изготавливается МДП-транзистор, получил название *подложки*. Две сильнолегированные области противоположного с подложкой типа проводимости получили название *исток* и *сток*. Область полупроводниковой подложки, находящаяся под затвором между истоком и стоком, называется *каналом*. Диэлектрический слой, находящийся между затвором и каналом, получил название *подзатворного диэлектрика*. В качестве полупроводниковой подложки в большинстве МДП-транзисторов используется кремний, а в качестве подзатворного диэлектрика — двуокись кремния. По этой причине как синоним для МДП-транзисторов используется термин «МОП-транзистор». Канал в МДП-транзисторах может быть как *индуцированным*, так и *встроенным*.

14.3.5. Принцип работы МДП-транзистора

Физической основой работы полевого транзистора со структурой металл–диэлектрик–полупроводник является эффект поля. Напомним, что эффект поля состоит в том, что под действием внешнего электрического поля изменяется концентрация свободных носителей заряда в приповерхностной области полупроводника. В полевых приборах со структурой МДП внешнее поле обусловлено напряжением, приложенным на металлический электрод–затвор. В зависимости от знака и величины приложенного напряжения могут быть четыре состояния области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника — обогащение, обеднение, слабая и сильная инверсии. Полевые транзисторы в активном режиме могут работать только в области слабой или сильной инверсии, т. е. в том случае, когда инверсионный канал между истоком и стоком отделен от квазинейтрального объема подложки областью обеднения.

Полевой транзистор относится к типу приборов, управляемых напряжением. Обычно электрод истока является общим, и относительно него определяются величина и знак прикладываемого напряжения и протекающего тока. Напряжение на затворе МДП-транзистора обозначается значком V_G , на стоке транзистора — V_{DS} , на подложке — V_{SS} . Ток, протекающий между истоком и стоком, обозначается I_{DS} , ток в цепи «затвор–канал» — I_G . Для полевых транзисторов с изолированным затвором ток затвора пренебрежимо мал, порядка пикоампер. По этой причине мощность, расходуемая на реализацию транзисторного эффекта в первичной цепи, практически нулевая. На рис. 14.25 показана схема МДП-транзистора с индуцированным *p*-каналом в равновесных условиях ($V_{DS} = 0$) при нулевом напряжении на затворе и при напряжении на затворе выше порогового напряжения [101].

В области инверсии концентрация неосновных носителей заряда в инверсионном канале выше, чем концентрация основных носителей в объеме полупроводника. Напряжение на затворе V_G , при котором происходит формирование инверсионного канала, называется *пороговым напряжением* и обозначается V_T . Изменяя величину напряжения на затворе V_G в области выше порогового напряжения, можно менять концентрацию свободных носителей в инверсионном канале и тем самым модулировать сопротивление канала R_i . Источник напряжения в стоковой цепи V_{DS} вызовет изменяющийся в соответствии с изменением сопротивления канала R_i ток стока I_{DS} , и тем самым будет реализован транзисторный эффект. Напомним, что транзисторный эффект заключается в изменении тока

или напряжения во вторичной цепи, вызванном изменениями тока или напряжения в первичной цепи. Отметим, что ток в цепи «исток–канал–сток» I_{DS} обусловлен только одним типом носителей, т. е., действительно, МДП-транзистор является униполярным прибором. Поскольку области истока и стока сильно легированы, то они не оказывают влияния на ток канала, а только обеспечивают контакт к области канала.

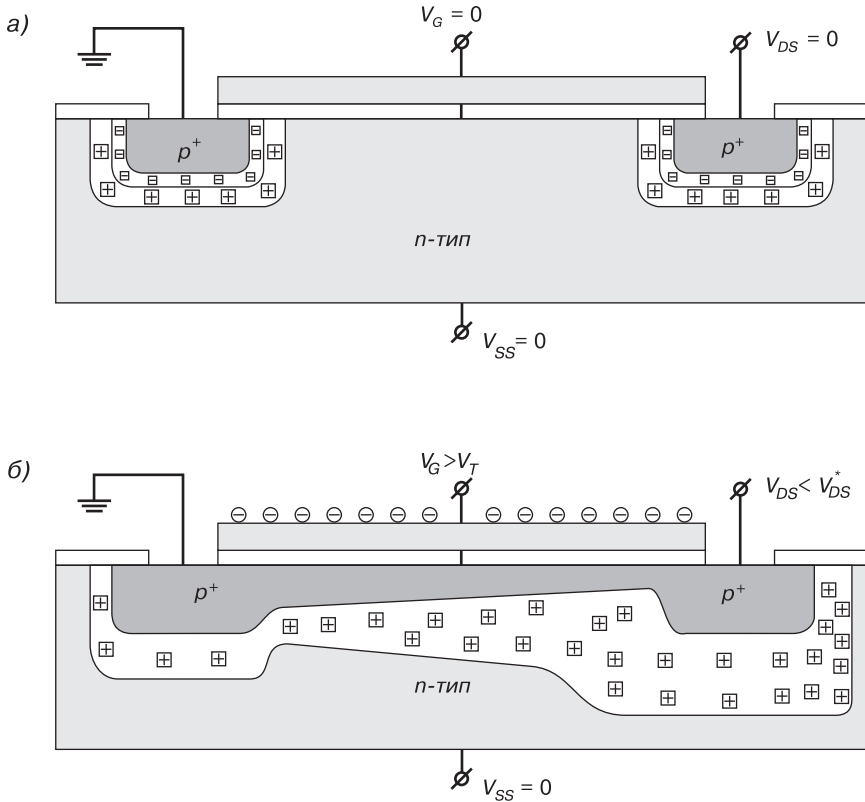


Рис. 14.25. МДП-транзистор с индуцированным каналом в равновесных условиях: а) — напряжение на затворе отсутствует: $V_G = 0$; б) — напряжение на затворе больше порогового напряжения: $V_G > V_T$ ($V_G < 0$)

Таким образом, МДП-транзистор является сопротивлением, регулируемым внешним напряжением. К нему даже в большей степени, чем к биполярным приборам, подходит историческое название «транзистор», т. к. слово «transistor» образовано от двух английских слов — «transfer» и «resistor», что переводится как «преобразующий сопротивление».

14.3.6. Дискретные МДП-фотоприемники

Рассмотрим работу фотоприемника на основе МДП-структуры МДП ФПУ в режиме прибора с зарядовой инжекцией. На рис. 14.26 показана зонная диаграмма, иллюстрирующая его работу. После подачи импульса напряжения $V_G < 0$ за

момент времени, равный максвелловскому времени релаксации τ_M , реализуется состояние неравновесного обеднения (рис. 14.26, б). Состояние неравновесного обеднения хранится время t , равное времени релаксации неравновесной емкости τ_p . Если за это время в неравновесную ОПЗ попадет квант света в полосе собственного поглощения $h\nu > E_g$, то в ОПЗ произойдет генерация электронно-дырочных пар. Неосновные фотогенерированные носители будут заполнять неравновесную яму у поверхности (рис. 14.26, в). Поскольку наблюдается изменение заряда $\partial Q_p / \partial t$ в инверсионном слое, то через диэлектрик потечет довольно большой ток смещения $J_{см}$, который будет зарегистрирован во внешней цепи. Возможен и другой принцип регистрации фотонов — считывание информационного заряда, как в приборах с зарядовой связью [22, 53].

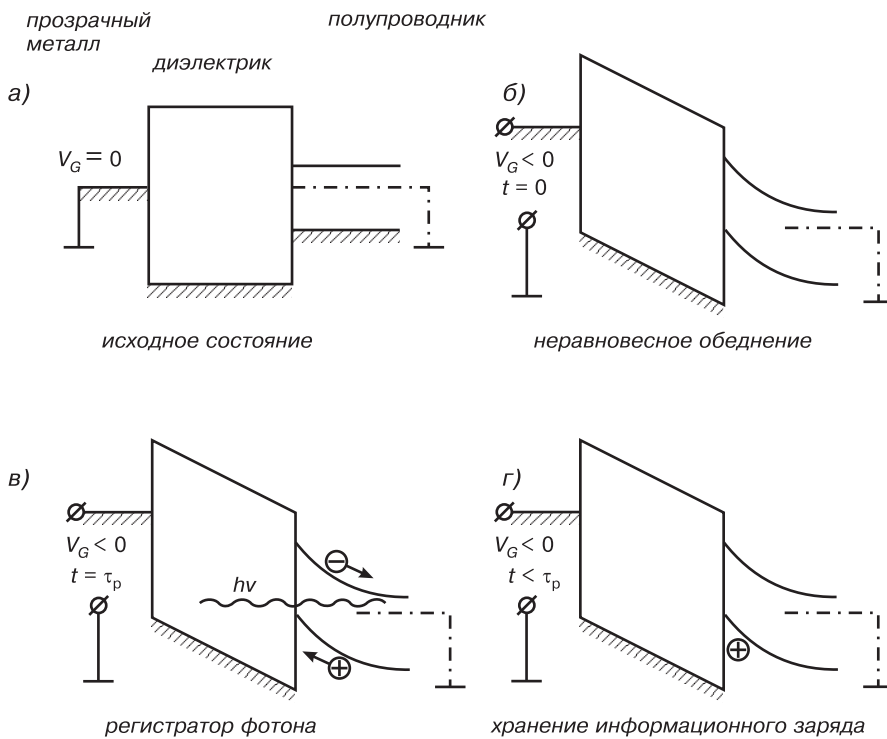


Рис. 14.26. Зонная диаграмма, иллюстрирующая работу МДП-структуры в качестве фотоприемного устройства

Через время t , равное времени релаксации неравновесной емкости τ_p , вследствие термогенерации «яма» для неосновных носителей заполнится. МДП-структура придет в равновесное состояние и утратит способность регистрировать кванты света. Поэтому необходимо привести МДП-структуру сначала в исходное состояние, а затем снова в состояние неравновесного обеднения. Следовательно, МДП ФПУ будет находиться в рабочем состоянии, если тактовая частота импульсов напряжения V_G будет больше, чем обратное время релаксации неравновесной емкости МДП-структуры.

14.3.7. Матрицы фотоприемников с зарядовой связью (ФПЗС)

Новым типом полевых полупроводниковых приборов, работающих в динамическом режиме, являются приборы с зарядовой связью (ПЗС). На рис. 14.27 приведена схема, поясняющая устройство и основные физические принципы работы ПЗС. Приборы с зарядовой связью представляют собой линейку или матрицу последовательно расположенных МДП-структур. Величина зазора между соседними МДП-структурами невелика и составляет 1–2 мкм. ПЗС-элементы служат для преобразования оптического излучения в электрические сигналы и передачи информации от одного элемента электронной схемы к другому. На рис. 14.27 показан принцип работы трехтактного прибора с зарядовой связью [42, 53].

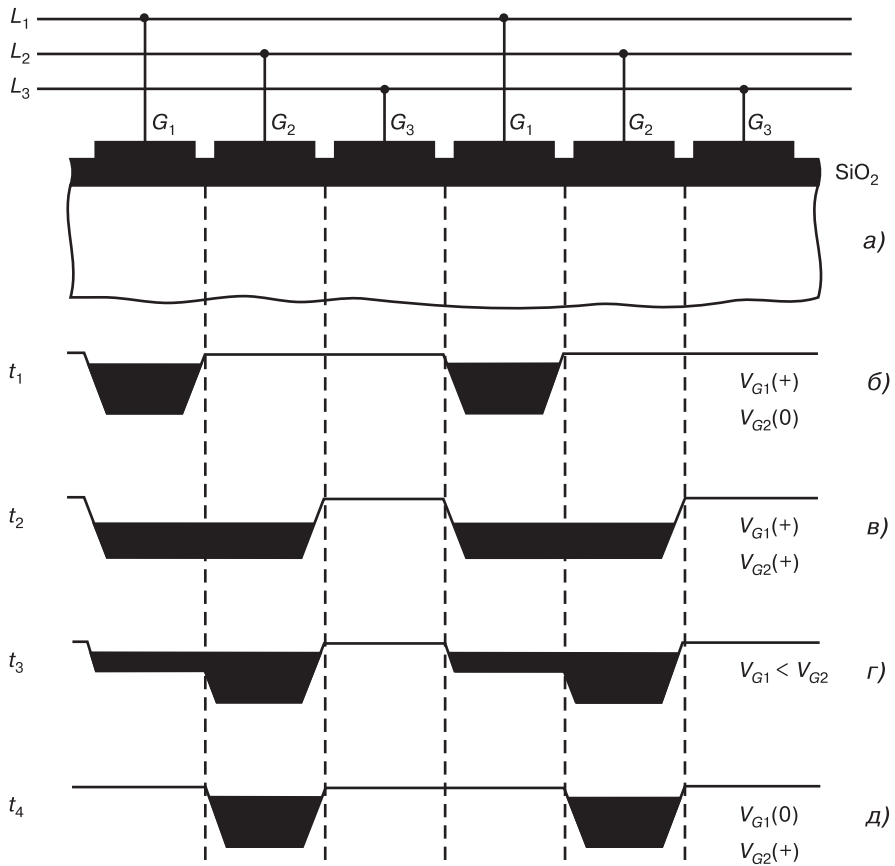


Рис. 14.27. Устройство и принцип работы приборов с зарядовой связью

Рассмотрим принцип работы ПЗС. При подаче обедняющего импульса на напряжения V_{G1} на затвор 1-го элемента в ОПЗ полупроводника образуется неравновесный слой обеднения. Для электронов в полупроводнике p -типа это соответствует формированию под затвором 1-го элемента потенциальной ямы.

Известно, что неравновесное состояние сохраняется в период времени t порядка времени генерационно-рекомбинационных процессов $\tau_{ген}$. Поэтому все остальные процессы в ПЗС-элементах должны проходить за время меньше $\tau_{ген}$.

Пусть в момент времени $t_1 \gg \tau_{ген}$ в ОПЗ под затвор 1-го элемента инжектирован каким-либо образом информационный заряд электронов (рис. 14.27, б). Теперь в момент времени $t_2 > t_1$, но $t_2 \ll \tau_{ген}$ на затвор 2-го ПЗС-элемента подадим такое же напряжение, как и напряжение на первом электроде (рис. 14.27, в). В этом случае информационный заряд перераспределится между двумя этими электродами. Затем напряжение на втором электроде увеличим, а на первом уменьшим, $V_{G2} > V_{G1}$, что способствует формированию более глубокой потенциальной ямы для электронов под затвором 2-го элемента. Вследствие диффузии и дрейфа возникнет поток электронов из ОПЗ под 1-м элементом в ОПЗ под вторым элементом, как показано на рис. 14.27, в. Когда весь информационный заряд перетечет в ОПЗ 2-го ПЗС-элемента, напряжение на затворе V_{G1} снимается, а на затворе V_{G2} уменьшается до значения, равного V_{G1} (см. рис. 14.27, д). Произошла передача информационного заряда. Затем цикл повторяется, и заряд передается дальше в ОПЗ 3-го ПЗС-элемента.

Для того чтобы приборы с зарядовой связью эффективно функционировали, необходимо, чтобы время передачи $t_{пер}$ от одного элемента к другому было много меньше времени генерационно-рекомбинационных процессов ($t_{пер} \ll \tau_{ген}$). Не должно быть потерь информационного заряда в ОПЗ вследствие захвата на поверхностные состояния, в связи с чем требуются МДП-структуры с низкой плотностью поверхностных состояний ($N_{ss} \approx 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$) [58, 88].

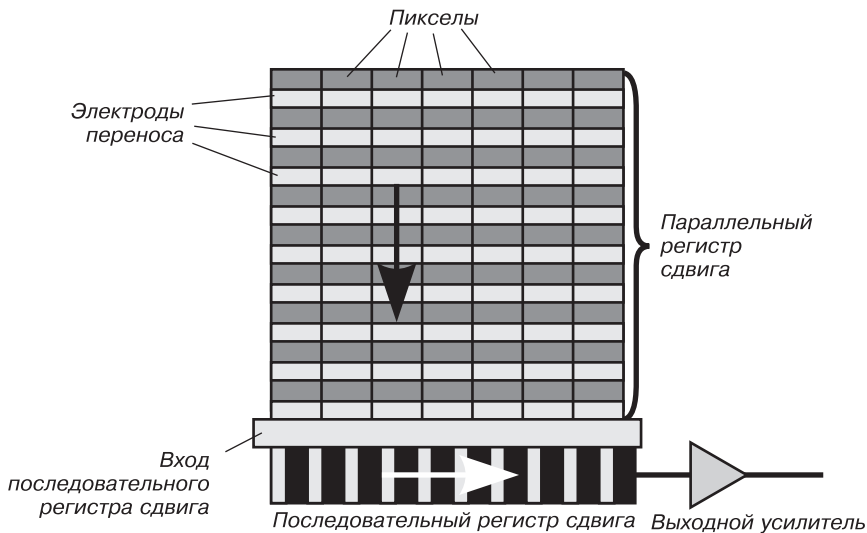


Рис. 14.28. ПЗС-матрица с регистрами сдвига, обеспечивающими считывание информационного заряда с индивидуальных элементов — пикселей

Приборы с зарядовой связью реализуются в виде матриц размерностью, кратной 2^n . Типичный размер для матрицы емкостью 5 мегапикселей составляет 2048×2048 элементов. На рис. 14.28 приведена схема ПЗС-матрицы с регистрами

сдвига, обеспечивающими считывание информационного заряда с индивидуальных элементов — пикселей.

Основное применение матрицы элементов с зарядовой связью нашли в цифровых видеокамерах и фотоаппаратах. На рис. 14.29 показаны цифровая видеокамера и фотоаппарат, использующие ПЗС-матрицы в качестве входного регистрирующего устройства.



Рис. 14.29. Цифровая видеокамера и фотоаппарат, использующие ПЗС-матрицы в качестве входного регистрирующего устройства

Удешевление телевизионных камер на основе ПЗС, уменьшение их габаритов и веса, низкое энергопотребление, простота и надежность в эксплуатации позволили применять их не только в профессиональных студиях, в научных исследованиях, в дорогостоящих системах военного назначения. В настоящее время телекамеры на основе ПЗС-матриц можно встретить в самых разных областях производства, сфере услуг, сервиса, в системах охраны. Появление миниатюрных телекамер с применением ПЗС-матриц с размерами пикселя в несколько микрон способствует использованию ПЗС-телекамеры в микрохирургии, микробиологии, микровидеооптике; серийное производство ПЗС-матриц осуществляется компаниями Texas Instruments, Ford Aerospace, Sony, Panasonic, Samsung, Hitachi, Kodak.

Среди российских производителей — научно-производственное предприятие «Электрон–Оptronик» и НПП «Силар» из Санкт-Петербурга (единственный в России производитель ПЗС-матриц, применяемых в научных и коммерческих целях). В качестве примера российской продукции приведем специализированную ПЗС-матрицу марки ISD-077, в которой число элементов составляет 1040 при размере ячейки 16×16 мкм с общей площадью фоточувствительной поверхности $16,6 \text{ мм}^2$, частотой считывания 10 МГц и эффективностью переноса заряда 0,99999. На ее базе разработана малокадровая цифровая 14-разрядная ПЗС-камера S2C/077, укомплектованная охлаждаемым ПЗС типа ISD-077APF с волоконно-оптическим входным окном. ПЗС-камера предназначена для регистрации изображений в ультрафиолетовом и видимом спектральных диапазонах при низких уровнях освещенности в астрономии, медицине, биологии, при проведении научного эксперимента.

Задачи

- 14.1. Рассчитать дебаевскую длину экранирования в кремнии с удельным сопротивлением $\rho = 15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и сравнить ее величину с глубиной проникновения электрического поля, $T = 300 \text{ К}$.
- 14.2. Рассчитать и сравнить дебаевские длины экранирования L_D в собственных полупроводниках — кремнии Si, германии Ge, арсениде галлия GaAs, антимониде индия InSb при комнатной температуре.
- 14.3. Рассчитать объемную концентрацию электронов и дырок на поверхности n_s, p_s для n -Si с $\rho = 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при значениях поверхностного потенциала $\psi_s = 0, 3 \text{ В}$; $-0,2 \text{ В}$, $-0,5 \text{ В}$, $-0,9 \text{ В}$. Определить состояние поверхности.
- 14.4. Найти величину заряда Q_{sc} и емкости C_{sc} ОПЗ кремния марки КДБ-10 при значениях поверхностного потенциала ψ_s , равных $\psi_s = 0$; φ_0 , $2\varphi_0$.

ГЛАВА 15

АМОРФНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СТРУКТУРА, ДЕФЕКТЫ, СВОЙСТВА

В последнее время интерес к структурно неупорядоченным материалам резко возрос. В первую очередь это обусловлено специфичностью их физических свойств, в частности радиационной стойкостью, нечувствительностью к примесям явлений переключения, электрической и оптической памяти. Отсюда вытекают перспективность использования их в различных отраслях приборостроения при создании надежных устройств для работы в условиях повышенной радиоактивности. Кроме того, возможно создание на их основе электронных схем с принципиально иными свойствами, чем на основе традиционных материалов электронной техники. Основная проблема широкого внедрения некристаллических веществ в практику — разработка методов создания систем с заранее заданными свойствами. Для ее успешного решения необходимо установление характера связи электрофизических параметров аморфных материалов с их структурой. Одним из методов определения ближнего порядка и его действительной протяженности в некристаллических веществах является рентгенография [104].

15.1. Характеристики структуры аморфных материалов

Аморфным называют материал, в котором отсутствует трансляционная симметрия в расположении составляющих его частиц: атомов, ионов, молекул. Однако это не означает, что в неупорядоченных веществах имеет место полный, абсолютный беспорядок. Даже в газах, наиболее беспорядочных из всех имеющихся объектов, существует некий порядок, поскольку ни одна из составляющих их частиц не может приблизиться к другой на расстояние, меньшее суммы их радиусов: тот факт, что одна частица занимает определенную область пространства, обуславливает запрещенность этого участка для другой.

Таким образом, ни одно скопление частиц не может быть полностью беспорядочным, поскольку для любой частицы этого скопления не все положения в пространстве равновероятны.

Конечность размеров частиц, образующих данный некристаллический материал, — причина возникновения простейшего порядка, заключающегося в том, что какие-то расстояния между частицами встречаются чаще, чем другие.

Порядок в расположении частиц, имеющих место в газах, жидкостях и аморфных твердых телах и распространяющийся на расстояния, отвечающие нескольким межатомным (межмолекулярным) расстояниям, называют ближним порядком, или дистанционным ближним порядком. Можно сказать, что в некристаллических материалах отсутствует дальний порядок, но сохраняется в пределах нескольких межчастичных расстояний ближний порядок. Размер области ближнего упорядочения обуславливается характером и величиной сил межатомного взаимодействия. В многокомпонентных некристаллических системах (то есть в системах, состоящих из различных частиц) наряду с дистанционным может иметь место и сортовой (композиционный или химический) ближний порядок, обусловленный стремлением частиц одного сорта окружать себя частицами либо того же, либо иного сорта.

Наиболее сложен ближний порядок в веществах, в которых каждая частица представляет собой молекулу. Здесь различают два типа порядка: внутри- и межмолекулярный. Первый обусловлен характером расположения атомов внутри молекулы, второй — порядком в расположении самих молекул.

Ближний порядок в некристаллических материалах характеризуют *функцией радиального распределения* $W(r)$, каждая точка которой представляет собой плотность вероятности существования в системе пары частиц, находящихся на расстоянии r друг от друга. Рассмотрим физический смысл функции $W(r)$.

Пусть система, состоящая из N частиц, занимает объем V , а малые элементы объема dV_1 и dV_2 зафиксированы с помощью радиус-векторов (рис. 15.1), проведенных из начала координат. Если частицы расположены хаотически, то вероятность нахождения одной из них в объеме dV_1 , а другой в объеме dV_2 в силу независимости их положений равна

$$dp(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{dV_1}{V} \frac{dV_2}{V}. \quad (15.1)$$

Хаотическое расположение частиц возможно лишь в идеальном газе, когда собственные объемы частиц и силы взаимодействия между ними можно не принимать во внимание. В реальных материалах частицы не могут находиться на произвольном расстоянии друг от друга хотя бы потому, что их упаковка достаточно плотная. Это означает, что нахождение некоторой частицы в какой-либо точке объема V зависит от того, где при этом находится другая частица. Такая вероятностная связь между взаимным расположением частиц называется корреляцией и описывается количественно с помощью функции $W(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, которая в общем случае зависит от шести координат рассматриваемой пары частиц.

Необходимо отметить, что функция $W(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ характеризует расположение частиц в любом веществе: как в кристаллическом, так и в некристаллическом. В случае однородной и изотропной среды, к какой относятся газы, жидкости

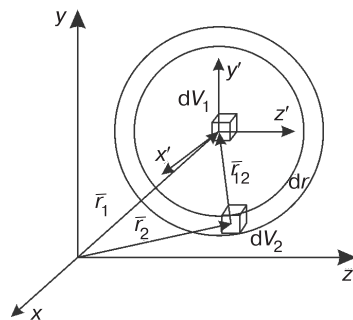


Рис. 15.1. Взаимное расположение частиц в объемах dV_1 и dV_2

и аморфные твердые тела, функция W зависит только от скалярного значения расстояния между частицами

$$W(\vec{r}_{12}) = W(r), \tag{15.2}$$

где $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$.

Выражение (15.1) теперь можно записать как

$$dp(r) = \frac{dV_1 dV_2}{V^2}. \tag{15.3}$$

Радиальная функция распределения $W(r)$ — величина безразмерная, характеризующая вероятность того, что какая-либо частица будет находиться на расстоянии r от другой.

Равенство (15.3) можно представить в ином виде. Для этого перенесем начало координат в центр элементарного объема, в котором находится первая частица. Вероятность нахождения атома в объеме dV_2

$$dp'(\vec{r}_{12}) = \int_V dp'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_V W(\vec{r}_{12}) \frac{dV_1 dV_2}{V^2}. \tag{15.4}$$

Интегрирование по объему означает, что начало координат помещается последовательно в каждую частицу рассматриваемого объема V . Для однородной изотропной среды вероятность $dp'(\vec{r}_{12}) = dp'(r)$ и функция $W(\vec{r}_{12}) = W(r)$, тогда

$$dp'(\vec{r}_{12}) = \int_V W(\vec{r}_{12}) \frac{dV_1 dV_2}{V^2} = W(\vec{r}_{12}) \frac{dV_2}{V} \int_V \frac{dV_1}{V}. \tag{15.5}$$

Если теперь за dV_2 принять объем, заключенный между двумя сферами, имеющими радиусы r и $r + dr$ и центр в начале координат, то

$$dp'(\vec{r}_{12}) = W(r) \frac{4\pi r^2 dr}{V}, \tag{15.6}$$

так как объем dV_2 сферического слоя толщиной dr равен $4\pi r^2 dr$.

Условие нормировки функции $W(r)$ —

$$\frac{1}{V} \int_V 4\pi r^2 W(r) dr = 1. \tag{15.7}$$

Оно означает, что сумма вероятностей обнаружения частицы на каком-либо из всех возможных расстояний от частицы, принятой за начальную, равна 1.

Если в указанном i -м слое находится dN_i частиц, то их число в единице объема этого слоя можно найти по формуле

$$\rho(r_i) = dN_i / (4\pi r_i^2 dr). \tag{15.8}$$

В различных сферических слоях число атомов различно, поэтому ρ_i является функцией от r_i . В аморфных материалах $\rho_i(r_i)$ — непрерывная функция от r и величина $4\pi r_i^2 dr$ определяет число частиц в сферическом слое, заключенном между сферами радиусов r и $+dr$. Функцию $\rho(r)$ называют радиальной функцией распределения атомной плотности (РФР), которая нормируется условием

$$\int_V 4\pi r^2 \rho(r) dr = N - 1 \approx N. \quad (15.9)$$

Объем интегрирования V — сфера радиуса R в неограниченной однородной среде. Объем ее должен быть достаточно велик ($N \gg 1$), а частицы, расположенные вблизи поверхности сферы, имеют то же окружение, что и частицы в центре. Если материал неоднороден, то есть число частиц N флуктуирует около какого-то среднего значения $\langle N \rangle$ при переходе от одной сферы радиуса R к другой (в частности, такие флуктуации имеют место в газах и жидкостях вследствие теплового движения), то формула (15.9) принимает вид

$$\int_V 4\pi r^2 \rho(r) dr = \frac{\langle N^2 \rangle}{\langle N \rangle} - 1. \quad (15.10)$$

Сопоставляя (15.7) и (15.9), находим связь между $W(r)$ и $\rho(r)$:

$$W(r) = \frac{V}{N} \rho(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}, \quad (15.11)$$

где ρ_0 — средняя плотность частиц материала. Величину ρ_0 можно рассчитать, зная плотность ρ и молекулярный вес (М.в.) исследуемого вещества: $\rho_0 = \frac{\rho}{\text{М.в.} \cdot m_c}$, где $m_c = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г — атомная единица массы.

В свою очередь, *РФР электронной плотности* $\rho_e(r)$ связана с $W(r)$ соотношением

$$\rho_e(r) = W(r) \rho_{e0}, \quad (15.12)$$

где ρ_{e0} — средняя электронная плотность вещества, которую можно определить по формуле

$$\rho_{e0} = \frac{\rho \sum_{j=1}^m Z_j}{\text{М.в.} \cdot m_c}, \quad (15.13)$$

где Z_j — атомный номер j -го элемента, m_c — число атомов в частице или в формульной единице соединения.

Функции $W(r)$, $\rho(r)$, $\rho_e(r)$ являются важнейшими и основными характеристиками реальных газов, жидкостей и аморфных тел. Рассмотрим их вид на примере $W(r)$.

Пусть частицы, образующие газ, несжимаемы и имеют шарообразную форму. Радиус частицы равен R_0 . В силу непроницаемости и несжимаемости частиц можно утверждать, что вероятность их сближения на расстояния, меньшие $2R_0$, равна 0. В газах, находящихся при нормальном давлении, за пределами $r = 2R_0$ расположение частиц по отношению к частице, находящейся в начале координат, будет хаотическим, т. е. $W(r) = 1$ (рис. 15.2, а).

Если газ достаточно плотный (при высоких давлениях), функция $W(r)$ имеет максимум при $r \approx 2R_0$. При $r < 2R_0$ функция $W(r)$ достаточно быстро стремится к 0, а при $r > 2R_0$ — к единице (рис. 15.2, б).

В кристаллах функция $W(r)$ не будет зависеть от направления вектора только в том случае, если представить себе, что кристалл вращается вокруг какого-либо фиксированного центра во всех направлениях. (Практически такая ситуация

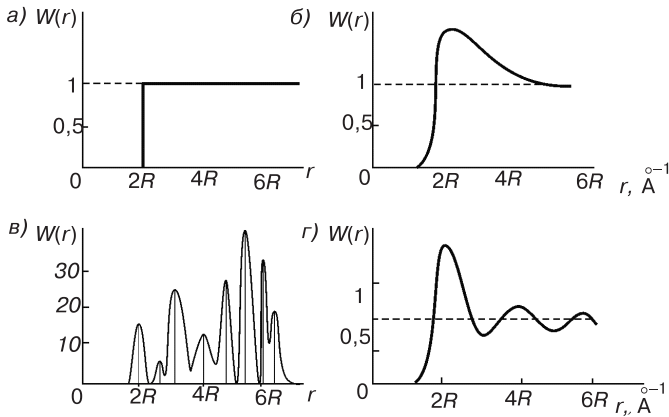


Рис. 15.2. Функция $W(r)$ [113]: а, б) — для газов, в) — для кристаллов; г) — для жидкостей и аморфных тел

имеет место в кристаллических порошках, при прессовке образца из которых не возникает текстура.) Если считать, что кристалл идеальный и теплового движения образующих его частиц нет, то частицы в нем расположены на фиксированных расстояниях от центральной точки и при вращении их центры будут располагаться строго на сферах радиусов r_i , где $i = 1, 2, \dots$. Такие сферы называются координационными, а число частиц на них N_i — *координационным числом*. В описанной выше ситуации между сферами центров частиц не будет, то есть $dp(r \neq r_i) = 0$. Как следствие, $W(r)$ будет дискретна:

$$W(r) = \frac{1}{\rho_0} \sum_i \frac{N_i}{4\pi r_i^2} \delta(r - r_i), \tag{15.14}$$

где $\delta(r - r_i)$ — дельта-функция Дирака:

$$\delta(r - r_i) = \begin{cases} 0, & \text{при } r \neq r_i, \\ \infty, & \text{при } r = r_i; \end{cases} \quad \int \delta(r - r_i) d(r - r_i) = 1.$$

Тепловое движение приводит к размытию координационной сферы в кристалле и образованию сферического слоя, имеющего толщину ΔR . Величина ΔR определяется амплитудой тепловых колебаний. Дельта-функции в этом случае заменяются Гауссовыми пиками, высота которых пропорциональна N_i , обратно пропорциональна r_i^2 и зависит от полуширины кривой Гаусса. Схематически картина распределения $W(r)$ для кристалла показана на рис. 15.2, в.

В аморфных материалах и жидкостях ближний порядок обуславливает существование локальных конфигураций, в которых группы частиц (атомов или молекул) сохраняют более или менее определенный характер связи. Если в такой структуре зафиксировать какую-либо частицу, то вращение вокруг нее приведет к образованию сферических слоев толщины Δr , причем степень заполнения этих слоев частицами и наличие центров частиц между слоями не подчиняется никаким законам, кроме вероятностных (рис. 15.3).

Функция $W(r)$ в этом случае непрерывна и испытывает осцилляции около 1 (рис. 15.2, г; 15.3). Максимумы этих осцилляций соответствуют наиболее вероятным межчастичным расстояниям r_i , а минимумы — расстояниям, на которых

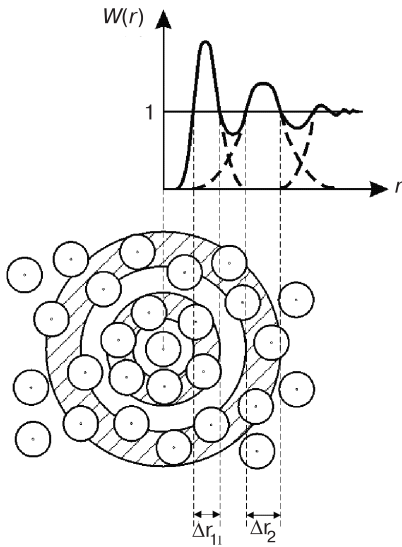


Рис. 15.3. Функция радиального распределения $W(r)$ для структуры, представленной ниже [46]

частицы находятся сравнительно редко. Последовательность максимумов отвечает последовательности расстояний, а их размытия определяются как амплитудами тепловых колебаний, так и разбросом расстояний относительно среднего значения r_i , соответствующего положению максимума. По мере увеличения r расположения атомов относительно фиксированного становятся равновероятными, т. е. $W(r) \rightarrow 1$. Значение r , при котором $W(r)$ становится приблизительно равно единице, определяет размеры области ближнего упорядочения, т. е. величину *дальности корреляции*.

Таким образом, положения пиков на кривой $W(r)$ дают значения радиусов координационных сфер, а их размытие — дисперсию расстояний между частицами. Дальность корреляции определяется расстоянием, дальше которого $W(r)$ практически не отличается от 1. Координационные числа рассчитываются из значений площадей под

максимумами на кривых $\rho(r)$ и $\rho_e(r)$. Вид функции распределения электронной плотности в аморфном и кристаллическом кремнии приведен на рис. 15.4.

Все указанные характеристики дают информацию о структуре аморфного материала. Основными экспериментальными методами получения функций $W(r)$, $\rho(r)$ и $\rho_e(r)$ являются дифракционные методы: рентгено-, электронно- и нейтронография.

15.2. Дефекты в аморфных материалах

Ввести понятие структурного дефекта в некристаллических веществах можно, если отталкиваться от представлений об идеальной аморфной структуре. Для материалов, строение которых можно описать на основе модели неупорядоченной сетки, сделать это довольно легко: в идеальной неупорядоченной сетке, как и в идеальном кристалле, нет оборванных связей, именно поэтому она и называется непрерывной. Впервые модель неупорядоченной сетки из связанных углами тетраэдров SiO_4 (рис. 15.5, *a*) была предложена для описания структуры кварцевого стекла [105, 106]. Тетраэдры стремятся сохранить длины и углы связи, характерные для кристаллических модификаций (рис. 15.5, *b*), а необходимая для образования непрерывной сетки гибкость достигается изменением углов связи между тетраэдрами (рис. 15.5, *в*). Из рис. 15.5, , в видно, что в то время как в кристаллическом кварце тетраэдры образуют правильные шестичленные кольца (рис. 15.5, *в* слева), в аморфном окисле SiO_2 кольца состоят из различного количества тетраэдров (рис. 15.5, *в* справа). В настоящее время модель неупо-

рядоченной сетки широко используется для описания структуры окислов B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , халькогенидных стекол и целого ряда других некристаллических веществ [107], в том числе и таких, у которых минимальной структурной единицей является октаэдр.

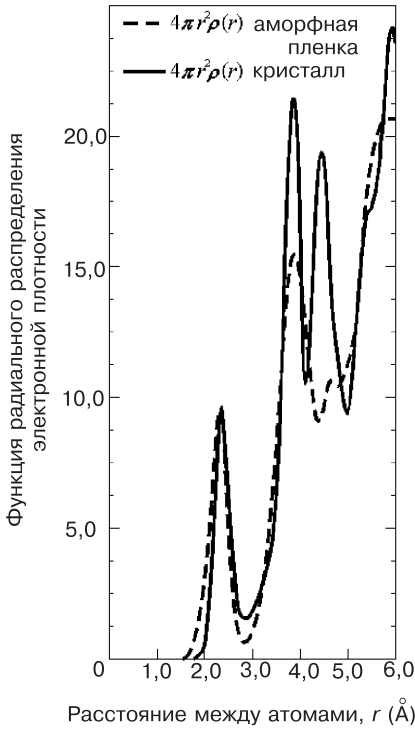


Рис. 15.4. Функция радиального распределения электронной плотности, полученная с помощью дифракции электронов на тонкой кремниевой аморфной пленке (пунктирная линия) и той же пленки после рекристаллизации (сплошная линия) [88]

Несовершенства или дефекты строения некристаллического вещества можно определить как отклонения в структуре реального материала от идеального. Однако, так как в некристаллических объектах отсутствуют ограничения, накладываемые трансляционной симметрией, дефекты в неупорядоченных системах могут оказаться пространственно очень размыты. Тем не менее, как и в кристаллах, собственные дефекты в аморфных материалах с точки зрения их пространственной протяженности подразделяют на точечные, линейные и объемные, а точечные дефекты — на примесные и собственные.

15.2.1. Собственные точечные дефекты в аморфных материалах

Собственные точечные дефекты могут возникать как дефекты роста в процессе формирования пленки или затвердевания вещества при стекловании, как наведенные в процессе различного рода внешних воздействий (радиационных, световых, электрических и т. д.) и, наконец, как термические, возникающие в результате теплового движения частиц. Концентрацию и строение собственных

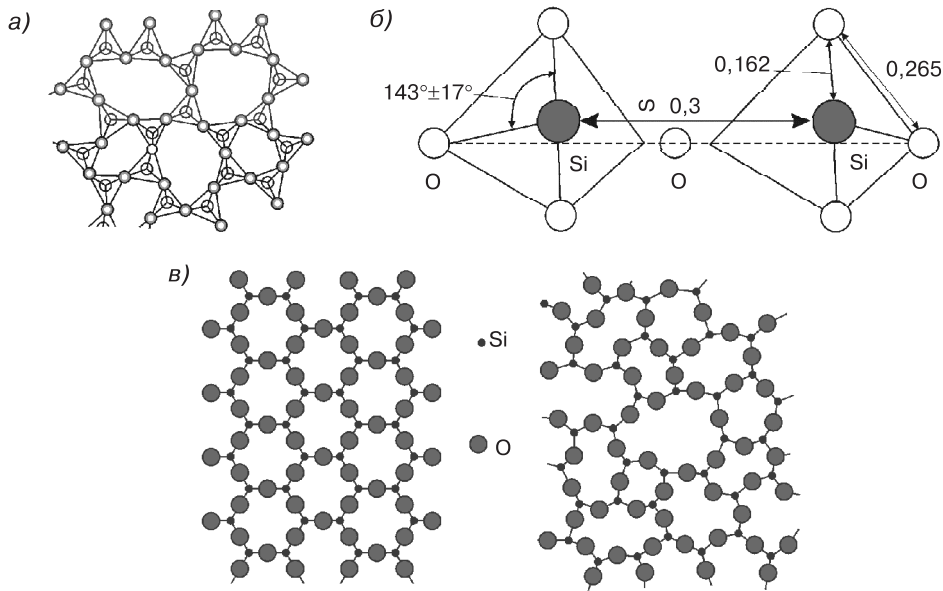


Рис. 15.5. Структура, состоящая из связанных углами тетраэдров SiO₄

дефектов определяют температура материала и предварительная термообработка: отжиг, закалка и т. д.

Для аморфных металлов точечные собственные дефекты классифицируются следующим образом [108]:

1. Области локального возмущения ближнего порядка, имеющие дальнедействующие поля упругих искажений. Эти области играют важную роль: в них может происходить аннигиляция свободного объема при перераспределении вакансий в процессе релаксации.
2. Области локального возмущения ближнего порядка, которые могут приводить к локальному сдвигу и вносить вклад в пластическое течение материала при деформации. При гомогенном течении вязкость определяется концентрацией этих узлов в объеме. Если процесс пластической деформации конфигурационно изотропен, концентрация узлов сдвига в равновесном состоянии постоянна. При перестройке порядка типа сдвига свободный объем локально исчезает, то есть ближний порядок восстанавливается и узел перестает быть дефектным. Однако свободный объем не аннигилирует, он перемещается и комбинируется с другими фрагментами, образуя новые узлы сдвига в иных локальных участках.
3. Области локального возмущения ближнего порядка, в которых наблюдается локальное нарушение его конфигурации, то есть области, где имеет место понижение координации или сверхкоординация. Эти области отвечают за процесс протекания диффузии в материале. При изоконfigurационном процессе диффузии равновесная концентрация областей диффузии устанавливается.

вливается как результат локального исчезновения свободного объема при перестройке областей и их рекомбинации и появления новых областей диффузии.

Точечные дефекты оказывают значительное влияние на электронные свойства аморфных твердых тел. В ионных и полупроводниковых стеклах возрастание длины межатомной связи приводит к тому, что энергия связи уменьшается. Как следствие, возможен разрыв связи, то есть локальное возрастание межатомного расстояния до величины, при которой атомы можно считать не взаимодействующими. В результате появляются несвязанные носители заряда и локальные уровни в запрещенной зоне. Понижение или повышение координации приводит к аналогичным эффектам. Наличие большого числа несвязанных носителей заряда неизбежно вызовет сужение запрещенной зоны.

Важное отличие точечных дефектов в аморфных стеклообразных материалах от точечных дефектов в кристаллах состоит в том, что в аморфных материалах они остаются полностью или частично связанными с сеткой неупорядоченной структуры. Образование же точечного собственного дефекта в кристалле сопровождается удалением атома из регулярного положения либо в нерегулярное (дефект Френкеля), либо на поверхность (дефект Шоттки), при этом разрываются все связи данного атома.

15.2.2. Собственные сеточные дефекты в аморфных материалах

В настоящее время представления о природе, структуре и электронном строении сеточных дефектов развиты в основном для аморфного оксида SiO_2 , поскольку именно для него в первую очередь, была разработана и подтверждена экспериментально модель неупорядоченной сетки.

К собственным сеточным дефектам в аморфном SiO_2 относят следующие нарушения структуры [109]:

1. *Растянутая Si-O-связь*: угол связи между тетраэдрами ϕ изменяется от 154° (среднего значения для идеальной неупорядоченной сетки [108]) до 180° , а центральный атом кислорода смещается из своего исходного положения так, что расстояние — Si-O-Si достигает $= 3,2 \text{ \AA}$ (рис. 15.6). Из эксперимента [108] известно, что наиболее вероятное значение расстояния Si-O в некристаллическом SiO_2 составляет $1,61\text{--}1,62 \text{ \AA}$, а наиболее вероятное расстояние Si-O-Si $= 3,06 \text{ \AA}$. Растяжение Si-O-Si-связи приводит к возникновению небольшого дипольного момента. Средний дипольный момент составляет всего $0,5$ Дебая (или $0,1e \cdot \text{ \AA}$), что соответствует смещению единичного заряда только на $0,1 \text{ \AA}$.
2. *Напряженная Si-O-связь*: напряженные связи (рис. 15.7, а) отличаются от растянутых наличием возмущенных орбиталей.
3. *Оборванные и болтающиеся связи* — это связи, у которых орбитали соседних атомов не перекрываются (рис. 15.7, б, в) из-за возникновения смещения атомов кислорода и кремния. Э такого, что длина связи Si-O-Si становится больше $3,2 \text{ \AA}$, то есть связь между соседними тетраэдрами разрушается. При этом на свободную кремниевую связь может захватываться

Рис. 15.6. Образование растянутой Si-O-связи

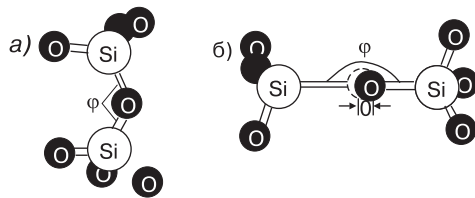
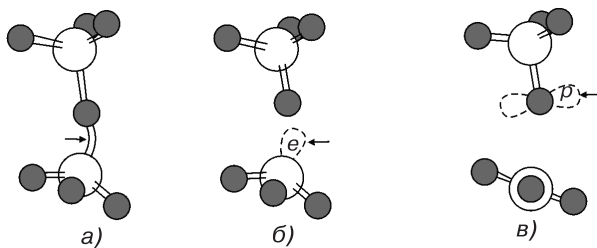


Рис. 15.7. Напряженные и оборванные Si-O-Si-связи в аморфном SiO₂: а) — напряженная Si-O-Si-связь, стрелкой указана возмущенная орбиталь; б) — оборванная Si-O-Si-связь с захваченным электроном (e); в) — оборванная Si-O-Si-связь с захваченной дыркой (p)



электрон (рис. 15.7, б), а на кислородную — дырка (рис. 15.7, в). Термин «болтающаяся» (Si⁺ или O⁻) связь означает единичную оборванную связь на поверхности окисла.

Все указанные дефекты влияют на физические свойства и на зонную структуру аморфных твердых тел, вводя дополнительные уровни в запрещенную зону. Установлено [109], что наличие напряженных связей приводит к смещению края поглощения ультрафиолета к более низким значениям энергии. Это коррелирует со смещением потолка валентной зоны E_V в аморфном SiO₂ по сравнению с кристаллическим на 0,4 эВ. Край валентной зоны размывается (рис. 15.8), так как искаженные связи вводят непрерывные уровни вблизи E_V , что четко фиксируется при аморфизации кристаллического SiO₂. Косвенным подтверждением распределения связей по величине в аморфном окисле является тот факт, что тогда как плавление кристаллического кварца происходит при строго определенной температуре, т. е. энергия большинства связей одинакова, аморфное стекло SiO₂ при нагревании до высоких температур размягчается постепенно.

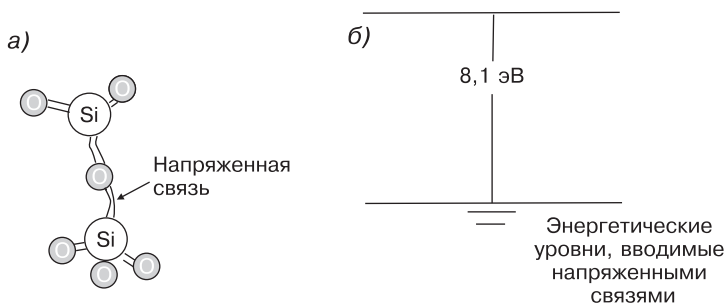


Рис. 15.8. Иллюстрация вводимых напряженной связью энергетических уровней: а) — напряженная связь; б) — вводимые ею энергетические уровни

Напряженные связи могут легко оборваться, приводя, как и в кристаллическом кварце, к образованию электронно-дырочных пар. В результате возникают две ситуации:

- 1) электрон устремляется к зоне проводимости, а дырка — к валентной зоне;
- 2) электрон остается захваченным в экситонное состояние вблизи дна зоны проводимости и становится немобильным, а дырка захватывается на оборванную связь, причем между собой их связывает кулоновское поле. В последнем случае в запрещенной зоне возникает дополнительный (экситонный) уровень вблизи дна зоны проводимости E_C (рис. 15.9).

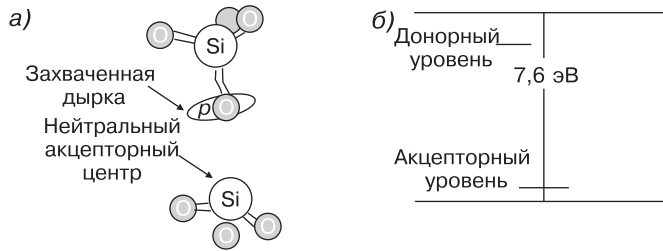


Рис. 15.9. Оборванная связь, генерирующая нейтральный акцепторный центр и захваченную дырку: а) — оборванная связь, б) — вводимые ею энергетические уровни

При обрыве связей в аморфном SiO возникают нейтральные дефекты: акцепторные центры и центры, захватившие дырку, создающие донорный и акцепторный уровни в запрещенной зоне (рис. 15.9).

Оборванные Si-O-связи могут восстанавливаться и таким образом снимать напряжения путем рекомбинации электронов и дырок, которые берутся или из экситонного состояния, или из зоны проводимости, или из нейтральных дефектов (рис. 15.10). При низких температурах процесс восстановления связей протекает слабо, но при $T \approx 77$ К он усиливается благодаря тепловому движению атомов.

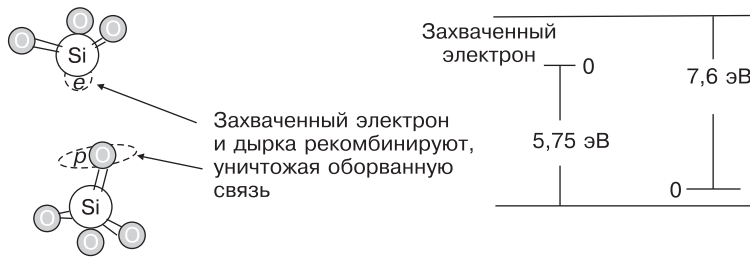


Рис. 15.10. Восстановление оборванной связи путем захвата инжектированного электрона на оборванную связь атома кремния

Восстановление связей вызывает слабую релаксацию окружающей решетки, которая приводит к образованию двух локализованных уровней: донорного на 5,75 эВ выше потолка валентной зоны и акцепторного на 7,6 эВ ниже дна зоны проводимости (рис. 15.10).

Разрыв кремний-кислородной связи в $\alpha\text{-SiO}_2$ приводит к образованию элементарных (способных рекомбинировать при встрече) дефектов — трехкоординированного атома кремния и немостикового кислорода [105]. Первый из них представляет собой кремний-обогащенный, второй — кислородо-обогащенный дефект. Оба эти дефекта связаны с сеткой стекла, и их концентрации будут иметь близкие значения в разных процессах генерации и разрушения собственных дефектов в идеальной аморфной сетке.

15.2.3. Примесные точечные дефекты в аморфных материалах

Примесные дефекты могут существовать как в кристаллических, так и в аморфных материалах и представляют собой элементы, не входящие в состав материала. Они классифицируются по методу встраивания в структуру как дефекты внедрения и дефекты замещения [83].

Примеси замещения заменяют частицы основного вещества в узлах решетки, встраиваясь в нее тем легче, чем ближе атомные (ионные или молекулярные) радиусы примесного и матричного элементов, и подразделяются на две основные группы.

К первой группе относятся примесные атомы, электронная структура которых подобна электронной структуре атомов, входящих в состав основного вещества. В этом случае они не нарушают мотив идеальной структуры кристалла или сетки аморфного материала, но в силу различия в атомных размерах могут создать либо короткодействующие поля упругих искажений, если атомные размеры близки, либо далекодействующие поля упругих искажений при значительной разнице в радиусах.

Второй широко распространенной группой дефектов замещения являются атомы, которые находятся в ином зарядовом состоянии (обычно отличающемся на 1), чем атомы основного вещества. Такие атомы при идеальном встраивании в решетку или сетку основного материала должны отдавать избыточный носитель заряда в его энергетические зоны (легирование полупроводников) или находящимся поблизости компенсаторам заряда, которыми могут служить другие примесные или собственные точечные дефекты. В последнем случае расчет таких примесных дефектов усложняется.

Примеси внедрения занимают междоузлия, внедряясь в решетку тем легче, чем больше объем пространства между атомами. В класс дефектов внедрения обычно входят атомы инертных газов, молекулы газов, атомы переходных элементов, то есть химически менее активные примеси, чем те, что образуют дефекты замещения. Плотности таких дефектов зависят от природы аморфного материала или кристалла. Как правило, в аморфных материалах есть достаточно большие междоузельные позиции, в которых они могут разместиться, слабо взаимодействуя с атомами матрицы. В силу этого примесные дефекты внедрения легко диффундируют в структуре основного вещества. В стеклообразной неупорядоченной сетке SiO_2 такими областями являются кольца из 7 и 9 тетраэдров (рис. 15.5).

В некристаллических материалах возникает третий класс примесных дефектов, характерный только для них: примесные атомы частично встраиваются в структуру основного вещества, насыщая оборванные связи. Обычно это одновалентные примеси. Такие частично встроенные в матрицу основного вещества примесные дефекты имеют промежуточную по величине между дефектами замещения и дефектами внедрения силу связи с ней. Поэтому они чувствительны к внешним воздействиям и их концентрации и зарядовые состояния зависят не только от степени легирования исходного сырья, но и от технологии приготовления аморфных веществ и последующих обработок (отжиг, облучение и т. д.). Во многих случаях именно частично встроенными в сетку примесными точечными дефектами обусловлено различие в физических характеристиках кристаллического и аморфного состояния веществ с одинаковыми химическими составами. В частности, при введении в аморфный SiO_2 молекул MO , где M — атом щелочного элемента, возникают кислородно-дырочные центры [110] (рис. 15.11).

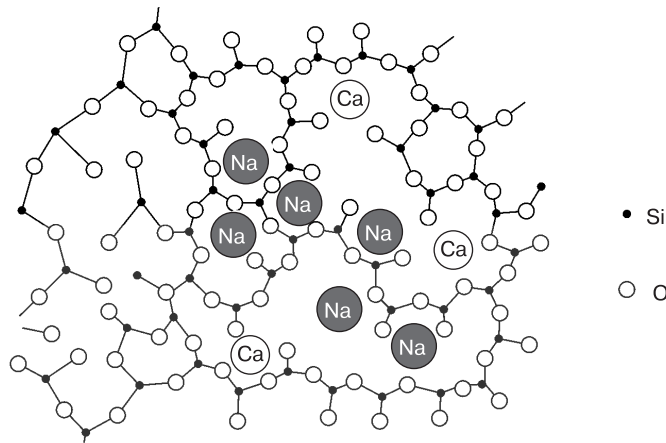


Рис. 15.11. Дефекты внедрения в сетку аморфного SiO_2

Присутствие в SiO_2 иновалентных катионов (Na , K , H и др.) приводит также к появлению кислородных дефектов, называемых междуузельным кислородом.

Наиболее часто распространенными примесными дефектами третьего типа являются водородные сеточные дефекты. Они возникают в аморфных веществах во время роста окисла при участии водорода и воды и/или при термообработке после окисления.

15.2.4. Собственные объемные плоские и линейные дефекты в аморфных материалах

Эксперименты показывают, что в отличие от кристаллических, аморфные вещества однородны по отношению к химическому травлению, то есть в них не обнаруживаются плоские и линейные дефекты. В то же время процессы затвердевания, осаждения и напыления пленок аморфных и кристаллических материалов внешне одинаковы:

- а) зародыши твердой фазы появляются в различных точках образца;
- б) зародыши разрастаются, затем срastaются между собой, образуя сплошную поверхность.

В области срastания в том и другом случае возникает переходная зона, которую в кристаллах требования симметрии сводят к резко выраженной границе. В аморфном материале она оказывается настолько диффузной, что не обнаруживается даже методами трансмиссионной электронной микроскопии [110], если в ней не скапливаются поры, как в аморфных пленках WO_3 .

Известно, что в кристаллических веществах диффузия атомов по границам зерен протекает много легче и быстрее, чем по телу зерна, и именно она определяет величину подвижности атомов и коэффициента диффузии в поликристаллах. Эксперименты по измерению подвижности Ag^{110} в аморфном сплаве $Pd_{81}Si_{19}$ показали, что она намного ниже, чем в кристаллическом сплаве того же состава [108]. Был сделан вывод, что дефектов типа границ зерен в аморфных металлах нет. Аналогичные результаты были получены для подвижности Ag в аморфном сплаве $Pd-Cu-Si$.

Исследования аннигиляции позитронов в аморфных сплавах позволили установить, что в аннигиляционном спектре нет компоненты со временем жизни, типичным для дефектов типа границ зерен. Об отсутствии таких дефектов в некристаллических веществах свидетельствует также тот факт, что скорость диффузии в частично закристаллизованных материалах выше, чем в аморфных.

В процессе пластической деформации как аморфных, так и кристаллических металлов при высоких степенях деформации и низких температурах возникают полосы кручения, проявляющиеся в виде микрорельефа на поверхности образца. В кристаллах это явление объясняют движением, зарождением и аннигиляцией дислокаций. Поэтому была сделана попытка ввести понятие дислокации, или «разъединения», в аморфной структуре как ряда скоррелированных друг с другом оборванных связей, расположенных вдоль ломаной линии [108]. Однако из экспериментов по аннигиляции позитронов следовало, что после холодной деформации аморфных металлов время жизни позитрона и угловая корреляция вылетающих γ -квантов не изменяются, тогда как аналогичная деформация кристаллов приводила к значительным изменениям этих величин, связанным с возрастанием плотности дислокаций. Таким образом, вводимые негомогенной деформацией в аморфный материал линейные дефекты либо быстро аннигилируют, либо становятся очень размытыми и практически неотличимыми от окружающей их матрицы. Этот же вывод вытекал и из экспериментов по созданию лабораторных моделей, в ходе построения которых дислокацию в отрелаксированную аморфную структуру вводили путем планарного среза и сдвига на вектор Бюргерса одной половины модели относительно другой. Оказалось, что ядро дислокации, локализованное в центре модели, теряет смысл вследствие кривизны «плоскости», по которой производился разрез и сдвиг. Созданное таким образом искусственное разъединение (дислокация) в процессе релаксации быстро становилось еще более размытым, диффузным, и по окончании эксперимента его невозможно было отличить от конфигурации в общем объеме модели.

В аморфных материалах с ионно-ковалентным типом связи, несмотря на кажущуюся реальность существования ряда скоррелированных оборванных связей,

в экспериментах они не обнаружены. Видимо, возникая в процессе внешних воздействий, они вырождаются в микропоры, микротрещины и микрокристаллы (объемные дефекты). Было показано [111], что в анодных аморфных пленках Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , полученных при напряжениях формовки от 40 до 100 В, в процессе роста развивается пористость, причем концентрация пор с размерами порядка 300 Å составляет $(1,1-2,3) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Концентрация пор радиусом 40 Å — $(0,005-0,025) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Доля объема пленки, занятого порами, равна $(0,6-3,6) \cdot 10^{-4}$.

При исследовании аморфных окисных пленок было обнаружено, что в толстых пленках Al_2O_3 , полученных окислением в щавелевокислом электролите, поры имеют форму перпендикулярных поверхности пленки гексагональных каналов, не доходящих до поверхности металла.

В барьерных пленках Al_2O_3 поры также являются протяженными, но ориентированными как перпендикулярно, так и наклонно к поверхности металла. Концентрация пор в барьерных пленках зависит от способа и условий получения и изменяется в интервале от 0,15 до 0,75%, а их сечения находятся в области от 70 до 140 Å.

У окисла SiO_2 наиболее пористыми вырастают аморфные пленки, полученные пиролизически [112], причем концентрация пор при понижении температуры пиролиза от 400 до 150 °С возрастает с 1 до 3,8%. Пленки влажного термического окисла SiO_2 более рыхлые по сравнению с пленками сухого: их пористость составляет 0,8 и 0,2% соответственно. Минимальный диаметр пор в аморфных пленках диоксида кремния находится в диапазоне от 40 до 80 Å, максимальный — от 140 до 350 Å.

В стекловидном SiO_2 для интерпретации различных эффектов неоднократно использовалась концепция о существовании в неупорядоченной матрице структурно упорядоченных областей (каналов), являющихся впоследствии центрами кристаллизации [110]. Каналы в аморфном материале рассматриваются как линейный дефект, в котором распределение длин и углов связей в направлении оси канала отличается от распределения, характерного для его окружения. Величина дальности корреляции в расположении атомов вдоль оси канала составляет 20 Å. Гибкость связей между тетраэдрами SiO_2 приводит к тому, что дефект такого типа образуется без разрушения базисной тетраэдрической конфигурации. Именно существованием линейных областей «повышенного» порядка объясняется проникновение газов в стекла на основе двуокиси кремния. Исследования процессов переноса в термических и анодных окисных пленках SiO_2 показали, что при получении пленок на Si каналы не только стремятся расположиться перпендикулярно поверхности кремния, но их количество зависит от ориентации монокристалла. В результате кристаллизация начинается на поверхности раздела Si- SiO_2 и в пленках, полученных на Si, имеющем ориентацию (111), протекает быстрее, чем в пленках на Si с ориентировкой (100).

Кроме того установлено, что в системе Si- SiO_2 -электролит через окисел SiO_2 могут протекать большие электронные токи: пленки обнаруживают металлическую проводимость. Этот эффект также был объяснен наличием ориентированных перпендикулярно поверхности кремния каналов. При чрезмерно больших токах происходит пробой окисла. Форма областей пробоя зависит от ориентации поверхности кремниевой подложки: для Si (111) она оказывается треугольной,

а для Si (100) — квадратной. Это означает, что характер упорядоченного распределения атомов в каналах зависит от ориентации Si. Исходя из предположения, что радиус канала в аморфных пленках SiO₂ совпадает по величине с размером «структурных каналов», расположенных в кристаллах кварца вдоль оси *c*, и равен 0,5 Å, число таких дефектов в термических и анодных пленках SiO₂ оценили как 10⁸ см⁻².

Таким образом, в аморфных материалах объемные дефекты представляют собой поры и микросталлы, к которым, в частности, относятся и каналы. Плоские дефекты в некристаллических веществах не обнаружены. Линейные дефекты, называемые в аморфных материалах «разъединениями», возникая в процессе деформации, не стабилизируются в равновесном состоянии.

15.3. Свойства некоторых аморфных материалов

Существует несколько способов получения аморфных материалов. Среди них выделяются три основные группы [59]:

- нанесение на подложку путем распыления (испарение в вакууме, напыление, электролитическое осаждение, осаждение в разряде и т. д.);
- быстрое охлаждение расплава (превращение капли из тонкой струи расплава в пленку или ленту и охлаждение за счет теплообмена с металлической подложкой, раздробление жидкого металла газовой струей и охлаждение образовавшейся массы в газовом потоке, жидкой среде или на твердой поверхности, вытягивание микропровода в стеклянной оболочке, расплавление поверхности лазерным или электронным пучком и охлаждение за счет теплообмена с нерасплавленной частью материала и т. д.);
- ионная имплантация.

Остановимся на объектах, получаемых при помощи второй группы методов. В основном это аморфные металлические сплавы. Аморфизация таких материалов, которые часто называют *металлическими стеклами*, требует скоростей охлаждения до 10¹⁰ К/с. Процесс образования неупорядоченной структуры связан с «замораживанием» высокотемпературной структуры вещества вследствие резкого уменьшения подвижности частиц в веществе. Температуру, при которой структура перестает меняться, называют температурой стеклования T_g .

Перспективность использования металлических стекол определяется их высокой технологичностью и получением материалов с новыми физическими свойствами. Сейчас наиболее изученными являются электрические, магнитные, антикоррозионные, механические свойства, сопротивляемость радиационному воздействию и т. д. Рассмотрим некоторые из них.

Электрические свойства металлических стекол

Электрические свойства аморфных материалов по сравнению со свойствами кристаллических характеризуются более высокими значениями электросопротивления и более слабой зависимостью электросопротивления от температуры. Эти наиболее общие факты иллюстрируются в табл. 15.1 [114].

Таблица 15.1. Удельное сопротивление и температурный коэффициент сопротивления металлических стекол в аморфном и кристаллическом состояниях

Сплав	ρ (мкОм·см)		$\alpha \cdot 10^{-4}$ (К $^{-1}$)	
	Аморфный	Кристаллический	Аморфный	Кристаллический
Pd ₈₃ Si ₁₇	62	20	1,7	40
Ni ₃₂ Pd ₅₃ P ₁₅	115	38	2,2	21
Pd ₇₃ Ag ₇ Si ₂₀	97	40	–	16
La ₈₀ Al ₂₀	171	108	0,45	–
Fe ₈₀ B ₂₀	140	–	1,0	–
Ti ₅₀ Be ₄₀ Zr ₁₀	300	–	–2,0	–

Таблица показывает, что электрическое сопротивление аморфных сплавов в два-три раза выше, чем соответствующие значения для кристаллических. Интересно ведет себя температурный коэффициент сопротивления. Эта величина не только на порядок убывает при переходе к аморфному состоянию, но и может даже менять знак, как это происходит для сплава Ti₅₀Be₄₀Zr₁₀. Подобная ситуация характерна и для электрических свойств жидких металлов. Необычно ведет себя постоянная Холла, которая для многих аморфных сплавов имеет положительные значения.

Электрические свойства металлических стекол согласуются с представлением о том, что из-за потери трансляционной симметрии в аморфных материалах длина свободного пробега электронов становится существенно меньше, чем в кристаллических веществах с аналогичным химическим составом. В то же время проводимость стекла остается металлической, что указывает на высокую плотность состояний электронов в окрестности уровня Ферми.

Механические свойства

Механические свойства аморфных сплавов представляют немалый научный и практический интерес. Вследствие отсутствия дальнего порядка в расположении атомов становится невозможным дислокационный механизм снижения предела прочности, в связи с чем для этих материалов предел прочности должен приближаться к теоретическим значениям. Кроме того, эти материалы не должны быть пластичными, поскольку процесс скольжения или вовсе невозможен, или сильно затруднен.

Основные экспериментальные данные показывают, что предел прочности металлических стекол действительно очень высок и, например, у аморфных сплавов на основе железа он больше, чем у самых прочных сталей. Деформация носит характер неомогенного сдвига при низких температурах и гомогенного вблизи температуры стеклования. Интересным обстоятельством является возникновение при деформации своеобразных очагов локализованного сдвига, ответственных за протекание процесса деформации. Относительное удлинение при растяжении в условиях низких температур весьма мало (примерно 0,1%), и аморфные материалы отличаются высокой хрупкостью. В то же время они могут быть подвергнуты значительному изгибу или сжатию. В отличие от кристаллов, аморфные стекла не обладают способностью к деформационному упрочнению. Это связано с тем, что при деформации структура в целом не меняется.

Сопротивляемость радиационному воздействию

Разработка принципов создания материалов, способных выдерживать высокие радиационные нагрузки, — одна из актуальных задач физики твердого тела, и аморфные материалы оказываются одним из интереснейших объектов в этой сфере. Это связано с тем, что в них не могут возникать дефекты, типичные для кристаллов. Имеющиеся данные [114] показывают, что некоторые аморфные сплавы, например Pd-Si, не теряют своих прочностных характеристик и после значительного радиационного воздействия. К сожалению, ряд интересных в практическом отношении аморфных материалов содержит элементы (например бор) с высоким сечением захвата нейтронов. Поэтому при создании материалов с «высокими» физическими свойствами и одновременно с высоким сопротивлением действию радиации необходимо уделять особое внимание выбору состава сплава. Следует также учитывать возможную кристаллизацию под действием радиации.

Магнитные свойства

В работе [115] впервые было обращено внимание на то, что ферромагнетизм обусловлен обменным взаимодействием в основном между ближайшими атомами в структуре и что по этой причине он должен сохраняться и при переходе сплавов в аморфное состояние. Первое важное обстоятельство — магнитный момент сплавов определяется их составом, а не наличием или отсутствием трансляционной симметрии. Поскольку используемые к настоящему времени аморфные сплавы часто содержат заметную долю немагнитных атомов металлоидов (P, C, B, ...), часть электронов которых способна частично заполнять $3d$ -зону переходного металла, то магнитный момент таких сплавов, приходящийся на атом переходного металла, оказывается ниже, чем у кристаллических аналогов. Так, в типичных аморфных сплавах, содержащих приблизительно 20% атомов металлоида, на атом Fe приходится магнитный момент $2\mu_B$, на атом Co — $1,0\mu_B$, на атом Ni — $0\mu_B$. Соответствующие значения в металлических сплавах 2,2; 1,6; 0,6. Однако, оказалось, что существуют сплавы, для которых аморфизация влияет на магнитный момент другим образом, повышая его по сравнению с кристаллами. К таковым относятся сплавы переходных и редкоземельных элементов. Вероятное объяснение этого состоит в том, что при аморфизации меняется характер взаимного расположения атомов переходных и редкоземельных металлов.

Другое важное обстоятельство: при переходе в аморфное состояние может меняться тип магнитного порядка (взаимного расположения и ориентации магнитных моментов атомов). Так, в сплавах GdCu₂, GdAg и MnPt аморфизация приводит к переходу от антиферромагнитного состояния к ферромагнитному. Одновременно меняется и температура магнитного фазового перехода (температура Кюри). При этом если для GdAg эта температура понижается, то для GdCu₂ она, наоборот, растет. Это означает, что аморфизация приводит к коренному изменению магнитных свойств вещества.

Наконец, в однородном изотропном аморфном сплаве должна отсутствовать макроскопическая магнитная анизотропия. Однако за счет спин-орбитального взаимодействия различного типа неоднородностей в аморфных магнетиках все же возникает случайная анизотропия. Чаще всего она оказывается слабой, и в

этом случае низкие значения магнитной анизотропии приводят к легкости перемагничивания аморфных сплавов. В связи с этим многие аморфные магнетики относятся к классу магнитно-мягких материалов. Так, типичные коэрцитивные силы этих материалов 0,01–0,2 Э, что значительно меньше соответствующих значений для кристаллических сплавов того же состава. Петля гистерезиса мала и имеет прямоугольную форму, вытянутую вдоль оси магнитной индукции. Сравнительный вид петель гистерезиса аморфных и кристаллических магнетиков показан на рис. 15.12.

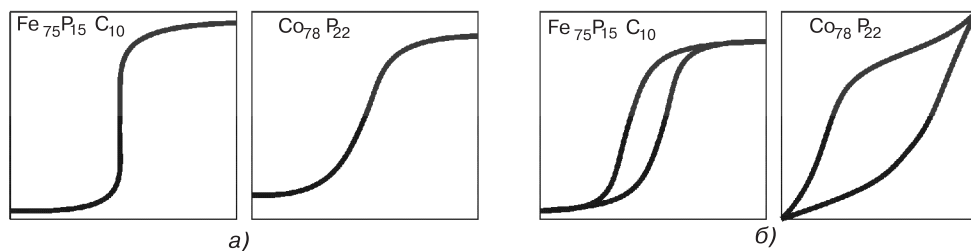


Рис. 15.12. Петли гистерезиса аморфных (а) и кристаллических (б) сплавов

Немаловажное значение имеют также магнитные свойства аморфных магнетиков в переменных магнитных полях. Для этих материалов уровень магнитных потерь в десятки раз ниже, чем для кристаллических. Однако аморфные магнетики не всегда магнитно-мягкие материалы. Например, сплав Tb–Fe при гелиевых температурах отличается четко выраженными свойствами магнитно-твердого материала (большая петля гистерезиса).

Приведенные данные показывают, что аморфные материалы обладают интересными физическими свойствами, которые могут быть использованы и уже используются на практике. По ряду характеристик аморфные материалы не только не уступают своим кристаллическим аналогам, но и превосходят их.

Приложение А

Таблица А.1

Работа выхода из металлов (эВ)

Mg	Al	Ni	Cu	Ag	Au	Pt
3,4	4,1	4,5	4,4	4,7	5,0	5,3

Таблица А.2

Свойства диэлектриков

	$E_g, \text{эВ}$	ϵ_{cm}	ϵ_{∞}	$\rho, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$E_{np}, \text{В/см}$
SiO ₂	9,0	3,82	2,13	2,33	$1,2 \cdot 10^6$
Si ₃ N ₄	5,1	6,5	4,2	3,11	$6,0 \cdot 10^6$
Ta ₂ O ₅	4,5	27	5,0	8,53	$6,0 \cdot 10^6$

Универсальные физические постоянные

Заряд электрона $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Масса покоя электрона $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг = $9,1 \cdot 10^{-28}$ г.

Постоянная Больцмана $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

Постоянная Планка $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж · с; $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

Диэлектрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м = $8,85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см.

Полезные соотношения

$k_B T$ (при $T = 300$ К) = 0,0259 эВ.

$k_B T$ (при $T = 77$ К) = 0,0066 эВ.

Потенциал в вольтах (В) численно равен энергии в электронвольтах (эВ).

1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж.

$e^x \approx 10^{0,43x} \approx 10^{\frac{x}{2,3}}$.

$e^1 = 2,7$; $e^2 = 7,4$; $e^3 = 20$; $e^4 = 55$; $e^5 = 148$; $e^6 = 403$; $e^7 = 1100$; $e^8 = 3000$;

$e^9 = 8100$; $e^{10} = 22000$; $\ln x = 2,3 \cdot \lg x$.

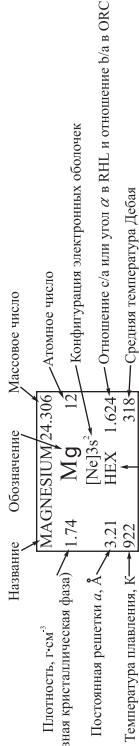
Таблица А.3

Физические параметры важнейших полупроводников

Параметр		Обозначение	Si	Ge	GaAs	InSb	4H-SiC	GaN	
Ширина запрещенной зоны, эВ	300 К	E_g	1,12	0,66	1,43	0,18	3,0	3,44	
	0 К		1,21	0,80	1,56	0,23		3,50	
Подвижность при 300 К, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	электронов	300 К	μ_n	1500	3900	8500	78000	650	8500
		77 К				10^5			
	дырок	300 К	μ_p	600	1900	400	1700		
		77 К					5000		
Эффективная масса, m^*/m_0	электронов	m_{dn}^*	1,08	0,56	0,068	0,013	0,60	0,19	
	дырок	m_{dp}^*	0,56	0,35	0,45	0,6	1,0	0,60	
Эффективная плотность состояний в зоне проводимости, см^{-3}	300 К	N_C	$2,8 \cdot 10^{19}$	$1,04 \cdot 10^{19}$	$4,17 \cdot 10^{17}$	$3,7 \cdot 10^{16}$			
	77 К		$3,6 \cdot 10^{18}$	$1,4 \cdot 10^{19}$	$5,8 \cdot 10^{16}$	$5,1 \cdot 10^{15}$			
Эффективная плотность состояний в валентной зоне, см^{-3}	300 К	N_V	$1,02 \cdot 10^{19}$	$6,11 \cdot 10^{18}$	$7,0 \cdot 10^{18}$	$1,16 \cdot 10^{19}$			
	77 К		$1,4 \cdot 10^{18}$	$6,9 \cdot 10^{18}$	$9,8 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{18}$			
Диэлектрическая постоянная		ϵ_s	11,8	16,0	13,2	17,7	10,2	12,2	
Электронное сродство		χ	4,05	4,00	4,07	4,60			
Собственная концентрация носителей, см^{-3}	300 К	n_i	$1,6 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-10}$	
	77 К		$3 \cdot 10^{-20}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-33}$	$1,2 \cdot 10^{10}$			
Время жизни носителей, с.		τ	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$			
Дебаевская длина, мкм		L_d	24	0,68	2250				
Показатель преломления		n	3,44	4,0	3,4	3,75	2,6	2,4	
Температурный коэффициент		α	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$5,59 \cdot 10^{-6}$	
Постоянная решетки, нм		a, b, c	5,43	5,65	5,65	6,48	0,308 (a) 1,511 (c)	0,318 (a) 0,5166 (c)	
Температура плавления, °С		T	1415	936	1238	525	2830	2530	

Приложение Б

		1A		2A		3B		4B		5B		6B		7B		8			
1	HYDROGEN 1.0079 H 1 1s ¹ HEX 1.731 14.0	6.941	BERYLLIUM 9.0122 Li 3 1s ² 2s ¹ BCC 1.567 453	2.99	SCANDIUM 44.956 Sc 21 [Ar]3d ¹ 4s ² HEX 1.594 3.31	22.61	TITANIUM 47.90 Ti 22 [Ar]3d ² 4s ² HEX 1.588 3.80	23.719	CR 24 [Ar]3d ⁴ 4s ¹ BCC 2.88 3.90	24.743	Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	52.00	CHROMIUM 50.942 Cr 24 [Ar]3d ⁴ 4s ² BCC 2.88 3.90	54.938	MANGANESE 54.938 Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	55.85	IRON 55.85 Fe 26 [Ar]3d ⁶ 4s ² BCC 2.51 1.622	58.93	COBALT 58.93 Co 27 [Ar]3d ⁷ 4s ² HEX 1.622
2	LITHIUM 6.941 Li 3 1s ² 2s ¹ BCC 1.567 453	2.99	SCANDIUM 44.956 Sc 21 [Ar]3d ¹ 4s ² HEX 1.594 3.31	22.61	TITANIUM 47.90 Ti 22 [Ar]3d ² 4s ² HEX 1.588 3.80	23.719	CR 24 [Ar]3d ⁴ 4s ¹ BCC 2.88 3.90	24.743	Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	52.00	CHROMIUM 50.942 Cr 24 [Ar]3d ⁴ 4s ² BCC 2.88 3.90	54.938	MANGANESE 54.938 Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	55.85	IRON 55.85 Fe 26 [Ar]3d ⁶ 4s ² BCC 2.51 1.622	58.93	COBALT 58.93 Co 27 [Ar]3d ⁷ 4s ² HEX 1.622		
3	SODIUM 22.9898 Na 11 [Ne]3s ¹ BCC 3.21 371.0	40.08	CALCIUM 40.08 Ca 20 [Ar]4s ² FCC 5.58 100	2.99	SCANDIUM 44.956 Sc 21 [Ar]3d ¹ 4s ² HEX 1.594 3.31	22.61	TITANIUM 47.90 Ti 22 [Ar]3d ² 4s ² HEX 1.588 3.80	23.719	CR 24 [Ar]3d ⁴ 4s ¹ BCC 2.88 3.90	24.743	Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	52.00	CHROMIUM 50.942 Cr 24 [Ar]3d ⁴ 4s ² BCC 2.88 3.90	54.938	MANGANESE 54.938 Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	55.85	IRON 55.85 Fe 26 [Ar]3d ⁶ 4s ² BCC 2.51 1.622	58.93	COBALT 58.93 Co 27 [Ar]3d ⁷ 4s ² HEX 1.622
4	POTASSIUM 39.09 K 19 [Ar]4s ¹ BCC 5.58 100	40.08	CALCIUM 40.08 Ca 20 [Ar]4s ² FCC 5.58 100	2.99	SCANDIUM 44.956 Sc 21 [Ar]3d ¹ 4s ² HEX 1.594 3.31	22.61	TITANIUM 47.90 Ti 22 [Ar]3d ² 4s ² HEX 1.588 3.80	23.719	CR 24 [Ar]3d ⁴ 4s ¹ BCC 2.88 3.90	24.743	Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	52.00	CHROMIUM 50.942 Cr 24 [Ar]3d ⁴ 4s ² BCC 2.88 3.90	54.938	MANGANESE 54.938 Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	55.85	IRON 55.85 Fe 26 [Ar]3d ⁶ 4s ² BCC 2.51 1.622	58.93	COBALT 58.93 Co 27 [Ar]3d ⁷ 4s ² HEX 1.622
5	RUBIDIUM 85.47 Rb 37 [Kr]5s ¹ BCC 5.67 312	87.62	STRONTIUM 87.62 Sr 38 [Kr]5s ² FCC 6.08 56	2.99	SCANDIUM 44.956 Sc 21 [Ar]3d ¹ 4s ² HEX 1.594 3.31	22.61	TITANIUM 47.90 Ti 22 [Ar]3d ² 4s ² HEX 1.588 3.80	23.719	CR 24 [Ar]3d ⁴ 4s ¹ BCC 2.88 3.90	24.743	Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	52.00	CHROMIUM 50.942 Cr 24 [Ar]3d ⁴ 4s ² BCC 2.88 3.90	54.938	MANGANESE 54.938 Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	55.85	IRON 55.85 Fe 26 [Ar]3d ⁶ 4s ² BCC 2.51 1.622	58.93	COBALT 58.93 Co 27 [Ar]3d ⁷ 4s ² HEX 1.622
6	CAESIUM 132.91 Cs 55 [Xe]6s ¹ BCC 5.02 302	137.34	BARIUM 137.34 Ba 56 [Xe]6s ² BCC 5.02 40	2.99	SCANDIUM 44.956 Sc 21 [Ar]3d ¹ 4s ² HEX 1.594 3.31	22.61	TITANIUM 47.90 Ti 22 [Ar]3d ² 4s ² HEX 1.588 3.80	23.719	CR 24 [Ar]3d ⁴ 4s ¹ BCC 2.88 3.90	24.743	Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	52.00	CHROMIUM 50.942 Cr 24 [Ar]3d ⁴ 4s ² BCC 2.88 3.90	54.938	MANGANESE 54.938 Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	55.85	IRON 55.85 Fe 26 [Ar]3d ⁶ 4s ² BCC 2.51 1.622	58.93	COBALT 58.93 Co 27 [Ar]3d ⁷ 4s ² HEX 1.622
7	FRANCIUM 223 Fr 87 [Rn]7s ¹ (BCC)	226	RADIUM 226 Ra 88 [Rn]7s ² (BCC)	2.99	SCANDIUM 44.956 Sc 21 [Ar]3d ¹ 4s ² HEX 1.594 3.31	22.61	TITANIUM 47.90 Ti 22 [Ar]3d ² 4s ² HEX 1.588 3.80	23.719	CR 24 [Ar]3d ⁴ 4s ¹ BCC 2.88 3.90	24.743	Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	52.00	CHROMIUM 50.942 Cr 24 [Ar]3d ⁴ 4s ² BCC 2.88 3.90	54.938	MANGANESE 54.938 Mn 25 [Ar]3d ⁵ 4s ² BCC 2.87 4.00	55.85	IRON 55.85 Fe 26 [Ar]3d ⁶ 4s ² BCC 2.51 1.622	58.93	COBALT 58.93 Co 27 [Ar]3d ⁷ 4s ² HEX 1.622



LANTHANIDES 6

ACTINIDES 7

Приложение В

Нобелевские премии за работы по физике и химии твердого тела

Нобелевские премии в среде научной общественности являются самыми престижными оценками значимости научных исследований и разработок для общества. За период существования Нобелевских премий все основные открытия, лежащие в основе представлений о строении и свойствах твердых тел, были отмечены ими. Ниже в таблице перечислены 29 Нобелевских премий по физике за открытие и исследования различных физических явлений, так или иначе относящихся к тематике физики твердого тела. В таблице также приведены сведения о Нобелевской премии по химии, присужденной за открытие фуллеренов, представляющих собой перспективные материалы для использования в области нанoeлектроники.

В таблицах приведена оригинальная формулировка Нобелевского комитета на английском языке и ссылка на файл, где размещен текст нобелевской лекции. Затем дан перевод в авторской редакции фамилий нобелевских лауреатов и перевод формулировки Нобелевского комитета [145].

Дата присуждения	Авторы	Формулировка Нобелевского комитета	Ссылка на текст нобелевской лекции
1	2	3	4
1901	Wilhelm Conrad Roentgen , Munich University Munich, Germany b. 1845 d. 1923	«In recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the remarkable rays subsequently named after him»	Лекция не проводилась
	Вильгельм Конрад Рентген , Мюнхенский университет, Мюнхен, Германия р. 1845 ум. 1923	«За необычайно важные заслуги перед наукой, выразившиеся в открытии замечательных лучей, названных впоследствии в его честь»	
1905	Philipp Eduard Anton von Lenard , Kiel University Kiel, Germany b. 1862 d. 1947	«For his work on cathode rays»	http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1905/lenard-lecture.pdf «On Cathode Rays» Nobel Lecture, May 28, 1906
1905	Филипп Эдуард Антон Ленард , Кильский университет, Киль, Германия р. 1862 ум. 1947	«За работы по катодным лучам»	«О катодных лучах»

1	2	3	4
1914	Max von Laue , Frankfurt-on-the-Main University Frankfurt-on-the-Main, Germany b. 1879 d. 1960	«For his discovery of the diffraction of X-rays by crystals»	http://nobelprize.org/ nobel_prizes/physics/ laureates/ 1914/laue-lecture.pdf «Concerning the Detection of X-ray Interferences» Nobel Lecture, December 12, 1915
	Макс фон Лауэ , Физический институт кайзера Вильгельма, Германия. р. 1879 ум. 1960	«За открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах»	«Относительно определения интерференции рентгеновских лучей»
1915	William Lawrence Bragg , 1/2 of the prize Victoria University, Manchester, United Kingdom b. 1890 d. 1971 William Henry Bragg , 1/2 of the prize London University London, United Kingdom b. 1862 d. 1942	«For their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays»	Лекция не проводилась http://nobelprize.org/ nobel_prizes/physics/ laureates/1915/wl-bragg- lecture.pdf «The Diffraction of X-Rays by Crystals» Nobel Lecture, September 6, 1922
	Уильям Лоренс Брэгг , 1/2 премии Манчестерский университет, Манчестер, Великобритания, р. 1890, ум. 1971 Уильям Генри Брегг , 1/2 премии Лондонский университет Лондон, Великобритания р. 1862, ум. 1942	«За заслуги в исследовании структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей»	«Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах»
1917	Charles Glover Barkla , Edinburgh University Edinburgh, United Kingdom b. 1877 d. 1944	«For his discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements»	http://nobelprize.org/ nobel_prizes/physics/ laureates/1917/barkla- lecture.pdf «Characteristic Roentgen Radiation» Nobel Lecture, June 3, 1920
1917	Чарлз Гловер Баркла , Эдинбургский университет, Шотландия, р. 1877 ум. 1944	«За открытие характеристического рентгеновского излучения элементов»	«Характеристическое рентгеновское излучение»
1927	Arthur Holly Compton , 1/2 of the prize University of Chicago Chicago, IL, USA b. 1892 d. 1962 Charles Thomson Rees Wilson , 1/2 of the prize University of Cambridge Cambridge, United Kingdom b. 1869 d. 1959	«For his discovery of the effect named after him» «For his method of making the paths of electrically charged particles visible by condensation of vapour»	http://nobelprize.org/nobel_ prizes/physics/laureates/ 1927/compton-lecture.pdf «X-rays as a Branch of Optics» Nobel Lecture, December 12, 1927 http://nobelprize.org/nobel_ prizes/physics/laureates/ 1927/wilson-lecture.pdf «On the Cloud Method of Making Visible Ions and the Tracks of Ionizing Particles» Nobel Lecture, December 12, 1927

1	2	3	4
	<p>Артур Холи Комптон 1/2 премии, Чикагский университет, Чикаго, США. р. 1892, ум. 1962</p> <p>Чарлз Томсон Рис Вильсон, 1/2 премии, Кембриджский университет, Кембридж, Великобритания, р. 1869 ум. 1959</p>	<p>«За открытие эффекта, названного его именем», «За открытие метода визуального обнаружения траекторий электрически заряженных частиц с помощью конденсации пара»</p>	<p>«Рентгеновские лучи как ветвь оптики», «Метод облаков для визуального наблюдения ионов и треков ионизированных частиц»</p>
1928	<p>Owen Willans Richardson, London University London, United Kingdom b. 1879 d. 1959</p>	<p>«For his work on the thermionic phenomenon and especially for the discovery of the law named after him»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1928/richardson-lecture.pdf «Thermionic Phenomena and the Laws which Govern Them» Nobel Lecture, December 12, 1929</p>
	<p>Оуэн Уилланс Ричардсон, Лондонский университет, Лондон, Великобритания, р. 1879, ум. 1959</p>	<p>«За работы по термионным исследованиям и особенно за открытие закона, носящего его имя»</p>	<p>«Термионный феномен и законы, управляющие им»</p>
1930	<p>Chandrasekhara Venkata Raman, Calcutta University Calcutta, India b. 1888 d. 1970</p>	<p>«For his work on the scattering of light and for the discovery of the effect named after him»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-lecture.pdf «The Molecular Scattering of Light» Nobel Lecture, December 11, 1930</p>
	<p>Чандрасекхара Венката Раман, Университет Калькутты Калькутта, Индия, р. 1888, ум. 1970</p>	<p>«За работы по рассеянию света и за открытие эффекта, названного в его честь»</p>	<p>«Рассеяние света молекулами»</p>
1933	<p>Erwin Schrödinger, 1/2 of the prize Berlin University Berlin, Germany b. 1887 d. 1961</p> <p>Paul Adrien Maurice Dirac, 1/2 of the prize, University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom, b. 1902 d. 1984</p>	<p>«For the discovery of new productive forms of atomic theory»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1933/schrodinger-lecture.pdf «The Fundamental Idea of Wave Mechanics» Nobel Lecture, December 12, 1933 http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1933/dirac-lecture.pdf «Theory of Electrons and Positrons» Nobel Lecture, December 12, 1933</p>
	<p>Эрвин Шрёдингер, 1/2 премии, Берлинский университет, Берлин, Германия, р. 1887, ум. 1961</p> <p>Поль Адриен Морис Дирак, 1/2 премии, Кембриджский университет, Кембридж, Великобритания, р. 1902 ум. 1984</p>	<p>«За открытие новых продуктивных форм атомной энергии»</p>	<p>«Фундаментальная идея в волновой механике» «Теория электронов и позитронов»</p>

1	2	3	4
1937	<p>Clinton Joseph Davison, 1/2 of the prize, Bell Telephone Laboratories, New York, NY, USA, b. 1881, d. 1958</p> <p>George Paget Thomson, 1/2 of the prize, London University, London, United Kingdom, b. 1892, d. 1975</p>	<p>«For their experimental discovery of the diffraction of electrons by crystals»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1937/davison-lecture.pdf</p> <p>«The Discovery of Electron Waves» Nobel Lecture, December 13, 1937</p> <p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1937/thomson-lecture.pdf</p> <p>«Electronic Waves» Nobel Lecture, June 7, 1938</p>
	<p>Клинтон Джозеф Дэвиссон, 1/2 премии, Университет штата Виргиния, США, р. 1881, ум. 1958</p> <p>Джордж Паджет Томсон, 1/2 премии, Лондонский университет, Лондон, Великобритания, р. 1892, ум. 1975</p>	<p>«За экспериментальное открытие дифракции электронов на кристаллах»</p>	<p>«Открытие электронных волн» «Электронные волны»</p>
1939	<p>Ernest Orlando Lawrence, University of California, Berkeley, CA, USA, b. 1901, d. 1958</p>	<p>«For the invention and development of the cyclotron and for results obtained with it, especially with regard to artificial radioactive elements»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1939/lawrence-lecture.pdf</p> <p>«The Evolution of the Cyclotron» Nobel Lecture, December 11, 1951</p>
	<p>Эрнест Орландо Лоуренс, Калифорнийский университет, Беркли, США, р. 1901, ум. 1958</p>	<p>«За изобретение и создание циклотрона, за достигнутые с его помощью результаты, особенно получение искусственных радиоактивных элементов»</p>	<p>«Путь к циклотрону»</p>
1945	<p>Wolfgang Pauli, Princeton University, Princeton, NJ, USA, b. 1900, d. 1958</p>	<p>«For the discovery of the Exclusion Principle, also called the Pauli Principle»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1945/pauli-lecture.pdf</p> <p>«Exclusion Principle and Quantum Mechanics» Nobel Lecture, December 13, 1946</p>
	<p>Вольфганг Паули, Принстонский университет, Принстон, США, р. 1890, ум. 1958</p>	<p>«За открытие принципа запрета, который называют также принципом запрета Паули»</p>	<p>«Принцип исключения и квантовая механика»</p>



1	2	3	4
1956	<p>William Bradford Shockley 1/3 of the prize USA Semiconductor Laboratory of Beckman Instruments, Inc. Mountain View, CA, USA b. 1910 (in London, United Kingdom) d. 1989</p> <p>John Bardeen. 1/3 of the prize USA University of Illinois Urbana, IL, USA b. 1908 d. 1991</p> <p>Walter Houser Brattain. 1/3 of the prize USA Bell Telephone Laboratories Murray Hill, NJ, USA b. 1902 d. 1987</p>	<p>«For their researches on semiconductors and their discovery of the transistor effect»</p>	<p>http://nobelprize.org/physics/laureates/1956/shockley-lecture.pdf «Transistor technology evokes new physics» Nobel Lecture, December 11, 1956 http://nobelprize.org/physics/laureates/1956/bardeen-lecture.pdf «Semiconductor research leading to the point contact transistor» Nobel Lecture, December 11, 1956 http://nobelprize.org/physics/laureates/1956/brattain-lecture.pdf «Surface properties of semiconductors» Nobel Lecture, December 11, 1956</p>
	<p>Уильям Бредфорд Шокли, 1/3 премии США р. 1910 (в Лондоне, Великобритания), ум. 1989</p> <p>Джон Бардин, 1/3 премии США, Университет Иллинойса, р. 1908, ум. 1991</p> <p>Уолтер Хаузер, 1/3 премии США, Лаборатория «Бэлл», США, р. 1902, ум. 1987</p>	<p>«За исследования полупроводников и открытие транзисторного эффекта»</p>	<p>«Транзисторная технология порождает новую физику», «Исследования полупроводников, которые привели к открытию транзистора», «Свойства поверхности полупроводников»</p>
1961	<p>Robert Hofstadter, 1/2 of the prize Stanford University Stanford, CA, USA b. 1915 d. 1990</p> <p>Rudolf Ludwig Mössbauer, 1/2 of the prize Technical University Munich, Federal Republic of Germany; California Institute of Technology (Caltech) Pasadena, CA, USA b. 1929</p>	<p>«For his pioneering studies of electron scattering in atomic nuclei and for his thereby achieved discoveries concerning the structure of the nucleons» «For his researches concerning the resonance absorption of gamma radiation and his discovery in this connection of the effect which bears his name»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1961/hofstadter-lecture.pdf «The Electron-Scattering Method and Its Application to the Structure of Nuclei and Nucleons» Nobel Lecture, December 11, 1961 http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1961/mossbauer-lecture.pdf «Recoilless Nuclear Resonance Absorption of Gamma Radiation» Nobel Lecture, December 11, 1961</p>

1	2	3	4
1961	<p>Роберт Хофстедтер 1/2 премии, Стэнфордский университет, Стэнфорд, США, р. 1915, ум. 1990</p> <p>Рудольф Людвиг Мёсбауэр 1/2 премии, Мюнхенский технический университет Мюнхен, ФРГ, Технологический институт, Пасадена, США р. 1929</p>	<p>«За исследование рассеяния электронов на атомных ядрах и связанные с ними открытия в области структуры нуклонов» «За исследование резонансного гамма-излучения и открытие в этой связи эффекта, носящего его имя»</p>	<p>«Применение метода рассеяния электронов и ядерного изомерного перехода для определения структуры ядра и нуклонов» «Безызлучательное ядерное резонансное поглощение гамма-излучения»</p>
1962	<p>Lev Davidovich Landau Academy of Sciences Moscow, USSR b. 1908 d. 1968</p> <p>Лев Давидович Ландау, Академия наук Москва, СССР, р. 1908, ум. 1968</p>	<p>«For his pioneering theories for condensed matter, especially liquid helium»</p> <p>«За основополагающие теории конденсированной материи, в особенности жидкого гелия»</p>	<p>Лекция не проводилась</p>
1964	<p>Charles Hard Townes 1/2 of the prize Massachusetts Institute of Technology (MIT) Cambridge, MA, USA b. 1915</p> <p>Nicolay G. Basov, 1/4 of the prize P.N. Lebedev Physical Institute Moscow, USSR b. 1922 d. 2001</p> <p>Aleksandr M. Prokhorov, 1/4 of the prize P.N. Lebedev Physical Institute Moscow, USSR b. 1916 d. 2002</p>	<p>«For fundamental work in the field of quantum electronics, which has led to the construction of oscillators and amplifiers based on the maser-laser principle»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1964/townes-lecture.pdf «Production of Coherent Radiation by Atoms and Molecules» Nobel Lecture, December 11, 1964</p> <p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1964/basov-lecture.pdf «Semiconductor Lasers» Nobel Lecture, December 11, 1964</p> <p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1964/prokhorov-lecture.pdf «Quantum Electronics» Nobel Lecture, December 11, 1964</p>
1964	<p>Чарлз Хард Таунс, 1/2 премии, Массачусетский технологический институт, Кембридж, США Николай Геннадьевич Басов, 1/4 премии, Институт физики им. П. Н. Лебедева, Москва, СССР, р. 1922, ум. 2001, Александр Михайлович Прохоров, 1/4 премии, Институт физики им. П. Н. Лебедева, Москва, СССР, р. 1916, ум. 2002</p>	<p>«За фундаментальную работу в области квантовой электроники, которая привела к созданию генераторов и усилителей, основанных на лазерно-мазерном принципе»</p>	<p>«Получение когерентного излучения от атомов и молекул», «Полупроводниковый лазер» «Квантовая электроника»</p>



1	2	3	4
1970	<p>Hannes Olof Iesta Alfvén, 1/2 of the prize Sweden Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden b. 1908 d. 1995 Louis Eugene Felix Neel 1/2 of the prize France University of Grenoble Grenoble, France b. 1904 d. 2000</p>	<p>«For fundamental work and discoveries in magnetohydro- dynamics with fruitful applications in different parts of plasma physics» «For fundamental work and discoveries concerning antiferromagnetism and ferrimagnetism which have led to important applications in solid state physics»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1970/alfven-lecture.pdf «Plasma Physics, Space Research and the Origin of the Solar System» Nobel Lecture, December 11, 1970 http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1970/neel-lecture.pdf «Magnetism and the Local Molecular Field» Nobel Lecture, December 11, 1970</p>
	<p>Ханнес Улоф Иеста Альвен, 1/2 премии, Шведский Королевский технологический институт, Стокгольм, Швеция, р. 1908, ум. 1995 Луи Эжен Феликс Неель, Университет Гренобля, Гренобль, Франция, р. 1904, ум. 2000</p>	<p>«за фундаментальные работы и открытия в магнитной гидродинамике и плодотворные приложения их в различных областях физики плазмы», «За фундаментальную работу и открытия, касающиеся антиферромагнетизма и ферримагнетизма, которые повлекли за собой важные приложения в области физики твердого тела»</p>	<p>«Физика плазмы, исследование пространства и происхождение солнечной системы», «Магнетизм и локальное молекулярное поле»</p>
1972	<p>John Bardeen, 1/3 of the prize, USA University of Illinois, Urbana, IL, USA, b. 1908, d. 1991 Leon Neil Cooper, 1/3 of the prize, USA, Brown University, Providence, RI, USA b. 1930 John Robert Schrieffer, 1/3 of the prize, USA University of Pennsylvania, Philadelphia, PA, USA, b. 1931</p>	<p>«For their jointly developed theory of superconductivity, usually called the BCS-theory»</p>	<p>http://nobelprize.org/physics/laureates/1972/bardeen-lecture.pdf «Electron-phonon interactions and superconductivity» Nobel Lecture, December 11, 1972 http://nobelprize.org/physics/laureates/1972/cooper-lecture.pdf «Microscopic quantum interference effects in the theory of superconductivity» Nobel Lecture, December 11, 1972 http://nobelprize.org/physics/laureates/1972/schrieffer-lecture.pdf «Macroscopic quantum phenomena from pairing in superconductors» Nobel Lecture, December 11, 1972</p>

1	2	3	4
1972	<p>Джон Бардин, 1/3 премии, США, Университет Иллинойса, р. 1908, ум. 1991 Леон Неил Купер, 1/3 премии, США, Коричневый университет, г. Провиденс р. 1930 Джон Роберт Шрифер, 1/3 премии, США, Университет Пенсильвании, р. 1931</p>	<p>«За совместное развитие теории сверхпроводимости, обычно называемой БКШ-теорией»</p>	<p>«Электронно-фононные взаимодействия и сверхпроводимость», «Микроскопика квантовых интерференционных эффектов в теории сверхпроводимости», «Макроскопика квантовых эффектов спаривания в сверхпроводниках»</p>
1973	<p>Leo Esaki, 1/4 of the prize Japan IBM Thomas J. Watson Research Center Yorktown Heights, NY, USA b. 1925 Ivar Giaever, 1/4 of the prize USA General Electric Company Schenectady, NY, USA b. 1929 (in Bergen, Norway) Brian David Josephson, 1/2 of the prize United Kingdom University of Cambridge Cambridge, United Kingdom b. 1940</p>	<p>«For their experimental discoveries regarding tunneling phenomena in semiconductors and superconductors, respectively» «For his theoretical predictions of the properties of a supercurrent through a tunnel barrier, in particular those phenomena which are generally known as the Josephson effects»</p>	<p>http://nobelprize.org/physics/laureates/1973/esaki-lecture.pdf textbf«Long journey into tunneling» Nobel Lecture, December 12, 1973 http://nobelprize.org/physics/laureates/1973/giaever-lecture.pdf «Electron tunneling and superconductivity» Nobel Lecture, December 12, 1973 http://nobelprize.org/physics/laureates/1973/josephson-lecture.pdf «The discovery of tunneling supercurrents» Nobel Lecture, December 12, 1973</p>
1973	<p>Лео Эсаки, 1/4 премии, Япония, Исследовательский центр ИВМ, р. 1925 Айвер Джайевер, 1/4 премии, США, Дженеарал Электрик, р. 1929 (в Бергене, Норвегия) Брайан Дэвид Джозефсон, 1/2 премии, Кембриджский университет, Великобритания, р. 1940</p>	<p>«За экспериментальные открытия эффекта туннелирования в полупроводниках и сверхпроводниках» «за теоретические предсказания свойств туннельного барьера, образованного сверхпроводниками, в частности явления, общеизвестного ныне под названием эффекта Джозефсона»</p>	<p>«Долгий путь к туннелированию», «Туннелирование электронов и сверхпроводимость», «Открытие туннелирования между сверхпроводниками»</p>

1	2	3	4
1977	<p>Philip Warren Anderson, 1/3 of the prize Bell Telephone Laboratories Murray Hill, NJ, USA b. 1923</p> <p>Nevill Francis Mott, 1/3 of the prize University of Cambridge Cambridge, United Kingdom b. 1905 d. 1996</p> <p>John Hasbrouck van Vleck, 1/3 of the prize USA Harvard University Cambridge, MA, USA b. 1899 d. 1980</p>	<p>«For their fundamental theoretical investigations of the electronic structure of magnetic and disordered systems»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1977/anderson-lecture.pdf</p> <p>«Local Moments and Localized States» Nobel Lecture, December 8, 1977</p> <p>http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1977/mott-lecture.pdf</p> <p>«Electrons in Glass» Nobel Lecture, December 8, 1977</p> <p>http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1977/vleck-lecture.pdf</p> <p>«Quantum Mechanics The Key to Understanding Magnetism» Nobel Lecture, December 8, 1977</p>
	<p>Филипп Уоррен Андерсон, 1/3 премии, Лаборатория «Бэлл», Мюррей Хилл, США, р. 1923</p> <p>Невилл Францис Мотт, 1/3 премии, Кембриджский университет, Кембридж, Великобритания, р. 1905, ум. 1996</p> <p>Джон Хазбрук ван Флек, 1/3 премии, Гарвардский университет, Кембридж, США, р. 1899, ум. 1980</p>	<p>«За фундаментальные теоретические исследования электронной структуры магнитных и неупорядоченных систем»</p>	<p>«Локальные моменты и локализованные состояния», «Электроны в стеклах», «Квантовая механика — ключ к пониманию магнетизма»</p>
1981	<p>Nicolas Bloembergen, 1/4 of the prize, Harvard University Cambridge, MA, USA b. 1920</p> <p>Arthur Leonard Schawlow, 1/4 of the prize, Stanford University Stanford, CA, USA b. 1921 d. 1999</p> <p>Kai M. Siegbahn, 1/2 of the prize, Uppsala University, Uppsala, Sweden b. 1918</p>	<p>«for their contribution to the development of laser spectroscopy» «For his contribution to the development of high-resolution electron spectroscopy»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1981/bloembergen-lecture.pdf «Nonlinear Optics and Spectroscopy» Nobel Lecture, December 8, 1981</p> <p>http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1981/schawlow-lecture.pdf «Spectroscopy in a New Light» Nobel Lecture, December 8, 1981</p> <p>http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1981/siegbahn-lecture.pdf «Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules and Condensed Matter» Nobel Lecture, December 8, 1981</p>

1	2	3	4
1981	<p>Николас Бломберген, 1/4 премии, Гарвардский университет, Кембридж, США, р. 1920</p> <p>Артур Леонард Шавлов, 1/4 премии, Стэнфордский университет, Стэнфорд, США, р. 1921 ум. 1999</p> <p>Кай Манне Берье Сигбан, 1/2 премии, Университет Упсалы, Упсала, Швеция р. 1918</p>	<p>«За вклад в развитие лазерной спектроскопии», «За вклад в развитие электронной спектроскопии высокого разрешения»</p>	<p>«Ядерная оптика и спектроскопия», «Спектроскопия в новом свете», «Электронная спектроскопия атомов, молекул и конденсированных материалов»</p>
1982	<p>Kenneth G. Wilson, Cornell University, Ithaca, NY, USA, b. 1936</p>	<p>«For his theory for critical phenomena in connection with phase transitions»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1982/wilson-lecture.pdf</p> <p>«The Renormalization Group and Critical Phenomena» Nobel Lecture, December 8, 1982</p>
	<p>Кеннет Вильсон, Корнелльский университет, Итака, США, р. 1936</p>	<p>«За теорию критических явлений в связи с фазовыми переходами»</p>	<p>«Перенормированная группа и критические явления»</p>
1985	<p>Klaus von Klitzing, Federal Republic of Germany, Max-Planck-Institut Festkurperforschung Stuttgart, Federal Republic of Germany, b. 1943</p>	<p>«For the discovery of the quantized Hall effect»</p>	<p>http://nobelprize.org/physics/laureates/1985/klitzing-lecture.pdf</p> <p>«The quantized hall effect» Nobel lecture, December 9, 1985</p>
	<p>Клаус фон Клицинг, Институт Макса Планка, Штутгарт, ФРГ, р. 1943</p>	<p>«За открытие квантового эффекта Холла»</p>	<p>«Квантовый эффект Холла»</p>
1986	<p>Ernst Ruska, 1/2 of the prize, Fritz-Haber-Institut, der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Federal Republic of Germany, b. 1906, d. 1988</p> <p>Gerd Binnig, 1/4 of the prize, IBM Zurich Research Laboratory, Switzerland, b. 1947</p> <p>Heinrich Rohrer, 1/4 of the prize, IBM Zurich Research Laboratory, Switzerland, b. 1933</p>	<p>«For his fundamental work in electron optics, and for the design of the first electron microscope», «For their design of the scanning tunneling microscope»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/ruska-lecture.pdf</p> <p>«The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy» Nobel Lecture, December 8, 1986</p> <p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/binnig-lecture.pdf</p> <p>«Scanning Tunneling Microscopy — From Birth to Adolescence» Nobel Lecture, December 8, 1986</p> <p>http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/rohrer-lecture.pdf</p> <p>«Scanning Tunneling Microscopy — From Birth to Adolescence» Nobel Lecture, December 8, 1986</p>

1	2	3	4
1986	<p>Эрнст Руска, 1/2 премии, Институт Фрица Хабера, Берлин, ФРГ, р. 1906, ум. 1988</p> <p>Герд Винниг 1/4 премии, Исследовательская лаборатория фирмы «IBM», Швейцария, р. 1947</p> <p>Генрих Рорер 1/4 премии, Исследовательская лаборатория фирмы «IBM», Швейцария</p>	<p>«За фундаментальные работы по электронной оптике и создание первого электронного микроскопа», «За изобретение сканирующего туннельного микроскопа»</p>	<p>«Открытие электронной микроскопии и электронного микроскопа», «Сканирующий туннельный микроскоп — от рождения до зрелости»</p>
1987	<p>J. Georg Bednorz, 1/2 of the prize, Federal Republic of Germany, IBM Zurich Research Laboratory, Switzerland, b. 1950</p> <p>K. Alexander Muller, 1/2 of the prize, IBM Zurich Research Laboratory, Switzerland, b. 1927</p>	<p>«For their important break-through in the discovery of superconductivity in ceramic materials»</p>	<p>http://nobelprize.org/physics/laureates/1987/bednorz-muller-lecture.pdf</p> <p>«Perovskit-type oxides — the new approach to high-T_c superconductivity» Nobel lecture, December 8,</p>
	<p>Йоханнес Георг Беднорц, 1/2 премии, ФРГ, Исследовательская лаборатория IBM, Швейцария, р. 1950</p> <p>Карл Алекс Мюллер, 1/2 премии, Исследовательская лаборатория IBM, Швейцария, р. 1927</p>	<p>«За важное достижение в открытии сверхпроводимости в керамических материалах»</p>	<p>«Перовскитоподобные окислы — новый подход к высокотемпературной сверхпроводимости»</p>
1991	<p>Pierre-Gilles de Gennes College de France Paris, France b. 1932</p>	<p>«For discovering that methods developed for studying order phenomena in simple systems can be generalized to more complex forms of matter, in particular to liquid crystals and polymers»</p>	<p>http://nobelprize.org/nobel-prizes/physics/laureates/1991/genness-lecture.pdf</p> <p>«Soft Matter» Nobel Lecture, December 9, 1991</p>
	<p>Пьер Жиль де Жен, Колледж де Франс, Париж, Франция, р. 1932</p>	<p>«за достижения в описании молекулярного упорядочения в сложных конденсированных системах, особенно в жидких кристаллах и полимерах»</p>	<p>«Мягкие материалы»</p>

1	2	3	4
1994	<p>Bertram N. Brockhouse, 1/2 of the prize, Canada, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, b. 1918, d. 2003</p> <p>Clifford G. Shull 1/2 of the prize, USA, Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge, MA, USA, b. 1915, d. 2001</p>	<p>«For pioneering contributions to the development of neutron scattering techniques for studies of condensed matter», «For the development of neutron spectroscopy» «For the development of the neutron diffraction technique»</p>	<p>http://nobelprize.org/physics/laureates/1994/brockhouse-lecture.pdf</p> <p>«Slow neutron spectroscopy and the grand atlas of the physical world» Nobel Lecture, December 8, 1994</p> <p>http://nobelprize.org/physics/laureates/1994/shull-lecture.pdf</p> <p>«Early development of neutron scattering» Nobel Lecture, December 8, 1994</p>
	<p>Бертрам Н. Брокхауз, 1/2 премии, Канада, р. 1918, ум. 2003</p> <p>Клифорд Г. Шалл, 1/2 премии, США, Массачусетский институт технологий, р. 1915, ум. 2001</p>	<p>«За новаторский вклад в развитие методов рассеивания нейтронов для изучения конденсированных сред», «За развитие нейтронной спектроскопии», «За развитие метода дифракции нейтрона»</p>	<p>«Спектроскопия медленных нейтронов и великий атлас физического мира», «Раннее изучение рассеяния нейтронов»</p>
	<p>Zhores I. Alferov, 1/4 of the prize, Russia, A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, St. Petersburg, Russia, b. 1930</p> <p>Herbert Kroemer, 1/4 of the prize, Federal Republic of Germany, University of California, Santa Barbara, CA, USA, b. 1928</p> <p>Jack S. Kilby, 1/2 of the prize, USA, Texas Instruments Dallas, TX, USA, b. 1923</p>	<p>«For developing semiconductor heterostructures used in high-speed- and opto-electronics», «For his part in the invention of the integrated circuit»</p>	<p>http://nobelprize.org/physics/laureates/2000/alferov-lecture.pdf</p> <p>«The double heterostructure: concept and its applications in physics, electronics and technology» Nobel Lecture December 8, 2000</p> <p>http://nobelprize.org/physics/laureates/2000/kroemer-lecture.pdf</p> <p>«Quasi-electric fields and band offsets: teaching electrons new tricks» Nobel Lecture, December 8, 2000</p> <p>http://nobelprize.org/physics/laureates/2000/kilby-lecture.pdf</p> <p>«Turning potential into realities: the invention of the integrated circuit» Nobel Lecture, December 8, 2000</p>

1	2	3	4
	<p>Жорес Иванович Алферов, 1/4 премии, Физико-технический институт им. Иоффе, Россия, р. 1930, Герберт Кремер, 1/4 премии, ФРГ, Университет Калифорнии, р. 1938 Джек С. Килби, 1/2 премии, США, р. 1923</p>	<p>«За открытие полупроводниковых гетероструктур, используемых в высокоскоростной оптоэлектронной связи», «За вклад в изобретение интегральной схемы»</p>	<p>«Двойные гетероструктуры: свойства и их использование в физике, электронике и технологиях» «Квазиэлектрические поля и разрывы зон: новое поведение электронов» «Переход от возможного к реальности: изобретение интегральной схемы»</p>
<p>2003</p>	<p>Alexei A. Abrikosov, 1/3 of the prize, USA and Russia, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA, b. 1928, Vitaly L. Ginzburg, 1/3 of the prize, Russia, P.N. Lebedev Physical Institute, Moscow, Russia, b. 1916 Anthony J. Leggett, 1/3 of the prize, United Kingdom and USA, University of Illinois, Urbana, IL, USA b. 1938</p>	<p>«For pioneering contributions to the theory of superconductors and superfluids»</p>	<p>http://nobelprize.org/physics/laureates/2003/abrikosov-lecture.pdf «Type II superconductors and the vortex lattice» Nobel Lecture, December 8, 2003 http://nobelprize.org/physics/laureates/2003/ginzburg-lecture.pdf «On superconductivity and superfluidity» Nobel Lecture, December 8, 2003 На русском языке http://data.ufn.ru/Ginzburg/Gin_nob_r.pdf http://nobelprize.org/physics/laureates/2003/ginzburg-lecture.pdf «On superconductivity and superfluidity» Nobel Lecture, December 8, 2003 На русском языке http://data.ufn.ru/Ginzburg/Gin_nob_r.pdf</p>
	<p>Алексей А. Абрикосов, 1/3 премии, США и Россия, Аргонская Национальная лаборатория, р. 1928 Виталий Л. Гинзбург, 1/3 премии Россия, Институт физики, им. П.Н. Лебедева, р. 1916 Энтони Дж. Лаггет, 1/3 премии, Великобритания и США, Университет Иллинойса, р. 1938</p>	<p>«За новаторский вклад в теорию сверхпроводимости и сверхтекучести»</p>	<p>«Сверхпроводники типа-II и вихревые решетки», «Сверхпроводимость и сверхтекучесть», «Сверхтекучий He-3: первые дни с точки зрения теоретика»</p>

1	2	3	4
2010	<p>Andrey Geim, 1/2 of the prize, School of Physics and Astronomy, The University of Manchester, UK, b. 1958</p> <p>Konstantin Novoselov, 1/2 of the prize School of Physics and Astronomy, The University of Manchester, UK, b. 1974</p>	«For groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene»	<p>http://nobelprize.org/physics/laureates/2010/geim-lecture.pdf</p> <p>http://nobelprize.org/physics/laureates/2010/novoselov-lecture.pdf</p>
	<p>Андрей Гейм 1/2 премии Школа физики и астрономии при Манчестерском университете, Великобритания, р. 1958</p> <p>Константин Новоселов 1/2 премии Школа физики и астрономии при Манчестерском университете, Великобритания, р. 1974</p>	«За передовые эксперименты с двумерным материалом графеном»	<p>«Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену»//УФН Т. 181, № 12. 2011. С. 1284–1298</p> <p>«Графен: материалы Флатландии»//УФН Т. 181, № 12. 2011. С. 1299–1311</p>

http://nobelprize.org/chemistry/ Нобелевские премии по химии, связанные с тематикой физики твердого тела			
Дата присуждения	Авторы	Формулировка Нобелевского комитета	Ссылка на текст нобелевской лекции
1	2	3	4
1996	<p>Robert F. Curl Jr., 1/3 of the prize USA, Rice University Houston, TX, USA, b. 1933</p> <p>Sir Harold W. Kroto, 1/3 of the prize, United Kingdom University of Sussex, Brighton, United Kingdom, b. 1939</p> <p>Richard E. Smalley, 1/3 of the prize, USA Rice University, Houston, TX, USA, b. 1943</p>	«For their discovery of fullerenes»	<p>http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1996/curl-lecture.pdf</p> <p>«Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture» Nobel Lecture, December 7, 1996</p> <p>http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1996/kroto-lecture.pdf</p> <p>«Symmetry, space, stars and C₆₀» Nobel Lecture, December 7, 1996</p> <p>http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1996/smalley-lecture.pdf</p> <p>«Discovering the fullerenes» Nobel Lecture, December 7, 1996</p>

1	2	3	4
1996	<p>Роберт Ф. Курт Дж., 1/3 премии, Университет Райса, Хьюстон, США, р. 1933</p> <p>Сер Гарольд В. Крото, 1/3 премии, Бриджтоун, Великобритания, Университет Суссекса, р. 1939,</p> <p>Ричард И. Смайли, 1/3 премии, Университет Райса, Хьюстон, США, р. 1943</p>	«За открытие фуллеренов»	«Заря фуллеренов: эксперимент и гипотезы», «Симметрия, космос, звезды и C ₆₀ », «Открытие фуллеренов»
2011	<p>Daniel Shechtman, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, b. 1941</p>	«For the discovery of quasicrystals»	http://nobelprize.org/chemistry/2011
	<p>Дан Шехтман, Израильский технологический институт, Хайфа, Израиль, р. 1941</p>	«За открытие квазикристаллов»	Лекция не проводилась

Приложение Г

Графен

В главе 1 были кратко рассмотрены некоторые аллотропные модификации углерода, среди которых выделяются алмаз, графит, углеродные нанотрубки и фуллерены. Еще одной модификацией, которой будет посвящено данное приложение, является сравнительно недавно обнаруженная кристаллическая форма углерода — графен. Этот материал представляет собой одиночный слой атомов углерода, соединенных между собой, как и в графите, в виде шестичленных колец (рис. Г.1). Таким образом, в отличие от обычных кристаллов, имеющих трехмерную (3D) кристаллическую решетку, графен является двумерной (2D) структурой. Атомы углерода находятся здесь в состоянии sp^2 -гибридизации и соединены посредством σ - и π -связей. Благодаря тому, что графен практически представляет 2D-кристалл, он проявляет совершенно особые уникальные свойства.

Хотя представление о графене сложилось уже достаточно давно, однако получить его впервые удалось только в 2004 году. К настоящему времени появилось уже достаточно много работ по изучению физических свойств этого материала, на его основе были созданы и продолжают появляться новые устройства, характеристики которых иногда на несколько порядков превышают те, которые имеют уже существовавшие аналоги. Одни из первых революционных открытий, связанных с получением и исследованием электрофизических свойств графена, были сделаны Геймом и Новоселовым, за что в 2010 году им была присуждена Нобелевская премия (приложение В).

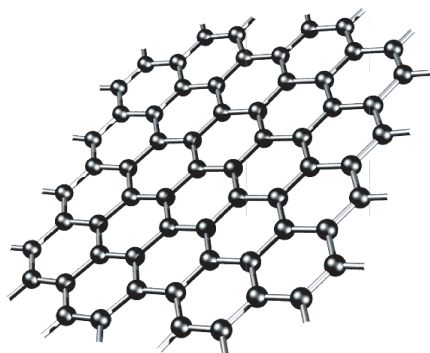


Рис. Г.1. Модель структуры графена (сферы — атомы углерода)

Небольшие фрагменты графеновых слоев впервые удалось получить при механическом воздействии на высокоориентированный пиролитический графит [122]. Сначала образец пиролитического графита со слоями «параллельными поверхности» помещают между липкими лентами и отщепляют раз за разом тонкие слои графита до тех пор, пока не будет получен достаточно тонкий слой. Среди получаемых при этом тонких пленок могут попадаться и однослойные, которые



и представляют интерес. После отшелушивания тонкие пленки графена размещают к подложке из оксида кремния. Таким способом оказывается достаточно трудно получить пленку определенного размера и формы в фиксированных частях подложки (горизонтальные размеры пленок составляют обычно около 10 мкм). Вид и размеры получившихся пленок можно оценить даже с помощью оптического микроскопа. После отделения получившиеся пленки готовят для измерений. С помощью атомно-силового микроскопа определяют реальную толщину пленки (для графена она должна составлять около 1 нм). Используя электронную литографию и реактивное плазменное травление, задают форму образца для электрофизических измерений.

Листы графена также можно приготовить из графита, используя химические методы [123]. В этом случае микрористаллы графита подвергаются действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется, и на краях образца появляются карбоксильные группы графена. Их превращают в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под действием октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм. Меняя органические растворители и другие реактивы, можно получить нанометровые слои графита.

Существуют и другие химические методы получения графена. В работе [124] описан еще один химический метод получения графена, встроенного в полимерную матрицу.

Следует упомянуть и другие два метода: радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы [125] и рост при высоком давлении и температуре [126]. Из этих методов только последний реализует получение пленок большой площади.

Если кристалл пиролитического графита и подложку поместить между электродами, то, как показано в работе [127], можно добиться того, чтобы слои графита с поверхности, среди которых оказываются пленки атомарной толщины, под действием электрического поля перемещались на подложку из оксида кремния. Для предотвращения пробоя (между электродами прикладывали напряжение от 1 до 13 кВ) между электродами также помещали тонкую пластину слюды.

В работах [128, 129] описано получение графена, выращенного на подложках из карбида кремния SiC. Графеновый слой формируется при термическом разложении поверхности подложки SiC. Этот метод получения графена оказался гораздо более подходящим для промышленного производства. Было показано, что, несмотря на то, что толщина слоя графита составляет больше одного монослоя, в проводимости участвует только один слой в непосредственной близости от подложки, поскольку на границе SiC-C из-за разности работ выхода двух материалов образуется нескомпенсированный заряд.

Г.1. Атомная структура графена

Идеальная структура графена описывается плоскостью, состоящей из шестиугольных ячеек, т. е. представляет собой двумерную гексагональную кристал-

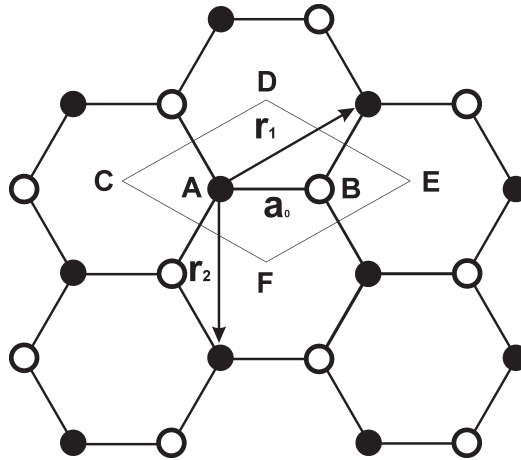


Рис. Г.2. Фрагмент гексагональной решетки графена. $CDEF$ — одна элементарная ячейка, полыми и закрашенными кружками показаны атомы углерода, принадлежащие различным подрешеткам, r_1 и r_2 — вектора трансляций

лическую решетку, не являющуюся решеткой Бравэ (рис. Г.2).

На элементарную ячейку графена приходится 2 атома углерода, обозначенные на рис. Г.2 буквами A и B . Каждый из них при трансляции на некоторый произвольный вектор $\vec{R}_A = m\vec{r}_1 + n\vec{r}_2$ (где m и n — целые числа), образует подрешетку из эквивалентных ему атомов. Таким образом, свойства кристалла не зависят от выбора точки наблюдения, которая может быть расположена в эквивалентных узлах кристалла.

Расстояние между ближайшими атомами углерода в шестиугольниках, обозначенное a_0 , составляет 1,42 Å. Период решетки графена равен $a = \sqrt{3}a_0 = 2,46$ Å. Если выбрать за начало координат точку, соответствующую узлу кристаллической решетки A , из которой начинаются векторы трансляций с длиной r_1 и r_2 , равной периоду решетки a , и ввести двумерную декартову систему координат в плоскости графена с осью ординат, направленной вверх, и осью абсцисс, направленной по отрезку, соединяющему соседние узлы A и B , то тогда координаты концов векторов трансляций \vec{r}_1 и \vec{r}_2 запишутся в виде:

$$r_1 = [\sqrt{3}a/2, -a], \quad r_2 = [0, a], \quad (\text{Г.1})$$

а координаты концов соответствующих им векторов обратной решетки —

$$H_1 = [2/(\sqrt{3}a), 0], \quad H_2 = [1/(\sqrt{3}a), 1/a]. \quad (\text{Г.2})$$

В декартовых координатах положение атомов B (на рисунке Г.2 показаны полыми кружками), ближайших к узлу подрешетки A (показаны закрашенными кружками), задается в виде:

$$[a/\sqrt{3}, 0], \quad [-a/(2\sqrt{3}), a/2], \quad [-a/(2\sqrt{3}), -a/2]. \quad (\text{Г.3})$$

Вообще, согласно теории, двумерные кристаллы не могут существовать, поскольку тепловые флуктуации должны приводить к их плавлению. Однако выво-

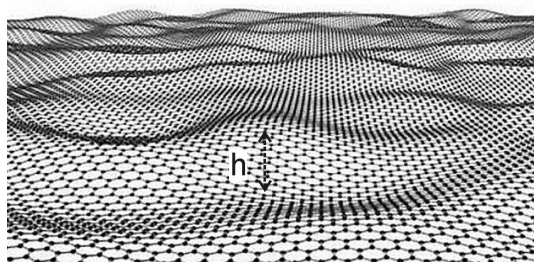


Рис. Г.3. Схематическое изображение реального (по данным эксперимента) монослоя графена

ды теории справедливы для двумерного пространства, тогда как графен является частью пространства трехмерного. Это приводит к тому, что реальный графен представляет собой не идеально плоский (рис. Г.1), а каким-либо образом деформированный (изогнутый) в направлении, перпендикулярном своей плоскости, слой (рис. Г.3). Теоретически существует возможность стабилизации плоского слоя из атомов углерода в решетке графена за счет взаимодействия между продольными и поперечными длинноволновыми модами колебаний составляющих его атомов. Между тем все исследованные до настоящего времени графеновые слои не были изолированы от окружения, а представляли собой фактически части трехмерных объектов, поскольку либо поддерживались подложкой, либо внедрялись в какую-либо матрицу.

Просвечивающая электронная микроскопия и электронная дифракция показали, что при сканировании вдоль графенового слоя нормаль к поверхности поворачивается на несколько градусов (в среднем на 10°), т. е. слой не является абсолютно плоским. Высота «волн», образующихся при изгибе графена (рис. Г.3), достигает, как показали оценки, $h = 10 \text{ \AA}$. Интересно, что в двухслойных образцах величина h значительно меньше, а поверхность образцов, образованных тремя и более графеновыми слоями, является атомарно гладкой. Таким образом, структурная устойчивость монослоев графена обусловлена их деформацией. Дефекты (например, дислокации), свойственные для обычных трехмерных кристаллов, в графене обнаружены не были. Однако в графене могут присутствовать другого рода дефекты в виде пяти- и семиугольных колец. Первые приводят к сворачиванию графеновой сетки в конус, а при их определенной концентрации могут образовываться молекулы фуллеренов. Присутствие семиугольных ячеек приводит к образованию седловидных искривлений атомной плоскости графена.

Г.2. Электрические свойства графена

Кристаллическая структура материала находит отражение во всех его физических свойствах. В особенности сильно от порядка, в котором расположены атомы в кристаллической решетке, зависит зонная структура кристалла.

Впервые зонная структура графена была теоретически рассчитана в работе [130] в приближении сильно связанных электронов. На внешней оболочке атома

углерода находится 4 электрона, три из которых образуют связи с соседними атомами решетки при перекрывании sp^2 -гибридизированных орбиталей, а оставшийся электрон находится в $2p_z$ -состоянии. Именно это состояние графита приводит к образованию ван-дер-ваальсовых связей между плоскостями гексагональных сеток, а в графене оно ответственно за образование энергетических зон.

В приближении сильно связанных электронов полная волновая функция всех электронов кристалла записывается в виде суммы волновых функций электронов из разных подрешеток:

$$\psi = \varphi_1 + \lambda\varphi_2, \quad (\text{Г.4})$$

где коэффициент λ — некий неизвестный (вариационный) параметр, который определяется из условия минимума энергии системы. Входящие в уравнение волновые функции φ_1 и φ_2 записываются в виде суммы волновых функций отдельных электронов в различных подрешетках кристалла:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \sum_A e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_A} X(\vec{r} - \vec{r}_A), \\ \varphi_2 &= \sum_A e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}_B} X(\vec{r} - \vec{r}_B). \end{aligned} \quad (\text{Г.5})$$

Здесь \vec{r}_A и \vec{r}_B — радиус-векторы, проведенные из начала координат в узлы A и B кристаллической решетки графена, а $X(\vec{r} - \vec{r}_A)$ и $X(\vec{r} - \vec{r}_B)$ — волновые функции электронов, локализованных вблизи этих узлов.

В приближении сильной связи одной из основных ее характеристик является интеграл перекрытия I_0 , который характеризует силу взаимодействия. Особенностью I_0 является то, что его значение быстро спадает с увеличением межатомных расстояний. Вследствие этого взаимодействие волновой функции центрального атома A с волновыми функциями атомов B , расположенных на первой координационной окружности (рис. Г.4), вносит основной вклад в формирование зонной структуры графена.

При учете вклада в энергию только ближайших атомов, координаты которых задаются выражениями (Г.3), формула для расчета энергетического спектра электронов в графене будет иметь вид:

$$E = \pm \sqrt{I_0^2 (1 + 4 \cos^2 \pi k_y a + 4 \cos \pi k_y a \cdot \cos \pi k_x \sqrt{3} a)}, \quad (\text{Г.6})$$

где знак «+» соответствует электронам, а знак «-» — дыркам.

На рис. Г.5 показан вид изоэнергетических линий в спектре графена, рассчитанном по формуле (16.6).

Из уравнения (Г.6) следует, что вблизи точек соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости (K и K'), которые называются *точками Дирака*, закон дисперсии для электронов в графене линеен и представляется в виде:

$$E = \hbar v_F k, \quad (\text{Г.7})$$

где v_F — скорость Ферми, экспериментальное значение которой составляет 10^6 м/с, k — модуль волнового вектора в двумерном пространстве с компонентами (k_x, k_y) отсчитанного от точек Дирака K или K' .

Очень важным результатом является то, что такого рода спектром обладает фотон, поэтому говорят, что электроны и дырки, энергия для которых выража-

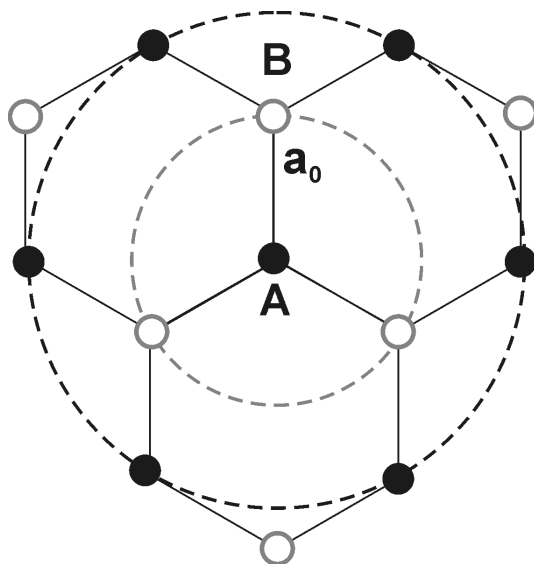


Рис. Г.4. Ближайшее окружение атома углерода A в кристаллической решетке графена. Пунктирными линиями показаны первая и вторая координационные окружности

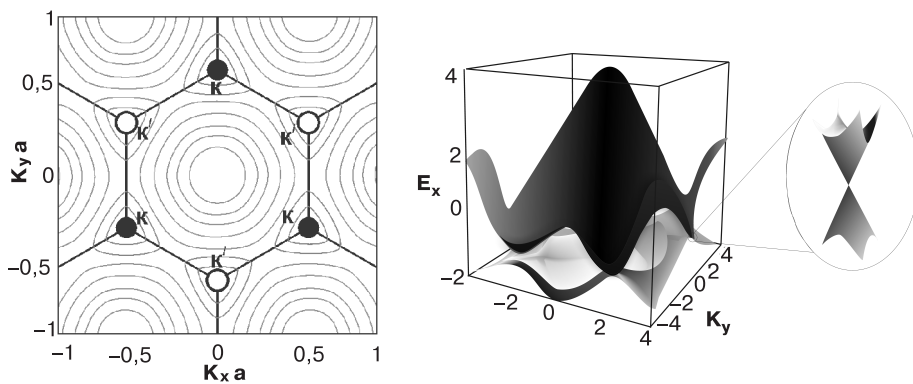


Рис. Г.5. Зонная структура графена: a — линии постоянной энергии в спектре графена (шестиугольник — первая зона Бриллюэна, точки K и K' обозначают две долины в k -пространстве с неэквивалентными волновыми векторами), b — энергетический спектр графена (справа — увеличенное изображение $E(k_x, k_y)$ в окрестности одной из точек Дирака)

ется формулой (Г.7), в графене, так же как и фотон, обладают нулевой эффективной массой. Скорость Ферми v_F играет роль эффективной скорости света. Так как электроны и дырки являются фермионами, то они должны описываться уравнением Дирака, но с нулевой массой частиц и античастиц (аналогично уравнениям для безмассовых нейтрино). Кроме того, так как графен — двухдолинный полуметалл, то уравнение Дирака должно быть модифицировано для

учета электронов и дырок из разных долин (K, K'). В итоге получается восемь дифференциальных уравнений первого порядка, которые включают такие характеристики носителей, как принадлежность к определенной подрешетке (A или B) кристалла, нахождение в долине (K или K') и проекция спина. Решения этих уравнений описывают частицы с положительной энергией (электроны) и античастицы с отрицательной энергией (дырки). Обычно спин электрона в отсутствие сильных магнитных полей не принимают во внимание. С учетом сказанного гамильтониан уравнения Дирака записывается в виде:

$$H_0 = -i\hbar v \begin{pmatrix} \sigma & \nabla & 0 \\ 0 & \sigma^* & \nabla \end{pmatrix} = -i\hbar v \begin{pmatrix} 0 & \nabla_x - i\nabla_y & 0 & 0 \\ \nabla_x + i\nabla_y & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \nabla_x + i\nabla_y \\ 0 & 0 & \nabla_x - i\nabla_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{Г.8})$$

где $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$ — вектор-строка, состоящая из матриц Паули.

Линейный закон дисперсии приводит к линейной зависимости плотности состояний от энергии, в отличие от обычных систем с параболическим законом дисперсии, где плотность состояний не зависит от энергии. Плотность состояний в графене задается стандартным способом:

$$N = g_s g_v \int \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2} = g_s g_v \int \frac{2\pi k dk}{(2\pi)^2} = \int \frac{g_s g_v |E|}{2\pi \hbar^2 v_F} dE. \quad (\text{Г.9})$$

Выражение под интегралом и есть искомая плотность состояний, приходящаяся на единицу площади:

$$\nu(E) = \frac{g_s g_v |E|}{2\pi \hbar^2 v_F}, \quad (\text{Г.10})$$

g_s и g_v — спиновое и долинное вырождение соответственно. Модуль энергии в выражениях (Г.8) и (Г.9) появляется для описания одной формулой плотности состояний электронов и дырок. Из формулы (Г.9) видно, что при нулевой энергии плотность состояний равна нулю, т.е. при нулевой температуре носители отсутствуют.

Концентрация электронов проводимости задается интегралом по энергии:

$$n = \int_0^\infty \frac{\nu(E)}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} dE \quad (\text{Г.11})$$

где E_F — уровень Ферми.

Если температура мала по сравнению с температурой Ферми, то для расчета концентрации можно ограничиться случаем вырожденного электронного газа:

$$n = \int_0^{E_F} \frac{g_s g_v E}{2\pi \hbar^2 v_F^2} dE = \frac{g_s g_v}{2\pi \hbar^2 v_F^2} \frac{E_F^2}{2}. \quad (\text{Г.12})$$

Концентрацией носителей можно управлять с помощью затворного напряжения V_g . Эти величины связаны простым соотношением $n = 7,2 \cdot 10^{14} V_g$ (при толщине диэлектрика 300 нм).

Здесь также следует обратить внимание на тот факт, что появление линейного закона дисперсии при рассмотрении гексагональной решетки графена не является уникальной особенностью для данного типа кристаллической структуры, а может появляться и при существенном искажении решетки.

Эффективная масса носителей в графене

Как уже было сказано выше, благодаря линейному закону дисперсии эффективная масса электронов и дырок в графене равна нулю. Однако в магнитном поле возникает другая масса, связанная с движением электрона по замкнутым орбитам и называемая *циклотронной массой*. Связь между циклотронной массой и энергетическим спектром для носителей в графене получается из следующего рассмотрения. Энергия уровней Ландау для уравнения Дирака задается в виде:

$$E_{LL} = \sqrt{2e\hbar v_F B(N + 1/2 \pm 1/2)}, \quad (\text{Г.13})$$

где знак « \pm » соответствует спиновому расщеплению. Плотность состояний в графене осциллирует как функция, обратная магнитному полю, и ее частота равна:

$$\omega_F = \frac{\hbar}{2\pi e} S(E), \quad (\text{Г.14})$$

где $S(E) = \pi k^2$ — площадь орбиты электрона в пространстве волновых векторов на уровне Ферми. Осциллирующий характер плотности состояний приводит к осцилляциям магнетосопротивления, что эквивалентно эффекту Шубникова — де Гааза в обычных двумерных системах. Исследуя температурную зависимость амплитуды осцилляций, находят циклотронную массу носителей.

Из периода осцилляций также можно определить концентрацию носителей:

$$n = \frac{4\omega_F e}{h}. \quad (\text{Г.15})$$

Циклотронная масса носителя, которая в данном случае представляет собой его эффективную массу, связана с площадью орбиты электрона следующим соотношением [47]:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S(E)}{\partial E}. \quad (\text{Г.16})$$

Если принять во внимание линейный закон дисперсии для носителей в графене (Г.7), то зависимость эффективной массы от концентрации задается формулой:

$$m^* = \frac{\hbar k_F}{v_F} = \frac{E}{v_F^2} = \left(\frac{\hbar^2 n}{4\pi v_F^2} \right)^{1/2}. \quad (\text{Г.17})$$

На рис. Г.6 показаны экспериментальная и рассчитанная по формуле (Г.5) зависимости приведенной эффективной массы (m^*/m_0) от концентрации носителей [122]. Видно, что экспериментальные результаты достаточно хорошо согласуются с теоретическими расчетами, что является доказательством линейности закона дисперсии в графене.

Проводимость

В работах [131–134] теоретически было показано, что основное ограничение подвижности электронов и дырок в графене, сформированном на кремниевой подложке, возникает из-за заряженных примесей в диэлектрике (SiO_2). В связи с этим представляет большой практический интерес получение подвешенных

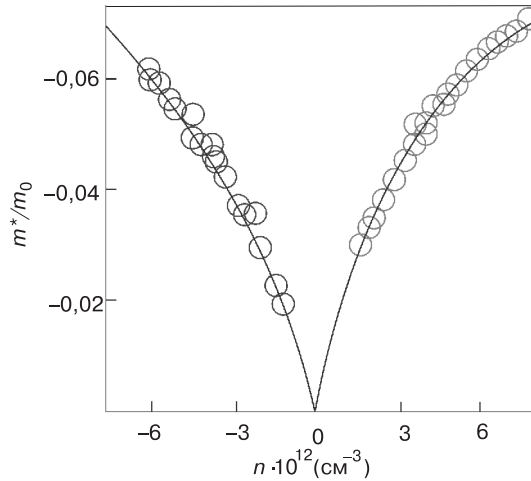


Рис. Г.6. Зависимость приведенной циклотронной массы от концентрации носителей. Отрицательные и положительные значения n относятся к электронам и дыркам соответственно. Круги соответствуют экспериментальным результатам, полученным из температурной зависимости амплитуды осцилляций магнетосопротивления; сплошная линия — результаты расчета по формуле (Г.15) (m_0 — масса покоя)

пленок графена. Показано, что это должно увеличить подвижность до $2 \cdot 10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В настоящее время максимальная достигнутая подвижность носителей тока в графене составляет $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, которая была получена в образце, подвешенном над слоем диэлектрика на высоте 150 нм (часть диэлектрика была удалена с помощью жидкого растворителя). Графеновый слой поддерживался при помощи широких контактов. Для улучшения подвижности образец подвергался очистке от примесей на поверхности посредством пропускания тока, который нагревал весь образец до 900 К в вакууме.

Идеальную двумерную пленку в свободном состоянии, как было сказано выше, нельзя получить из-за ее термодинамической неустойчивости. Но если в пленке будут дефекты или она будет деформирована в пространстве, то такая «неидеальная» пленка может существовать без контакта с подложкой. В эксперименте [134] с использованием просвечивающего электронного микроскопа было показано, что свободные пленки графена существуют и образуют поверхность сложной волнистой формы с латеральными размерами пространственных неоднородностей около 5–10 нм и высотой 1 нм. В статье [135] была показана возможность создания свободной от контакта с подложкой пленки, закрепленной с двух краев, которая может представлять собой нанoeлектромеханическую систему. В данном случае подвешенный графен можно рассматривать как мембрану, изменение частоты механических колебаний которой предлагается использовать для детектирования массы, силы и заряда, т. е. в качестве высокочувствительного сенсора.

Другая возможность — это использование графенового слоя в качестве транзистора. Диэлектрическая кремниевая подложка, на которой располагается гра-

фен, должна быть сильно легирована, чтобы ее можно было использовать в качестве обратного затвора, при помощи которого можно управлять концентрацией носителей тока и даже изменять тип проводимости. Поскольку графен является полуметаллом, то приложение положительного напряжения к затвору приводит к электронной проводимости графена, и напротив — если приложить отрицательное напряжение, то основными носителями становятся дырки, поэтому в принципе нельзя обеднить полностью графен от носителей. Если графит состоит из нескольких десятков слоев, то электрическое поле достаточно хорошо экранировано, как и в металлах, огромным количеством носителей в полуметалле [136]. В идеальном случае, когда отсутствует легирование и затворное напряжение равно нулю, не должно быть носителей тока, что должно приводить к отсутствию проводимости. Но, как показывают эксперименты и теоретические работы, вблизи дираковской точки или точки электронейтральности для дираковских фермионов существует конечное значение проводимости, хотя величина минимальной проводимости зависит от метода расчета. Эта идеальная область не изучена просто потому, что нет достаточно чистых образцов. В действительности все пленки графена соединены с подложкой, и это приводит к неоднородностям, флуктуациям потенциала, что ведет к пространственной неоднородности типа проводимости по образцу, поэтому даже в точке электронейтральности концентрация носителей теоретически не меньше, чем 10^{12} см⁻². Здесь проявляется отличие от обычных систем с двумерным электронным или дырочным газом, а именно — отсутствует переход металл — диэлектрик.

Г.3. Применение графена

Графен обладает максимальной среди всех известных материалов подвижностью носителей заряда, что делает его очень перспективным материалом для использования в самых различных приложениях. В частности, он может стать материалом, на основе которого будут разработаны новые приборы нанoeлектроники, и является реальным претендентом на замену кремния в интегральных микросхемах.

Предполагается, что на основе графена можно будет создать баллистический транзистор. В 2006 году группа исследователей из технологического института штата Джорджии опубликовала результаты работ по получению полевого транзистора на графене, а также квантово-интерференционного прибора [137]. Исследователи полагают, что благодаря их достижениям в скором времени появится новый класс графеновой нанoeлектроники с базовой толщиной транзисторов до 10 нм. На пути создания такого устройства, однако, существуют немалые трудности. Дело в том, что использовать напрямую графен при создании полевого транзистора, в котором отсутствовали бы токи утечки, пока не представляется возможным. Поскольку в этом материале отсутствует запрещенная зона, то нельзя добиться существенной разности в сопротивлении при любых приложенных к затвору напряжениях. Это делает невозможным задание двух состояний, пригодных для двоичной логики: проводящего и непроводящего. Для решения этой проблемы нужно создать каким-либо образом запрещенную зону достаточной

ширины при рабочей температуре. Один из возможных способов предложен в работе [138], в которой предлагается создать тонкие полоски графена с такой шириной, чтобы благодаря квантово-размерному эффекту ширина запрещенной зоны была достаточной для перехода в диэлектрическое (закрытое) состояние прибора при комнатной температуре (28 мэВ соответствует ширине полоски 20 нм). Благодаря высокой подвижности электронов $10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ быстродействие такого транзистора будет заметно выше. Несмотря на то, что это устройство уже способно работать как транзистор, затвор к нему еще не создан.

Другая область применения предложена в статье [139] и заключается в использовании графена в качестве очень чувствительного сенсора для обнаружения отдельных молекул химических веществ, адсорбируемых на поверхности пленки. В этой работе исследовались такие вещества, как NH_3 , CO , H_2O , NO_2 . Сенсор размером 1×1 мкм использовался для детектирования присоединения отдельных молекул окиси азота к графену. Принцип действия этого сенсора заключается в том, что разные молекулы могут выступать как доноры и акцепторы, что, в свою очередь, ведет к изменению сопротивления графена. Показано, что молекула NO_2 является хорошим акцептором из-за своих парамагнитных свойств, а диамагнитная молекула N_2O_4 создает уровень близко к точке электро-нейтральности. В общем случае примеси, молекулы которых имеют магнитный неспаренный электрон и, как следствие, нескомпенсированный магнитный момент, обладают более сильными легирующими свойствами.

Еще одна перспективная область применения графена — его использование для изготовления электродов в ионисторах (суперконденсаторах) в качестве перезаряжаемых источников тока. Опытные образцы ионисторов на графене имеют удельную энергоемкость 32 Вт·ч/кг, сравнимую с таковой для свинцово-кислотных аккумуляторов (30–40 Вт·ч/кг).

Приведенные здесь сведения о возможных и уже реализованных применениях графена содержат лишь малую часть существующей и постоянно пополняемой информации об удивительных свойствах этого материала и их возможных приложениях в самых разнообразных областях.

Решение задач

Глава I. Принципы строения твердых тел. Элементы кристаллографии

1.1. Нормаль к плоскости (hkl) есть вектор \vec{H} обратной решетки [142]

$$\vec{H} = a^* \vec{h} + b^* \vec{k} + c^* \vec{l}. \quad (1.1.1)$$

Угол между плоскостями равен углу между нормальями к ним

$$\vec{H}_1 = a^* \vec{h}_1 + b^* \vec{k}_1 + c^* \vec{l}_1; \quad \vec{H}_2 = a^* \vec{h}_2 + b^* \vec{k}_2 + c^* \vec{l}_2.$$

Выразим косинус угла между векторами \vec{H}_1 \vec{H}_2 ($\cos \varphi$) через скалярное произведение векторов $(\vec{H}_1 \vec{H}_2) = |\vec{H}_1| \cdot |\vec{H}_2| \cdot \cos \varphi$. Отсюда следует, что

$$\cos \varphi = \frac{(\vec{H}_1 \vec{H}_2)}{|\vec{H}_1| \cdot |\vec{H}_2|}. \quad (1.1.2)$$

Учтем, что для ортогональных систем, которыми являются кристаллы кубической, тетрагональной и ромбической сингоний, периоды обратной решетки можно представить в виде: $a^* = 1/a$; $b^* = 1/b$; $c^* = 1/c$.

Примем \vec{i} , \vec{j} , \vec{k} как единичные вектора нормалей к плоскостям $(h_1 k_1 l_1)$; $(h_2 k_2 l_2)$. Тогда

$$\begin{aligned} (\vec{H}_1 \vec{H}_2) &= \left(\frac{h_1}{a} \vec{i}_1 + \frac{k_1}{b} \vec{j}_1 + \frac{l_1}{c} \vec{k}_1 \right) \cdot \left(\frac{h_2}{a} \vec{i}_2 + \frac{k_2}{b} \vec{j}_2 + \frac{l_2}{c} \vec{k}_2 \right). \\ \vec{i}_1 \cdot \vec{i}_2 &= 1; \quad \vec{i}_1 \cdot \vec{j}_2 = 0; \quad \vec{i}_1 \cdot \vec{k}_2 = 0; \quad \vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2 = 1; \quad \vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2 = 1; \quad \vec{k}_1 \cdot \vec{j}_2 = 0. \\ (\vec{H}_1 \vec{H}_2) &= \frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}. \\ |\vec{H}_1|^2 &= \frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}; \quad |\vec{H}_2|^2 = \frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}. \end{aligned}$$

1. Общая запись $\cos \varphi$ справедлива для случая ромбической сингонии, где $a \neq b \neq c$:

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\left(\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2} \right)^{1/2} \left(\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2} \right)^{1/2}}. \quad (1.1.3)$$

2. Для тетрагональной сингонии $a = b \neq c$, поэтому

$$\cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2} \right)^{1/2} \left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2} \right)^{1/2}}. \quad (1.1.4)$$

3. Для кубической сингонии $a = b = c$

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}. \quad (1.1.5)$$

1.2. Используем для решения задачи понятие вектора обратной решетки \vec{H} .

$$\vec{H} = a^*h + b^*k + c^*l.$$

Вектор \vec{H} перпендикулярен оси зоны, так как он перпендикулярен плоскости с индексами (hkl) , а ось зоны лежит в этой плоскости (рис. 1.2.1).

Пусть $\vec{Z} = \vec{a}U + \vec{b}V + \vec{c}W$ — вектор оси зоны.

Тогда

$$(\vec{H} \vec{Z}) = |\vec{H}| \cdot |\vec{Z}| \cdot \cos \varphi = 0, \quad (1.2.1)$$

так как $\cos \varphi = 0$ при $\varphi = 90^\circ$.

Кроме того,

$$(\vec{H} \vec{Z}) = (a^*h + b^*k + c^*l)(\vec{a}U + \vec{b}V + \vec{c}W).$$

Из свойств обратной решетки следует, что $\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1$, а $\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0$. Тогда

$$(\vec{H} \vec{Z}) = hU + kV + lW. \quad (1.2.2)$$

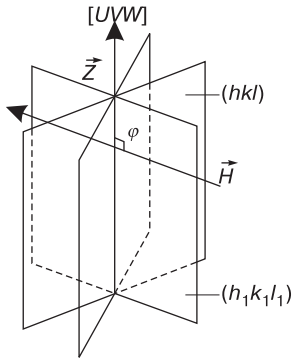


Рис. 1.2.1. Кристаллографическая зона, ось которой имеет индексы $[h_1k_1l_1]$ (рис. 1.3.1).

Следовательно, $hU + kV + lW = 0$.

1.3. Рассмотрим послойное расположение атомов в ГЦК ячейке ABCABCABC... (рис. 1.3.1).

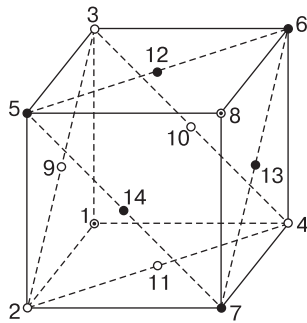


Рис. 1.3.1. Послойное расположение атомов в ГЦК ячейке

В слое А на рисунке показан только один атом с номером 1, а следующий слой того же типа содержит атом с номером 8. Слой В представлен атомами с номерами 2, 3, 4, 9, 10, 11, а слой С — атомами с номерами 5, 6, 7, 12, 13, 14.

Атомы 12, 13, 14 слоя С и атом 8 слоя А образуют между собой тетраэдрическую пустоту (рис. 1.3.2), а атомы 9, 10, 11 слоя В и 12, 13, 14 слоя С образуют октаэдрическую пустоту (рис. 1.3.3).

а) Рассмотрим октаэдрическую пустоту.

Для этого построим сечение шаров плоскостью, проходящей через узлы с номерами 9, 10, 14, 13 (рис. 1.3.4).

Рис. 1.3.1. Послойное расположение атомов в ГЦК ячейке

Если R — радиус атомов, образующих ГЦК ячейку, а r — радиус внедренного в октаэдрическую пустоту атома, то, переходя к периоду ячейки, из простых геометрических соображений получим $4R = a\sqrt{2} \Rightarrow R = a\sqrt{2}/4$. Из рис. 1.3.4 $2(R + r) = a$, или $R + r = R\sqrt{2}$, поэтому $r \approx 0,414R$. Следовательно, радиус внедренного в октаэдростоту атома не может превышать $r \approx 0,414a$

б) Рассмотрим тетраэдрическую пустоту.

Обозначим $ABCD$ — правильный тетраэдр, сложенный атомами 8, 12, 13, 14 (рис. 1.3.5, а). Ребро тетраэдра имеет длину, равную $2R$.

Построим сечение тетраэдра плоскостью ADE , перпендикулярной ребру BC (рис. 1.3.5, б).

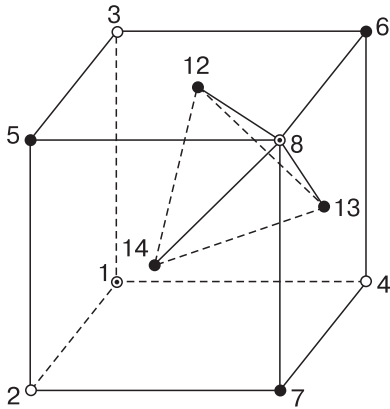


Рис. 1.3.2. Тетраэдрическая пустота

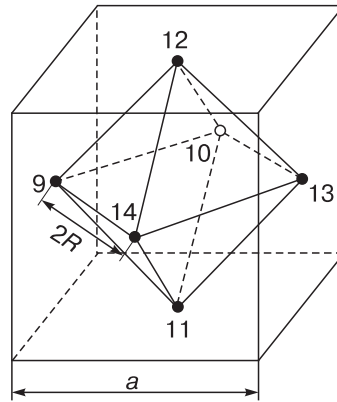


Рис. 1.3.3. Октаэдрическая пустота

Высота DN перпендикулярна AE , а AK перпендикулярна DE .

$$AE = DE; \quad AC = 2R; \quad EC = R; \quad AE \perp BC.$$

$$AE = DE = \sqrt{AC^2 - CE^2} = \sqrt{4R^2 - R^2} = R\sqrt{3}.$$

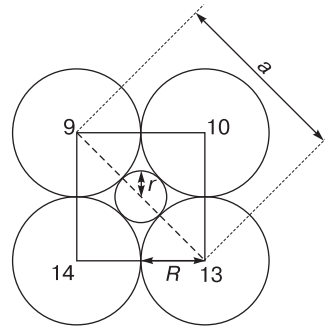
$$DL = R + r. \quad \frac{MD}{DL} = \frac{R}{R+r} = \sin \alpha; \quad \sin \alpha = \frac{ME}{AE};$$

$$ME = \sqrt{AE^2 - AM^2} = \sqrt{3R^2 - R^2} = R\sqrt{2}; \quad \sin \alpha = \frac{R\sqrt{2}}{R\sqrt{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}}.$$

Отсюда следует, что $\frac{R}{R+r} = \sqrt{\frac{2}{3}}$; $1 + \frac{r}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}}$; $\frac{r}{R} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0,225$.

В тетраэдрическую пустоту поместится атом радиусом $0,225R$. Значит, $r \approx 0,225R$ и $r \approx 0,0795 \cdot a$.

Рис. 1.3.4. Сечение ГЦК ячейки



1.4. а) Рассмотрим ГЦК решетку (рис. 1.4.1).

Ближайшие к началу координат плоскости семейств $\{100\}$, $\{010\}$ и $\{001\}$ находятся от него на расстоянии $a/2$, плоскости проходят через узлы $[[\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}]]$, $[[0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}]]$. Следовательно, соответствующие межплоскостные расстояния равны $d_{100} = d_{010} = d_{001} = a/2$. Отсюда следует, что периоды обратной решетки $a^* = b^* = c^* = 2/a$.

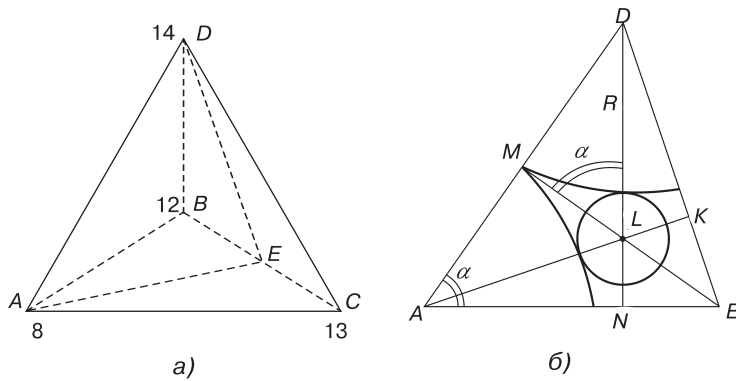


Рис. 1.3.5. К расчету радиуса тетраэдрической пустоты: а) — тетраэдр, сложенный атомами с номерами 8, 12, 13, 14; б) — сечение тетраэдра плоскостью ADE

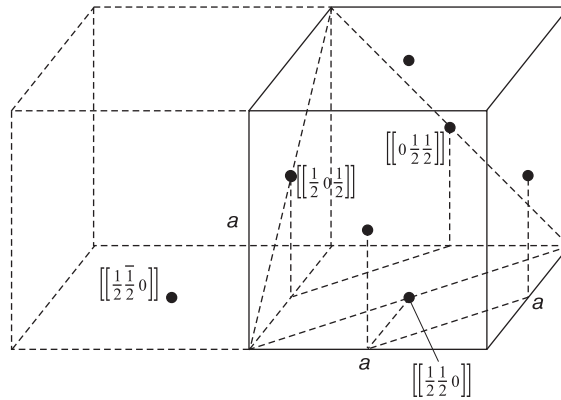


Рис. 1.4.1

Ближайшие к началу координат плоскости семейства $\{110\}$ проходят через узлы $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $[\frac{1}{2} \frac{3}{2} 0]$, т. е. через середины ребер и делят диагональ на 4 части:

$$d_{110} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \frac{a}{2\sqrt{2}}.$$

Вектор \vec{H}_{220} перпендикулярен плоскости (110) , т. е. лежит в нижней грани обратной ячейки по ее диагонали (рис. 1.4.2).

Следовательно, длина вектора обратной решетки $|\vec{H}_{220}| = 1/d_{110} = 2\sqrt{2}/a$.

Для семейства плоскостей $\{111\}$ межплоскостное расстояние $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1+1+1}} = a/\sqrt{3}$, а длина соответствующего вектора обратной решетки $|\vec{H}_{111}| = \sqrt{3}/a$.

Подсчитаем длину пространственной диагонали обратной решетки (рис. 1.4.3)

$$|H_{111}| = \sqrt{\left(\frac{2}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\sqrt{2}}{a}\right)^2} = \sqrt{\frac{12}{a^2}} = \frac{2\sqrt{3}}{a}.$$

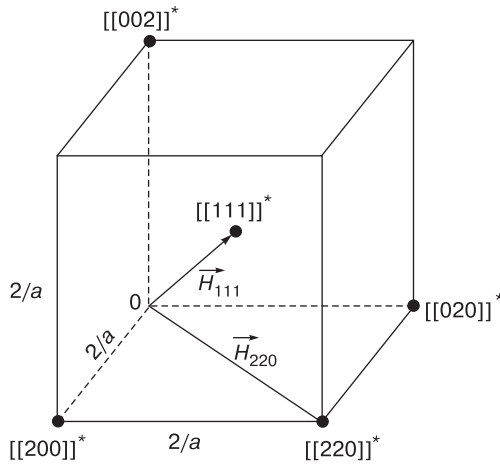


Рис. 1.4.2

Значит, конец вектора \vec{H}_{111} лежит на середине пространственной диагонали, т. е. в центре куба. Следовательно, прямой ГЦК решетке соответствует обратная ОЦК.

б) Рассмотрим ОЦК решетку (рис. 1.4.4).

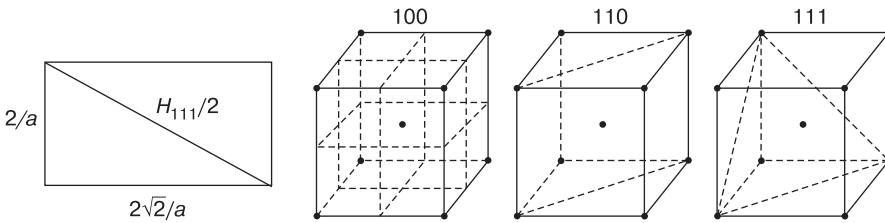


Рис. 1.4.3

Рис. 1.4.4

Модули периодов обратной решетки $|\vec{a}^*|$, $|\vec{b}^*|$ и $|\vec{c}^*|$ вновь получаем равными $2/a$, поскольку ближайшие к началу координат плоскости семейства $\{100\}$, $\{010\}$ и $\{001\}$ проходят через центр куба.

Межплоскостное расстояние d_{110} равно половине диагонали квадрата. Поскольку плоскости семейства $\{110\}$, ближайшие к началу координат, также проходят через центр куба, то $d_{110} = a/\sqrt{1+1} = a/\sqrt{2}$, т. е. $|\vec{H}_{110}| = \sqrt{2}/a$. Длина диагонали грани обратной решетки равна $2\sqrt{2}/a$. Значит, конец вектора \vec{H}_{110} находится в середине нижней грани (рис. 1.4.5).

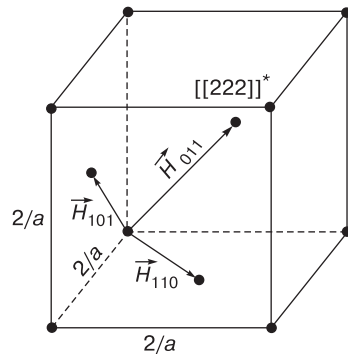


Рис. 1.4.5

Для семейств плоскостей $\{101\}$ и $\{011\}$, проведя аналогичные рассуждения, получим, что соответствующие вектора обратной решетки равны по модулю вектору \vec{H}_{110} и концы их находятся в серединах боковых граней куба.

Рассмотрим семейства плоскостей $\{111\}$. Межплоскостное расстояние $d_{111} = a/\sqrt{4+4+4} = a/(2\sqrt{3})$, значит, соответствующий вектор обратной решетки $|\vec{H}_{222}| = 2\sqrt{3}/a$, что, как показано выше, составляет длину пространственной диагонали обратной ячейки.

Следовательно, ОЦК прямой решетке соответствует ГЦК обратная. Трансляцией получают остальные узлы обратной решетки для прямой ОЦК решетки.

Глава 2. Природа и типы межатомных связей

2.1. Запишем формулу энергии связи ионов U_{ES} :

$$U_{ES} = -\frac{q^2}{R_1}|\alpha| + Z\lambda \exp\left(-\frac{R_1}{\rho}\right). \quad (2.1.1)$$

Условие равновесного расстояния R_0 между ионами — это равенство нулю производной от энергии по R_1

$$\left(\frac{\partial U_{ES}}{\partial R_1}\right)_{R_1=R_0} = 0 = \frac{q^2}{R_0^2}|\alpha| - \frac{Z\lambda}{\rho} \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right).$$

Отсюда следует, что $R_0^2 \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = \frac{q^2|\alpha|\rho}{\lambda Z}$.

Для ионного соединения NaCl характерны заряды ионов $\text{Na}^{+1}\text{Cl}^{-1}$. Значит, до изменения заряд ионов был ± 1 . Таким образом,

$$R_0^2 \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = \frac{|\alpha|\rho}{\lambda Z}. \quad (2.1.2)$$

Если заряд ионов изменится в 2 раза, $q = \pm 2$, то новое равновесное расстояние между ними станет R'_0 и соотношение (2.1.2) можно переписать в виде

$$R_0'^2 \exp\left(-\frac{R'_0}{\rho}\right) = \frac{4|\alpha|\rho}{\lambda Z}. \quad (2.1.3)$$

Для того чтобы определить, как изменится равновесное расстояние R_0 , найдем отношение (2.1.3) к (2.1.2).

$$\frac{R_0'^2}{R_0^2} \exp\left[-\left(\frac{-R_0'^+ R_0}{\rho}\right)\right] = \frac{1}{4}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{2,82}{R_0'^2} \exp\left(-\frac{2,82 - R'_0}{0,321}\right) &= \frac{1}{4} \cdot 2,82^2 \cdot \exp\left(-\frac{2,82}{0,321}\right) \exp\left(\frac{R'_0}{0,321}\right) = \frac{1}{4} R_0'^2 \rightarrow \\ 2 \ln 2,82 - \frac{2,82}{0,321} + \frac{R'_0}{0,321} &= -\ln 4 + 2 \ln R'_0 \\ \frac{R'_0}{0,321} - 2 \ln R'_0 &= \frac{2,82}{0,321} - \ln 4 - 2 \ln 2,82. \end{aligned}$$

Используя численные методы решения нелинейных уравнений (например, метод Ньютона), находим $R'_0 \approx 2,218 \text{ \AA}$.

Полную энергию решетки, состоящей из $2N$ ионов, находящихся в состоянии равновесия, можно записать как

$$U'_{ES} = -\frac{q^2}{R'_0} |\alpha| \left(1 - \frac{\rho}{R'_0}\right). \quad (2.1.4)$$

Подставляя в формулу (2.1.4) численные значения величин, $U'_{ES} = -\frac{4}{2,218} \times 1,7476(1 - \frac{0,321}{2,218}) = -2,696 \text{ эВ}$; $U_{ES} = -\frac{1}{2,82} \cdot 1,7476(1 - \frac{0,321}{2,82}) = -0,5492 \text{ эВ}$, находим отношение энергий связи $\frac{U'_{ES}}{U_{ES}} = \frac{2,696}{0,5492} \approx 4,91$.

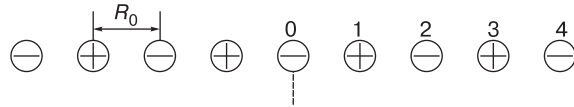
При возрастании модулей зарядов ионов q в 2 раза равновесное расстояние уменьшается от 2,82 до 2,218 Å, а энергия возрастает приблизительно в 5 раз.

2.2. Для одномерной цепочки число ближайших соседей у каждого иона $Z_K = 2$ (рис. 2.2.1); $P_K = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$; $\alpha = 2(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \dots)$. Это равенство подобно разложению $\ln(1+x)$ в ряд Тейлора:

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

При $x = 1$ $\ln(1+x) = \ln 2$ и постоянная Маделунга $\alpha \approx 2 \ln 2 \approx 1,3863$.

Рис. 2.2.1. Одномерная цепочка ионов с чередующимися по знаку зарядами



2.3. 1) Потенциал притяжения в случае ван-дер-ваальсовой связи описывается выражением

$$U_{np} = -\frac{1}{2} \varepsilon A_6 \frac{\sigma^6}{R^6}. \quad (2.3.1)$$

2) Если потенциал отталкивания $U_{от} = B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right)$, то полная энергия связи

$$U_{полн} = \frac{1}{2} \varepsilon \left[B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) - A_6 \frac{\sigma^6}{R^6} \right] \quad (2.3.2)$$

$$U_{np} - U_{полн} = 0,1 \cdot U_{np}, \quad \text{т. е.} \quad \frac{0,1}{2} \varepsilon A_6 \frac{\sigma^6}{R^6} = \frac{1}{2} \varepsilon B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right).$$

3) Из условия $\frac{dU_{полн}}{dR} = 0$ в равновесном состоянии $-\frac{B}{\rho} \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) + \frac{6A_6}{R^7} \sigma^6 = 0$.

Из этого следует $B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) = \frac{6A_6}{R^7} \sigma^6 \cdot \rho$. По условию задачи $0,9 \cdot U_{np} = U_{полн}$, т. е. $B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right) = \frac{0,1}{2} \varepsilon A_6 \frac{\sigma^6}{R^6} \cdot \frac{2}{\varepsilon} = 0,1 \cdot A_6 \frac{\sigma^6}{R^6}$.

Следовательно, $0,1 \cdot A_6 \frac{\sigma^6}{R^6} = \frac{6A_6}{R^7} \sigma^6 \rho$ или $\frac{6\rho}{R} = 0,1$, т. е. $\rho = \frac{0,1 \cdot R}{6} = \frac{0,4}{6} = 0,066 \text{ \AA}$.

Характеристическая длина потенциала отталкивания составляет приблизительно 0,066 Å

2.4. Для ионных кристаллов вид зависимости потенциала отталкивания от межатомного расстояния достаточно точно описывается соотношением $U_{от} = \lambda \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right)$ (λ и ρ — постоянные величины, получаемые из экспериментов).

Если $U_{от}$ существен только для ближайших соседей, то для энергии кристалла типа NaCl получим $U_{но.ли} = N \left(Z_1 \lambda \exp(-\frac{R_0}{\rho}) - \frac{|\alpha|q^2}{R_0} \right)$, где Z_1 — число ближайших соседей.

В равновесии

$$\left. \frac{dU_{но.ли}}{dR} \right|_{R=R_0} = 0 = N \left(-\frac{Z_1 \lambda}{\rho} e^{-R_0/\rho} + \frac{|\alpha|q^2}{R_0^2} \right) = 0.$$

Отсюда

$$\frac{N|\alpha|q^2}{R_0^2} = \frac{NZ_1 \lambda}{\rho} e^{-R_0/\rho}. \quad (2.4.1)$$

Выразим экспоненту

$$e^{-R_0/\rho} = \frac{N|\alpha|q^2}{R_0^2} \cdot \frac{\rho}{NZ_1 \lambda} = \frac{\rho|\alpha|q^2}{R_0^2 Z_1 \lambda}$$

и подставим полученное выражение в $U_{но.ли}$

$$U_{но.ли} = N \left(Z_1 \lambda \frac{\rho|\alpha|q^2}{R_0^2 Z_1 \lambda} - \frac{|\alpha|q^2}{R_0} \right) = \frac{NZ_1 \rho|\alpha|q^2}{R_0^2 Z_1} - \frac{N|\alpha|q^2}{R_0} = -\frac{N|\alpha|q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right). \quad (2.4.2)$$

Равновесное межатомное расстояние R_0 определяется из эксперимента (например, рентгенографическим методом), и по условию задачи оно составляет 3,3 Å.

Для определения характеристической длины потенциала отталкивания используют тот факт, что полная энергия связана с модулем всестороннего сжатия B следующим образом:

$$B = V \frac{d^2 U_{но.ли}}{dV^2} = V \frac{d^2 U}{dR^2} \left(\frac{dR}{dV} \right)^2. \quad (2.4.3)$$

В структуре KCl расстояние между соседними ионами равно половине периода ячейки, т. е. $R = a/2$.

В элементарной ячейке содержатся 4 молекулы KCl, тогда объем кристалла $V = N \frac{a^3}{4} = N \frac{(2R)^3}{4} = 2NR^3$, следовательно, $R = (\frac{V}{2N})^{1/3}$.

$$\left. \frac{dR}{dV} \right|_{R=R_0} = \frac{1}{(2N)^{1/3}} \cdot \frac{1}{3} V^{-2/3}; \quad \left. \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 \right|_{R=R_0} = \frac{1}{(2N)^{2/3}} \cdot \frac{1}{9} V^{-4/3}.$$

$$\begin{aligned} V \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 \Big|_{R=R_0} &= \frac{1}{(2N)^{2/3}} \cdot \frac{1}{9} V^{-1/3} = \frac{1}{(2N)^{2/3}} \cdot \frac{1}{9} (2NR^3)^{-1/3} = \\ &= \frac{1}{2^{2/3} N^{2/3}} \cdot \frac{1}{9} \cdot \frac{1}{2^{1/3} N^{1/3} R} = \frac{1}{18NR}. \end{aligned}$$

Производную $\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R=R_0}$ найдем из общего выражения для полной энергии

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R=R_0} = \frac{Nq^2|\alpha|}{R_0^2} - \frac{NZ_1 \lambda}{\rho} \exp \left(-\frac{R_0}{\rho} \right).$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2U}{dR^2}|_{R=R_0} &= \frac{2Nq^2|\alpha|}{R_0^3} + \frac{NZ_1\lambda}{\rho^2} \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right). \\ \frac{d^2U}{dR^2} &= \frac{2Nq^2|\alpha|}{R_0^3} + \frac{NZ_1\lambda}{\rho^2} \cdot \frac{q^2|\alpha|\rho}{R_0^2 Z_1\lambda} = -\frac{2Nq^2|\alpha|}{R_0^3} + \frac{q^2|\alpha|N}{R_0^2\rho} = \frac{|\alpha|q^2N}{R_0^3} \left(\frac{R_0}{\rho} - 2\right). \\ B &= \frac{|\alpha|q^2N}{R_0^3} \left(\frac{R_0}{\rho} - 2\right) \cdot \frac{1}{18NR_0} = \frac{|\alpha|q^2}{18R_0^4} \left(\frac{R_0}{\rho} - 2\right). \end{aligned}$$

В системе СГС

Заряд q равен заряду электрона $\bar{e} = 4,8032 \cdot 10^{-10}$ СГСЕ.

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{6,8 \cdot 10^{-12}} \text{ дин/см}^2 = 0,147 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2. \quad R_0 = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ см.} \\ 18R_0^4 \cdot B &= q^2|\alpha| \left(\frac{R_0 - 2\rho}{\rho}\right); \quad 18\rho R_0^4 \cdot B = q^2|\alpha|R_0 - 2q^2|\alpha|\rho; \\ \rho &= \frac{q^2|\alpha|R_0}{18R_0^4 B + 2q^2|\alpha|}. \quad q^2|\alpha| = (4,8032 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 1,748 = 23,071 \cdot 1,748 \cdot 10^{-20}. \\ R_0^4 &= (3,3 \cdot 10^{-8})^4 = 118,592 \cdot 10^{-32}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{23,071 \cdot 1,748 \cdot 10^{-20} \cdot 3,3 \cdot 10^{-8}}{18 \cdot 118,592 \cdot 10^{-32} \cdot 0,147 \cdot 10^{12} + 2 \cdot 23,071 \cdot 1,748 \cdot 10^{-20}} = \\ &= 0,337 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,337 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

В системе СИ

В равновесном состоянии энергия связи $U = -N \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} |\alpha| \left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$.

$$\begin{aligned} \frac{U}{N} &= -\frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 1,748}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,3 \cdot 10^{-10}} \left(1 - \frac{0,337}{3,3}\right) = \\ &= 1,098 \cdot 10^{-20} \text{ Дж/молекула} = 6,85 \text{ эВ/молекула} \quad (1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}). \end{aligned}$$

Следовательно, характеристическая длина потенциала отталкивания составляет примерно $0,337 \text{ \AA}$, а энергия связи по отношению к энергии ионов, разведенных на бесконечное расстояние, — $6,85 \text{ эВ/молекула}$.

Глава 3. Дефекты и диффузия в твердых телах

3.1. а) Пусть $U_{\text{ш}}$ — энергия, необходимая для образования дефектов Шоттки, n — число вакантных узлов решетки, а N — число узлов решетки, занятых атомами. Тогда суммарная энергия, необходимая для образования n дефектов, равна $E = nU_{\text{ш}}$. Энтропия системы $S = k_B \ln \omega$, причем вероятность ω определяется как $\omega = \frac{(N+n)!}{n!N!}$. Отсюда следует, что если воспользоваться приближением Стирлинга ($\ln x! \approx x \ln x - x$), то свободная энергия при температуре T получится равной

$$F = E - TS = nU - k_B T [(N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N].$$

В условиях равновесия

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 = U_{Ш} - k_B T \ln \frac{N+n}{n}, \quad \frac{n}{n+N} = \exp\left(-\frac{U_{Ш}}{k_B T}\right).$$

Для металлов обычно энергия образования дефекта Шоттки $U_{Ш} \approx 1$ эВ, так что равновесная концентрация вакансий при комнатной температуре получается порядка 10^{-5} . Если $n \ll N$, то концентрация дефектов по Шоттки будет

$$c = N \exp\left(-\frac{U_{Ш}}{k_B T}\right).$$

б) Пусть U_{Φ} — энергия, необходимая, чтобы внедрить один атом в междоузлие, N — общее число узлов решетки, N' — число возможных межузельных положений, а n — число межузельных положений, занятых атомами. Вероятность ω равна $\omega = \frac{N!}{n!(N-n)!} \frac{N'!}{n!(N'-n)!}$. Подставляя значение ω в выражение для свободной энергии, получаем, что при равновесии

$$\frac{U_{\Phi}}{k_B T} = \ln \frac{n^2}{(N-n)(N'-n)}, \quad \frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp\left(-\frac{U_{\Phi}}{k_B T}\right).$$

Если учесть, что $n \ll N$ и $n \ll N'$, то $\frac{n}{\sqrt{NN'}} = \exp(-\frac{U_{\Phi}}{2k_B T}) = c$.

Для кубического кристалла $N' = N$, поэтому равновесная концентрация дефектов Френкеля при температуре T оказывается равной $c = \exp\left(-\frac{U_{\Phi}}{2k_B T}\right)$.

3.2. Рассмотрим две параллельные единичные площадки из межузельных атомов, находящиеся на расстоянии l друг от друга (рис. 3.2.1, а).

Пусть число занятых узлов на площадках 1 и 2 соответственно равны n_1 и n_2 , а один атом совершает f скачков в секунду. Тогда N атомов будут совершать Nf скачков в секунду. Отсюда

$$f = \frac{\text{число атомов, совершающих скачки за 1 сек}}{\text{общее число атомов}}.$$

Поток диффундирующих через площадку AB (рис. 3.2.1, а) атомов равен $J = = \frac{1}{2}n_1f - \frac{1}{2}n_2f$ (множитель $1/2$ введен потому, что половина атомных скачков происходит в одном направлении, а вторая половина — в противоположном).

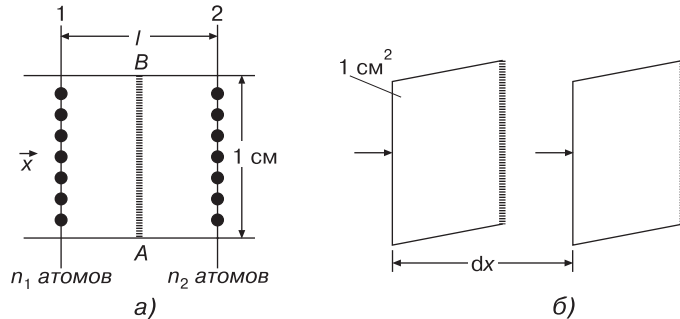


Рис. 3.2.1. Модели, по которым выводятся законы Фика для диффузии межузельных атомов

Объемная концентрация межузельных атомов $C = n/l$, и если $l \sim b$, где b — длина перескока, то $J = \frac{1}{2}bf(C_1 - C_2)$, $C_1 - C_2 = \frac{\partial C}{\partial x}b$. Отсюда получим

выражение для первого закона Фика $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$, где $D = \frac{1}{2} b^2 f$ — коэффициент диффузии.

Рассмотрим теперь единичную площадку на расстоянии dx (рис. 3.2.1, б):

$$\frac{\partial C}{\partial x} dx = J - \left(J + \frac{\partial J}{\partial x} dx \right) = -\frac{\partial J}{\partial x} dx.$$

Изменение концентрации во времени $\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C}{\partial x})$ представляет собой выражение для второго закона Фика.

Для перескока межузельного атома из одного положения в соседнее нужно сообщить ему дополнительную энергию, чтобы он смог «втиснуться» между мешающими ему атомами матрицы. Допустим, что этот процесс представляет собой случайное блуждание. Можно полагать, что частота его будет выражаться так: $f = \nu \exp(-\frac{\Delta U}{k_B T})$, где ν — постоянная, ΔU — потенциальный барьер между соседними межузельными положениями, T — абсолютная температура, k_B — постоянная Больцмана.

Поскольку необходимо, чтобы рядом с занятым межузлем было незанятое, предположение о случайных блужданиях годится только для диффузии межузельных атомов в очень разбавленных растворах. Это предположение недопустимо в случае диффузии атомов замещения, где весьма существенны эффекты корреляции. Разберем пример такого эффекта.

Пусть атом замещения S перескакивает в вакантный узел V (рис. 3.2.2). Но если не уйдет новая вакансия или не подойдет другая вакансия, весьма вероятно, что S и V снова обменяются местами, т. е. диффузия не будет процессом случайного блуждания.

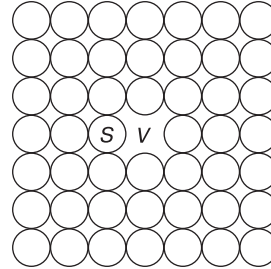


Рис. 3.2.2. Корреляционные эффекты при самодиффузии

3.3. а) Кристаллическая структура накладывает геометрические ограничения на коэффициент диффузии. Как пример рассмотрим диффузию внедренных атомов в ОЦК структуре.

На рис. 3.3.1 показаны две смежные плоскости (A и B) из межузельных атомов в элементарной ОЦК ячейке. На плоскости A имеется один (4/4) межузельный атом, который может перескочить на плоскость B . Из каждых двух межузельных атомов один не может перескакивать, потому что на пути находится атом в центре объема ячейки. Поэтому из 1,5 межузельного атома на плоскости A только 2/3 могут перескакивать на плоскость B . Таким образом, эффективная частота скачков равна $F_{\text{эфф}} = 2/3 \times f$. Длина перескока $b = 1/2 \cdot a$, где a — параметр решетки. Поэтому коэффициент диффузии

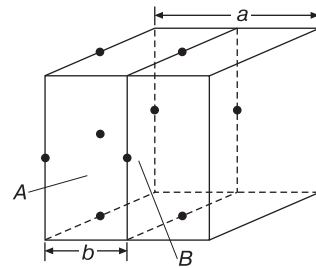


Рис. 3.3.1. Межузельные положения в элементарной ОЦК ячейке

для межузельной диффузии в ОЦК кристалле будет равен

$$D = \frac{1}{4}a^2 \cdot \frac{2}{3}f = \frac{1}{6}a^2\nu \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right).$$

б) Температурная зависимость очевидна из классической статистико-механической трактовки частоты скачков. Дальнейшие термодинамические ограничения коэффициента диффузии обусловлены тем, что потенциальное поле $U(x)$, в котором движется межузельный атом, является полем колебательным, поэтому $U(x)$ нужно заменить полем $U(x) \rightarrow U(x, y, z, X, p_x, p_y, p_z, P)$, где X — координаты всех атомов, кроме атома, находящегося в точке (x, y, z) , а P — их моменты. Следовательно, ΔU нужно заменить изменением свободной энергии ΔG , необходимым, чтобы медленно двигать диффундирующий межузельный атом от дна к вершине потенциального барьера. (Величина ΔG называется свободной энергией активации.) Тогда коэффициент диффузии для межузельной диффузии, например в ОЦК кристалле, можно записать так:

$$D = \frac{1}{6}a^2\nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right), \quad (3.3.1)$$

где величина ΔG на основании уравнения Гиббса–Гельмгольца равна $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + T\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$. Считая изменение энтальпии ΔH и температуры ΔT не зависящими от температуры, получаем

$$D = \frac{1}{6}a^2\nu \exp\left(-\frac{\Delta S}{k_B}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right). \quad (3.3.2)$$

(Заметим, что наклон кривой $\ln D(1/T)$ равен ΔH , а не ΔG .)

Обычно записывают:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \quad (3.3.3)$$

где $D_0 \approx \frac{1}{6}a^2\nu \approx \frac{1}{6} \cdot 10^{-15} \cdot 10^{13} \approx 10^{-3}$. Экспериментально получено, что $D_0 \approx (0,1 \div 10)$. Эта аномалия обусловлена энтропийным фактором $\exp(\frac{\Delta S}{k_B})$, который можно оценить следующим образом.

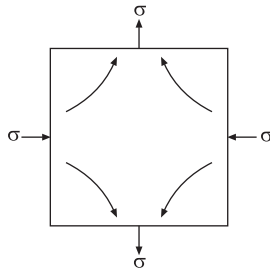


Рис. 3.3.2. Миграция точечных дефектов под действием напряжения

Рассмотрим модель, построенную на основании теории упругости: $\Delta G = \text{const} \cdot \mu$, где μ — модуль сдвига. Имеем

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\text{const} \cdot \frac{d\mu}{dT}, \quad \frac{\Delta S}{\Delta G} = -\frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT} = -\frac{d(\ln \mu)}{dT}, \quad (3.3.4)$$

т. е. $\Delta S/\Delta G$ определяется скоростью изменения модуля сдвига при изменении температуры. Подставляя $\frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \approx (-3 \cdot 10^{-4})^\circ C^{-1}$, $\Delta H \approx \Delta G \approx 2$ эВ, получаем

$$\exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \approx 10^2 \div 10^3,$$

где $D_0 \approx 10^{-3} \div 1$.

в) Рассмотрим кристалл, к которому приложено чисто сдвиговое напряжение (рис. 3.3.2).

Приложенное напряжение может совершать работу, рождая вакансии на растянутых гранях и перенося их к сжатым граням. Пусть U — энергия образования вакансий. В присутствии приложенного напряжения сдвига $\sigma\sqrt{2}$ эта энергия уменьшается до $U - \sigma a^3$, если считать, что a^2 — площадь, приходящаяся на один атом, на которую действует нормальное напряжение, а σa^3 — работа, которую надо затратить, чтобы удалить этот атом.

Таким образом, при тепловом равновесии концентрация вакансий на растянутых гранях больше, чем на сжатых, на величину $\exp(\frac{2\sigma a^3}{k_B T})$, т. е. эффект приложенного напряжения заключается в том, что изменяется градиент концентраций вакансий.

Считая, что к результирующей диффузии вакансий можно применять законы Фика, получаем, что поток атомов равен $\text{const} \cdot \frac{D}{a^3 l} \cdot \frac{2\sigma a^3}{k_B T}$, где l — длина образца, D — коэффициент диффузии, а $\sigma a^3 \ll k_B T$.

Прирост деформации, обусловленный каждой перенесенной вакансией, равен a^3/l , поэтому скорость деформации оказывается равной $\varepsilon = \text{const} \cdot \frac{2\sigma a^3 D}{l^2 k_B T}$.

3.4. Эту задачу впервые решали Гринвуд и Спейт для случая миграции газовых пузырьков продуктов расщепления в ядерном горючем.

Рассмотрим сферическую пору с диаметром, равным целому числу межатомных расстояний na . Объем такой поры, равный $\frac{1}{6}\pi(na)^3$, в $\frac{1}{6}\pi n^3$ раз больше объема атома матрицы. Поэтому, если атом с поверхности перескакивает на расстояние a , то пузырек газа перескакивает на расстояние $\frac{6a}{\pi n^3}$. Кроме того, так как на поверхности пузырька имеется πn^2 атомов, частота скачков пузырька равна $\pi n^2 f$, если f — частота скачка для атома, диффундирующего сквозь поверхность пузырька. Считая движение такой поры аналогичным броуновскому движению, приходим к выводу, что коэффициент диффузии D пропорционален произведению частоты скачка на квадрат длины скачка, т. е.

$$D = \frac{6a^2 f}{\pi n^4}. \quad (3.4.1)$$

Если считать, что вид f такой же, как в задаче 3.2, то эту формулу можно переписать так: $D = \frac{6a^2 \omega_D}{\pi n^4} \exp \frac{\Delta S}{k_B} \cdot \exp(-\frac{\Delta H}{k_B T})$, где ω_D — дебаевская частота, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, а ΔS и ΔH — соответственно изменения энтропии и энтальпии при изменении свободной энергии ΔG , необходимом для того, чтобы продвинуть диффундирующий атом сквозь энергетический барьер между соседними узлами решетки.

Поскольку длина скачка обратно пропорциональна n^3 , а частота его прямо пропорциональна n^2 , то очевидно, что миграция поры в результате поверхностной диффузии должна происходить со скоростью, обратно пропорциональной n . Иначе говоря, скорость миграции обратно пропорциональна радиусу поры.

Глава 4. Механические свойства твердых тел

4.1. Пусть \vec{r}_n и \vec{r}'_n — векторы, соединяющие 5-й атом с n -м атомом соответственно в недеформированном и деформированном состояниях. Тогда, например,

$$\vec{r}'_1 = -\frac{1}{4}\vec{c}_1 - \frac{1}{4}\vec{c}_2 - \frac{1}{4}\vec{c}_3, \quad \vec{r}'_1 = -\frac{1}{4}\vec{b}_1 - \frac{1}{4}\vec{b}_2 - \frac{1}{4}\vec{b}_3,$$

где $\vec{c}_1, \vec{c}_2, \vec{c}_3$ — векторы, определяющие кубическую элементарную ячейку в начальном состоянии, а $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ — те же векторы после деформации. Тогда

$$\vec{c}_1 \cdot \vec{c}_1 = \vec{c}_2 \cdot \vec{c}_2 = \vec{c}_3 \cdot \vec{c}_3 = a^2, \quad \vec{c}_1 \cdot \vec{c}_2 = \vec{c}_2 \cdot \vec{c}_3 = \vec{c}_1 \cdot \vec{c}_3 = 0.$$

Из свойств детерминантов и определения ε_{ij} можно найти, что при заданной деформации

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_1 &= \vec{c}_1 \cdot \vec{c}_1 + c_1^2 2\varepsilon_{11} = a^2(1 + 2\varepsilon_{11}), \\ \vec{b}_2 \cdot \vec{b}_2 &= a^2(1 + 2\varepsilon_{22}), \\ \vec{b}_3 \cdot \vec{b}_3 &= a^2(1 + 2\varepsilon_{33}), \\ \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 &= \vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3 = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_3 = 0. \end{aligned} \tag{4.1.1}$$

Следовательно, в деформированном состоянии элементарная ячейка будет прямоугольным параллелепипедом. Длина r'_1 , например, находится из выражения для скалярного произведения \vec{r}'_1 с самим собой:

$$\begin{aligned} \vec{r}'_1 \cdot \vec{r}'_1 &= (\vec{r}'_1)^2 = \frac{1}{16}(\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_1 + \vec{b}_2 \cdot \vec{b}_2 + \vec{b}_3 \cdot \vec{b}_3) = \frac{1}{16}a^2(3 + 4\varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{33}) = \\ &= \frac{3a^2}{16}\left(1 + \frac{4\varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{33}}{3}\right) = r_1^2\left(1 + \frac{4\varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{33}}{3}\right). \end{aligned}$$

Аналогично

$$\vec{r}'_2 \cdot \vec{r}'_2 = \vec{r}'_3 \cdot \vec{r}'_3 = \vec{r}'_4 \cdot \vec{r}'_4 = \frac{3a^2}{16}\left(1 + \frac{4\varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{33}}{3}\right),$$

и, следовательно, для заданной деформации длины всех связей равны друг другу.

Пусть θ_{mn} и θ'_{mn} — углы между связью, соединяющей 5-й атом с m -м атомом, и связью, соединяющей 5-й атом с n -м атомом в недеформированной и деформированной конфигурациях соответственно. Тогда можно записать

$$\begin{aligned} \vec{r}'_1 \cdot \vec{r}'_2 &= r'_1 r'_2 \cos \theta'_{12} = \\ &= \left(-\frac{1}{4}\vec{b}_1 - \frac{1}{4}\vec{b}_2 - \frac{1}{4}\vec{b}_3\right) \cdot \left(\frac{1}{4}\vec{b}_1 + \frac{1}{4}\vec{b}_2 - \frac{1}{4}\vec{b}_3\right) = -\frac{1}{16}a^2(1 + 4\varepsilon_{11} - 2\varepsilon_{33}). \end{aligned}$$

Из первой части следует, что $r'_1 = r'_2$, т. е. $r'_1 r'_2 = (r'_1)^2$ и

$$\cos \theta'_{12} = -\frac{(1 + 4\varepsilon_{11} - 2\varepsilon_{33})}{3 + 4\varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{33}}. \tag{4.1.2}$$

Для недеформированного состояния $\cos \theta_{12} = -\frac{1}{3}$.

Аналогично

$$\begin{aligned} \cos \theta'_{13} &= -\frac{1 + 2\varepsilon_{33}}{3 + 4\varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{33}}, \\ \cos \theta'_{14} &= \cos \theta'_{23} = \cos \theta'_{24} = \cos \theta'_{13}, \\ \cos \theta'_{34} &= \cos \theta'_{12}. \end{aligned} \tag{4.1.3}$$

Таким образом, углы между связями, одинаковые в недеформированном кристалле, после деформации не будут одинаковыми.

4.2. Уравнения движения малого элемента объема под действием упругих сил имеют вид

$$\rho \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad (4.2.1)$$

где σ_{ij} — компоненты тензора напряжений. Для малых перемещений, рассматриваемых в задаче,

$$x_i = a_i + u_i, \quad \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial a_j}, \quad \rho = \rho_0, \quad \rho_0 \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial a_j}.$$

Компоненты тензора напряжений σ_{ij} связаны с компонентами перемещений следующим соотношением:

$$\sigma_{ij} = C_{ij,mn}^s \varepsilon_{mn} = C_{ij,mn}^s \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_m}{\partial a_n} + \frac{\partial u_n}{\partial a_m} \right).$$

Отсюда

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_{j,m,n} \frac{1}{2} C_{ij,mn} \left(\frac{\partial^2 u_m}{\partial a_j \partial a_n} + \frac{\partial^2 u_n}{\partial a_j \partial a_m} \right) = \sum_{j,m,n} C_{ij,mn} \frac{\partial^2 u_m}{\partial a_j \partial a_n} \quad (4.2.2)$$

(так как $C_{ij,mn} = C_{ij,nm}$)

а) Применим решения этих уравнений для плоских волн, распространяющихся вдоль направления [100]. Эти волны вызовут смещения, определяемые из уравнения

$$\vec{u} = A \exp[i(\omega t - \vec{k} \vec{r})], \quad (4.2.3)$$

где ω — циклическая частота, \vec{k} — волновой вектор. Вектор \vec{k} направлен по нормали к фронту волны и в этом случае может быть записан как $k \vec{i}_1$, где \vec{i}_1 — единичный вектор в направлении оси x . Поскольку $\vec{r} = a_p \vec{i}_p$, то

$$\vec{u} = A \exp[i(\omega t - ka_1)].$$

Отсюда следует, что из всех производных от компонент вектора \vec{u} отличны от нуля только производные по a_1 . Таким образом, уравнения принимают вид

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{i1,m1} \frac{\partial^2 u_m}{\partial a_1^2}, \quad (4.2.4)$$

или

$$\rho_0 \frac{\omega^2}{k^2} u_i = C_{i1,m1} u_m. \quad (4.2.5)$$

Учет ограничений, налагаемых на компоненты постоянной упругой жесткости $C_{i1,m1}$ кубической симметрией, дает

$$\begin{aligned} \text{для } i = 1 & \quad \rho_0 v^2 u_1 = C_{11} u_1, \\ \text{для } i = 2 & \quad \rho_0 v^2 u_2 = C_{44} u_2, \\ \text{для } i = 3 & \quad \rho_0 v^2 u_3 = C_{44} u_3, \end{aligned}$$

где $v = \sqrt{\omega/k}$ — скорость распространения волны.

Решениями этих уравнений будут

$$\begin{aligned} \vec{u} &= u_1 \vec{i}_1 = A_1 \vec{i}_1 \exp\{i\omega[t - (a_1/v_1)]\}, & v_1 &= \sqrt{C_{11}/\rho_0}, \\ \vec{u} &= u_2 \vec{i}_2 = A_2 \vec{i}_2 \exp\{i\omega[t - (a_1/v_2)]\}, & v_2 &= \sqrt{C_{44}/\rho_0}. \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

Из-за идентичности уравнений для u_2 и u_3 любое перемещение вида $\vec{u} = u_2 \vec{i}_2 + u_3 \vec{i}_3$ удовлетворяет этим уравнениям. Эти смещения поперечны по отношению к направлению распространения волны. Решение для u_1 соответствует продольной волне.

б) Для случая распространения волны вдоль направления [110] решение также имеет вид (4.2.3), где $\vec{k} = k(i_1 + i_2)\sqrt{2}$, т. е.

$$\vec{u} = A \exp\left[i\omega\left(t - \frac{1}{v} \frac{a_1 + a_2}{\sqrt{2}}\right)\right]. \quad (4.2.7)$$

Из всех производных от компонент \vec{u} отличны от нуля только производные по a_1 и a_2 . Таким образом, уравнения примут вид

$$\begin{aligned} \rho_0 v^2 u_1 &= \frac{C_{11} + C_{44}}{2} u_1 + \frac{C_{12} + C_{44}}{2} u_2, \\ \rho_0 v^2 u_2 &= \frac{C_{12} + C_{44}}{2} u_1 + \frac{C_{11} + C_{44}}{2} u_2, \\ \rho_0 v^2 u_3 &= C_{44} u_3. \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

Третье из них дает нам решение

$$\vec{u} = u_3 \vec{i}_3 = B_1 \vec{i}_3 \exp\left[i\omega\left(t - \frac{a_1 + a_2}{v_3 \sqrt{2}}\right)\right], \quad (4.2.9)$$

где $v_3 = \sqrt{C_{44}/\rho_0}$ — скорость поперечной волны, поляризованной в направлении [001].

Первые два уравнения решить непосредственно нельзя, но если решать их совместно, то, очевидно, придем к двум решениям (4.2.1) и (4.2.2):

$$u_1 = u_2 = A_4 \exp\left[i\omega\left(t - \frac{a_1 + a_2}{v_4 \sqrt{2}}\right)\right]. \quad (4.2.10)$$

Здесь $v_4 = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho_0}}$.

Это решение определяет волну, у которой все смещения направлены вдоль [110], т. е. волна продольная.

$$u_2 = -u_1 = A_5 \exp\left[i\omega\left(t - \frac{a_1 + a_2}{v_5 \sqrt{2}}\right)\right], \quad (4.2.11)$$

где $v_5 = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho_0}}$.

Следовательно, все смещения направлены вдоль $[1\bar{1}0]$, т. е. это волна поперечная.

Глава 5. Динамика кристаллической решетки

5.1. Среднеквадратичные смещения атома при тепловых колебаниях можно найти, сопоставляя классические и квантовые значения энергии гармонического

осциллятора.

$$\begin{aligned}\langle n \rangle \hbar \omega &= \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 \Delta x^2, \\ \Delta x^2 &= \frac{2 \hbar \langle n \rangle}{m \omega}.\end{aligned}\quad (5.1.1)$$

Поскольку средняя энергия гармонического осциллятора над нулевым уровнем, равна $\langle n \rangle \hbar \omega$, то $\langle n \rangle \hbar \omega = k_B T$. Отсюда, выражая частоту колебаний осциллятора в виде

$$\omega = \frac{k_B T}{\langle n \rangle \hbar}, \quad (5.1.2)$$

получим для среднеквадратичных смещений выражение

$$\Delta x^2 = \frac{2 \hbar^3 \langle n \rangle^3}{m k_B^2 T^2}. \quad (5.1.3)$$

5.2. В линейной двухатомной цепочке возникают две ветви колебаний квадраты частот которых

$$\begin{aligned}\omega_+^2 &= \beta \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \left(1 + \sqrt{1 - 4 \frac{Mm}{(M+m)^2} \sin^2 ka} \right), \\ \omega_-^2 &= \beta \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \left(1 - \sqrt{1 - 4 \frac{Mm}{(M+m)^2} \sin^2 ka} \right).\end{aligned}\quad (5.2.1)$$

Групповая скорость волн

$$\begin{aligned}v_{gp\pm} &= \frac{d\omega_{\pm}}{dk} = \left\{ \left[\beta \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \left(1 \pm \left(1 - 4 \frac{Mm}{(M+m)^2} \sin^2 ka \right)^{1/2} \right) \right]^{1/2} \right\}'_k = \\ &= \sqrt{\beta \frac{M+m}{Mm}} \cdot \left(\sqrt{1 \pm \left(1 - 4 \frac{Mm}{(M+m)^2} \sin^2 ka \right)^{1/2}} \right)'_k = \\ &= \mp 2 \sqrt{\beta \frac{Mm}{(M+m)^3}} \cdot a \frac{\sin ka \cdot \cos ka}{\sqrt{1 - 4 \frac{Mm}{(M+m)^2} \sin^2 ka} \cdot \sqrt{1 \pm \left(1 - 4 \frac{Mm}{(M+m)^2} \sin^2 ka \right)^{1/2}}}.\end{aligned}$$

При $k = \pi/(2a)$, т. е. на границе зоны Бриллюэна, групповая скорость обращается в нуль $v_{gp\pm} = 0$.

При $k = \pi/(4a)$, т. е. в центре зоны Бриллюэна $\sin \frac{\pi}{4} = \cos \frac{\pi}{4} = \frac{\sqrt{2}}{2}$, поэтому

$$v_{gp\pm} = \mp 2 \sqrt{\beta \frac{Mm}{(M+m)^3}} a \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - 2 \frac{Mm}{(M+m)^2}} \cdot \sqrt{1 \pm \sqrt{1 - 2 \frac{Mm}{(M+m)^2}}}}. \quad (5.2.2)$$

Преобразуем выражение под корнем в формуле (5.2.2) к виду

$$1 - 2 \frac{Mm}{(M+m)^2} = \frac{M^2 + 2Mm + m^2 - 2Mm}{(M+m)^2} = \frac{m^2 + M^2}{(M+m)^2}.$$

Тогда групповая скорость для двух волн, распространяющихся в цепочке, будет иметь вид

$$v_{2p\pm} = \mp \sqrt{\beta \frac{Mm}{(M+m)^3}} a \cdot \frac{1}{\left[\left(\frac{M^2+m^2}{(M+m)^2} \right)^{1/2} \pm \frac{M^2+m^2}{(M+m)^4} \right]^{1/2}} =$$

$$= \mp \sqrt{\beta \frac{Mm}{(M+m)^3}} a \frac{M+m}{\sqrt{(M+m)(M^2+m^2)^{1/2} \pm M^2+m^2}}.$$

5.3. В модели Дебая первая зона Бриллюэна — сфера, радиус которой равен k_D . Число N состояний в объеме сферы $\frac{4}{3}\pi k_D^3$ будет равно $N = \frac{4}{3}\pi k_D^3 \cdot \frac{V}{8\pi^3}$, так как в обратном пространстве объем, приходящийся на одно состояние, равен $\frac{V}{8\pi^3}$. В модели Дебая циклическая частота колебаний $\omega = v_{3\epsilon} \cdot k$, т. е. $N = \frac{V}{8\pi^3} \frac{4}{3}\pi \frac{\omega^3}{v_{3\epsilon}^3}$. Дебаевская частота колебаний ω_D определяется из условия нормировки

$$\int_0^{\omega_D} \frac{V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_{3\epsilon}^3} d\omega = N_{am}. \quad (5.3.1)$$

Отсюда $\frac{V\omega_D^3}{6\pi^2 v_{3\epsilon}^3} = N_{am}$ и $\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 v_{3\epsilon}^3 N_{am}}{V}$.

Следовательно, дебаевская частота определяется выражением

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N_{am}}{V} \right)^{1/3} v_{3\epsilon}. \quad (5.3.2)$$

Волновой вектор k_D , соответствующий частоте ω_D , можно определить из соотношения

$$k_D = \frac{\omega_D}{v_{3\epsilon}} = \left(\frac{6\pi^2 N_{am}}{V} \right)^{1/3}. \quad (5.3.3)$$

Число атомов в единице объема N_{am}/V можно найти как отношение числа атомов, приходящихся на элементарную ячейку, к объему элементарной ячейки. В алмазе на кубическую ячейку приходится 8 атомов, объем ячейки $V = a^3$. Кратчайшее межатомное расстояние $r = 1,54 \text{ \AA}$ — это расстояние от узла, находящегося в начале координат, до узла в начале второй ГЦК ячейки с индексами $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}]$. Кратчайшее расстояние между атомами углерода r связано с периодом ячейки a соотношением $r = a\sqrt{\frac{3}{16}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$, т. е. $a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$. Отсюда волновой вектор Дебая $k_D = (6\pi^2)^{1/3} \frac{\sqrt{3}}{4r} = 1,096 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$. Следовательно, скорость распространения звука в кристалле алмаза $v_{3\epsilon} = \frac{\omega_D}{k_D} = \frac{k_B \theta}{\hbar k_D} = 3534 \text{ м/с}$.

Глава 6. Тепловые свойства твердых тел

6.1. В одномерной цепочке распространяется только продольная волна. Закон дисперсии для монокристаллической одномерной цепочки

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (6.1.1)$$

Частота достигает максимального значения $\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}$ при значении волнового числа $k_{\max} = \frac{\pi}{a}$. Плотность состояний $D(\omega) = \frac{2N}{\pi\sqrt{\omega_{\max}^2 - \omega^2}}$.

При малых волновых числах k частота $\omega = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} \cdot k$.

Энергия волны, распространяющейся в цепочке и имеющей частоту ω : $\varepsilon_k^n = (n_k + \frac{1}{2})\hbar\omega$.

Число волн, возникающих в цепочке, равно числу атомов в ней N .

Вероятность существования волны с частотой ω , т. е. с энергией ε_k^n , $p_n = A_k \cdot \exp(-\frac{\varepsilon_k^n}{k_B T})$, т. е. $\langle \varepsilon \rangle = \langle n_k \rangle \cdot \hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$ — то же значение, что и для трехмерной решетки.

Тепловая энергия системы $E_T = \int D(\omega)\langle \varepsilon \rangle d\omega$.

1) В приближении Эйнштейна все частоты одинаковы и равны ω_E , т. е. $D(\omega)$ — δ -функция и $E_T = N\langle \varepsilon \rangle = N\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$. Отсюда теплоемкость решетки при постоянном объеме в приближении Эйнштейна выражается соотношением

$$C_V = N\frac{\hbar^2\omega^2}{k_B T^2} e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \frac{1}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2} = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2}. \quad (6.1.2)$$

При $\hbar\omega \gg k_B T$, т. е. при низких температурах, теплоемкость

$$C_V \cong Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}},$$

т. е. подчиняется экспоненциальному закону.

2) В модели Дебая:

- а) нет дисперсии, т. е. $\omega = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} \cdot k$;
- б) разрешенные значения $k = 0; \pm\frac{2\pi}{L}; \pm\frac{4\pi}{L}; \dots; \pm\frac{N\pi}{L}$, где $L = N \cdot a$;
- в) $\omega = v_{\text{зв}} \cdot k$; $k_{\max} = \pi/a$; $\omega_{\max} = \pi\sqrt{\frac{\beta}{m}}$.

Число разрешенных значений волнового числа k — одно на длину $\frac{2\pi}{L}$, т. е. плотность на единицу длины цепочки равна $\frac{L}{2\pi}$.

Таким образом, на длину, равную k , в k -пространстве приходится число разрешенных значений $n = \frac{Lk}{2\pi} = \frac{Nak}{2\pi} = \frac{Na\omega}{2\pi v_{\text{зв}}}$. Следовательно, $D(\omega) = \frac{dn}{d\omega} = \frac{Na}{2\pi v_{\text{зв}}}$ — есть постоянная величина, не зависящая от частоты. Теперь выражение для тепловой энергии принимает вид

$$E_T = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{Na}{2\pi v_{\text{зв}}} \cdot \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} d\omega. \quad (6.1.3)$$

Обозначим в формуле (6.1.3) $\frac{\hbar\omega}{k_B T} = x$; $\frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B T} = x_{\max}$; $\omega = \frac{k_B T x}{\hbar}$; $d\omega = \frac{k_B T}{\hbar} dx$. Тогда

$$E_T = \frac{Nak^2 T^2}{2\pi v_{\text{зв}} \hbar} \int_0^{x_{\max}} \frac{x}{e^x - 1} dx.$$

Максимальную частоту ω_{\max} найдем из условия нормировки $\int_0^{\omega_{\max}} D(\omega) d\omega = N$

$$\int_0^{\omega_{\max}} \frac{Na}{2\pi v_{зв}} d\omega = N; \quad \omega_{\max} = \frac{2\pi v_{зв} \cdot N}{Na}; \quad \frac{a}{2\pi v_{зв}} = \omega_{\max}^{-1}.$$

Таким образом,

$$E_T = \frac{N}{\omega_{\max}} \frac{(k_B T)^2}{\hbar} \int_0^{x_{\max}} \frac{x}{e^x - 1} dx.$$

Учтем, что $\hbar\omega_{\max} = k_B\theta$, где θ — температура Дебая. Тогда тепловая энергия

$$E_T = Nk_B T \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right) \int_0^{x_{\max}} \frac{x}{e^x - 1} dx.$$

При $\hbar\omega \gg k_B T$, т. е. при низких температурах, верхний предел интегрирования можно продлить до бесконечности, тогда получим $\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2}{6}$. Следовательно, тепловая энергия в приближении Дебая для низких температур описывается соотношением $E_T = Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right) \frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2 Nk_B T^2}{6\theta}$, а теплоемкость $C_V = \frac{\pi^2 Nk_B T}{3\theta}$, т. е. пропорциональна температуре.

6.2. Из теории Дебая теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (6.2.1)$$

При высоких температурах $\hbar\omega \ll k_B T$ и $e^x \approx 1 + x$, тогда

$$\begin{aligned} \int_0^{x_{\max}} \frac{x^4(1+x)}{(1+x-1)^2} dx &= \int_0^{x_{\max}} x^2(1+x) dx = \\ &= \frac{1}{3}x_m^3 + \frac{1}{4}x_m^4 = \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar\omega_{max}}{k_B T}\right)^3 + \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar\omega_{max}}{k_B T}\right)^4 = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T}\right)^3 + \frac{1}{4} \left(\frac{\theta}{T}\right)^4. \end{aligned}$$

Отсюда теплоемкость $C_V = 9Nk_B \left(\frac{1}{3} + \frac{1}{4} \frac{\theta}{T}\right) = 3Nk_B \left(1 + \frac{3}{4} \frac{\theta}{T}\right)$ и стремится к $3Nk_B = 3R$ при условии высоких температур $\theta/T \rightarrow 0$.

6.3. 1) В теории Дебая $\omega = a\sqrt{\beta/m} \cdot k$, т. е. частота линейно зависит от волнового числа k . $\hbar\omega_{\max} = k_B\theta$; $\omega_{\max} = k_B\theta/\hbar$; $\omega_{\max} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} k_D = \pi^2 \frac{\beta}{m} = \frac{k_B^2 \theta^2}{\hbar^2}$.

В теории Дебая $k_D = \frac{\pi}{a}$. Поэтому $\omega_{\max} = \pi\sqrt{\frac{\beta}{m}}$ и $\beta = \frac{k_B^2 \theta^2}{\hbar^2 \pi^2} m$.

Используя табличные величины

$$k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}, \quad \hbar = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек}}{2 \cdot 3,14} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек},$$

атомный вес золота — 196,967 а.е.м., 1 а.е.м. = $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг, и приведенную в условия характеристическую температуру золота, найдем постоянную квази-

упругой силы в модели Дебая:

$$\beta_D = 5,015 \cdot 10^{-25} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 196,967 = 8,38 \cdot 10^{-2} \cdot 197 = 16,4 \text{ кг/с}^2.$$

2) В модели Эйнштейна $\hbar\omega_E = k_B\theta_E \rightarrow \omega_E = 3,7 \cdot 10^{12}$ Гц. Собственная частота колебаний — постоянная величина и находится из уравнения движения частицы, совершающей колебания вдоль оси x : $m\ddot{x} + \beta x = 0$ или $\ddot{x} + \frac{\beta}{m}x = 0$.

Собственная частота колебания частиц $\omega_0 = \sqrt{\frac{\beta}{m}} = \omega_E$, тогда $\hbar\sqrt{\frac{\beta}{m}} = k_B\theta_E$.

$$\beta = \frac{k_B^2\theta_E^2}{\hbar^2} \cdot m = \beta_D \cdot \pi^2 = 161,83 \text{ кг/с}^2.$$

Глава 7. Магнитные свойства твердых тел

7.1. Формула для силы Лоренца имеет вид

$$F = e \left(E + \frac{1}{c} v \cdot H \right). \quad (7.1.1)$$

Для круговой орбиты $F = m\omega^2 r r_0$, $v \cdot H = -\omega r H r_0$, $E = \frac{e}{r^2} r_0$, где r_0 — единичный вектор, совпадающий по направлению с радиус-вектором электрона \vec{r} . Следовательно,

$$\left(mr\omega^2 + \frac{e}{c} r H \omega - \frac{e^2}{r^2} \right) r_0 = 0. \quad (7.1.2)$$

Решая уравнение (7.1.2) относительно частоты ω , получаем

$$\omega = -\frac{eH}{2mc} \pm \sqrt{\left(\frac{eH}{2mc}\right)^2 + \frac{e^2}{mr^3}}. \quad (7.1.3)$$

В единицах СГС $m \approx 10^{-27}$ г, скорость света $c \approx 10^{10}$ см/сек, модуль заряда электрона $e \approx 10^{-10}$ ед. СГС, $r \approx 10^{-8}$ см и обычно $H \leq 100$ кЭ; отсюда

$$\left(\frac{eH}{2mc}\right)^2 \approx 10^{24} \text{ и } \frac{e^2}{mr^3} \approx 10^{32}.$$

Следовательно,

$$\omega \approx -\frac{eH}{2mc} \pm \sqrt{\frac{e^2}{mr^3}}. \quad (7.1.4)$$

Последнее слагаемое в приближенном равенстве (7.1.4) представляет собой угловую скорость в отсутствии магнитного поля, т.е. при $H = 0$. Ларморовская частота задается выражением

$$\omega_L = -\frac{eH}{2mc}.$$

7.2. Для основного состояния атома водорода волновая функция может быть представлена выражением

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad (7.2.1)$$

где $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ — радиус боровской орбиты. Средний квадрат радиуса электронной орбиты:

$$\bar{r}^2 = \int \Psi^* r^2 \Psi d\tau = \frac{9}{4} a_0^2.$$

Формула Ланжевена для молярной магнитной восприимчивости имеет вид

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i \bar{r}_i^2. \quad (7.2.2)$$

Для атомарного водорода имеем

$$\chi = -\frac{3Na_0^2 e^2}{6mc^2} = -0,78 \cdot 10^{-6} \frac{\text{ед. СГСМ}}{\text{моль}}.$$

7.3. Поскольку возможны любые ориентации орбит электронов, то пространственное квантование отсутствует и можно использовать классическую статистику Больцмана.

Для намагниченности в общем случае получим

$$j = \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta 2\pi \sin \theta d\theta \cdot \exp(\mu H / (k_B T))}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta d\theta \cdot \exp(\mu H / (k_B T))}, \quad (7.3.1)$$

где θ — угол между направлениями магнитного момента атома μ и внешнего магнитного поля H . Введем обозначения $x = \frac{\mu H}{k_B T} \cos \theta$, $a = \frac{\mu H}{k_B T}$. Тогда в общем случае

$$j = \frac{N\mu \int_{-a}^a x e^x dx}{\int_{-a}^a e^x dx} = N \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = N\mu \left(\text{cth } a - \frac{1}{a} \right) = N\mu L(a),$$

где $L(a)$ — функция Ланжевена. Для $a \ll 1$ экспоненты можно разложить в ряд

$$e^{\pm a} = 1 \pm a + \frac{a^2}{2} \pm \frac{a^3}{6} + \frac{a^4}{24} \pm \frac{a^5}{120} + \frac{a^6}{720} \pm \frac{a^7}{5040} + \dots$$

Отсюда путем алгебраического деления многочленов находим

$$\text{cth } a \approx \frac{2 + a^2 + \frac{a^4}{12} + \frac{a^6}{360}}{2a + \frac{a^3}{3} + \frac{a^5}{60} + \frac{a^7}{2520}} = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945}.$$

Итак, для намагниченности получим

$$j = N\mu \left(\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} + \dots \right) \approx \frac{N\mu^2 H}{3k_B T}. \quad (7.3.2)$$

Выражение в правой части отвечает случаю $a = \frac{\mu H}{k_B T} \ll 1$, т. е. когда члены разложения с a^3 и a^5 можно отбросить.

Глава 8. Диэлектрические свойства твердых тел

8.1. Для решения этой задачи нужно применить теорию электростатического потенциала. Поскольку свободных зарядов нет, то для решения задачи следует воспользоваться уравнением Пуассона $\nabla^2 V = 0$. Система зарядов имеет цилиндрическую симметрию, поэтому решения для V имеют вид $V = Ar \cos \vartheta + \frac{B \cos \vartheta}{r^2}$. Напряженность поля можно найти по формуле $E = -\text{grad } V$.

а) Эта часть задачи упрощается, если предположить, что можно пренебречь влиянием малой полости на поле во всем объеме диэлектрического шара. Постоянные A, B и т. д. найдутся из соответствующих граничных условий.

Если напряженность внешнего поля равна E_0 , то поле внутри шара однородно и равно $E_1 = 3E_0/(\varepsilon_r + 2)$, а поле внутри малой полости $E_2 = 3\varepsilon_r E_1/(1 + 2\varepsilon_r)$, откуда

$$E_2 = \frac{9\varepsilon_r}{(\varepsilon_r + 2)(1 + 2\varepsilon_r)} E_0. \quad (8.1.1)$$

Если $\varepsilon_r \gg 1$, например $\varepsilon_r = 5000$, то $E_2/E_0 \approx 9/(2\varepsilon_r) = 0,0009$.

У керамики электропроводность обычно очень мала, а магнитная проницаемость порядка единицы. Поэтому магнитные поля не экранируются.

б) Внутреннее поле в лоренцевой полости можно рассматривать как результат наложения: 1) внешнего поля; 2) деполаризующего поля $-P_1/(3\varepsilon_0)$, обусловленного поляризацией наружной поверхности диэлектрического шара; 3) поля $+P_1/(3\varepsilon_0)$, обусловленного зарядами на внутренней поверхности полости Лоренца, и наконец, 4) возможного вклада от поляризации материала внутри самой лоренцевой полости (в этой задаче мы полагаем, что поляризация материала внутри полости непосредственного вклада не дает).

Поскольку диэлектрик поляризован однородно, то $P_1 = P_2$, и результирующее поле внутри лоренцевой полости как раз равно внешнему полю E_0 .

Если материал, находящийся в лоренцевой полости, не вносит непосредственного вклада в поле внутри нее, то может показаться, что результаты для случаев (а) и (б) должны быть одинаковыми. Различие получается потому, что поляризованный материал внутри полости сам поляризует диэлектрический шар снаружи от полости, в результате чего появляется добавочное поле внутри полости (обратное поле). Поляризация для обоих случаев показана на рис. 8.1.1.

В случае (а) внутреннее поле, обусловленное поляризацией P_2 , очевидно, недостаточно для того, чтобы скомпенсировать поле, вызванное поляризацией $-P_1$, поэтому поле внутри полости в этом случае меньше, чем в случае (б). Количественно разность равна просто обратному полю, обусловленному поляризованной сферой, погруженной в диэлектрик, т. е.

$$\frac{2(\varepsilon_r - 1)P}{3\varepsilon_0(2\varepsilon_r + 1)}, \quad \text{где } P = \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)}{\varepsilon_r + 2} E_0. \quad (8.1.2)$$

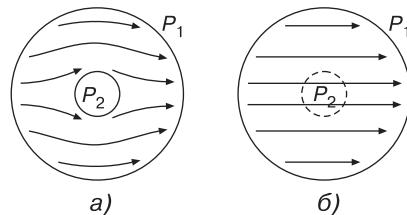


Рис. 8.1.1. Распределение поляризации внутри диэлектрической сферы: а) — реальная полость ($P_1 > P_2$), б) — лоренцева полость ($P_1 = P_2$)

8.2. Применяя к «ящику с шарами» на поверхности сегнетоэлектрического вещества формулу Гаусса–Остроградского ($\int D ds = \int q dv$), получаем, что там не должно быть свободных зарядов, D должно быть равно нулю, т. е. $\varepsilon_0 E - P = 0$, откуда $E = 2,8 \cdot 10^{10} \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Случайные заряды из окружающего воздуха очень быстро оседают на поверхности, пока не скомпенсируют заряды на поверхности, обусловленные поляризацией. Очевидно, плотность этих зарядов должна быть равна $-P$, откуда, снова применяя ту же формулу, находим, что $\varepsilon_0 E - P = -P$, т. е. в результате напряженность электрического поля падает до нуля.

Кубическая решетка с периодом 4 \AA содержит $1,56 \cdot 10^{28}$ ионов титана на 1 м^3 . Заряд каждого из них равен $4 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, так что поляризация в $0,25 \text{ Кл/м}^2$ должна была бы получиться от сдвига ионов титана примерно на $0,25 \text{ \AA}$.

Дипольный момент на одну элементарную ячейку равен, очевидно, поляризации P , деленной на число ячеек, содержащихся в 1 м^3 , т. е. около $1,6 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$, или $4,8D$. Перовскитная структура титаната бария такова, что локальное поле у ионов Ti^{4+} гораздо больше, чем поля у ионов в большинстве других веществ, а поэтому и возникает необычайно большая поляризация.

8.3. Электростатическая энергия диэлектрика (в Дж) по определению равна интегралу $\int DE dv$, а в переменном гармоническом поле энергия, выделяемая за один период, равна площади петли гистерезиса в координатах $D-E$.

У данного сегнетоэлектрика эта петля прямоугольная, и площадь ее в одном квадранте равна $P_{\text{насыщ}} E_c$, т. е. площадь всей петли равна $4P_{\text{насыщ}} E_c$. Поэтому если температура падает ниже точки Кюри T_c , то энергия, рассеиваемая за один период, будет равна $2 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^3$, или 2 Вт/см^3 при понижении температуры на 1 градус. Это вполне пригодная для практики система стабилизации температуры, но она, конечно, ограничена температурами Кюри доступных сегнетоэлектриков.

Глава 9. Основы зонной теории твердого тела

9.1. Уравнение Шредингера для этого случая имеет вид

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + [E - U(x)] \Psi = 0, \quad (9.1.1)$$

где $U(x) = U(x + d)$, а d — период кристаллической решетки.

Это дифференциальное уравнение второго порядка имеет два независимых решения Ψ_1 и Ψ_2 . Если какая-либо функция $\Psi(x)$ является решением этого уравнения, то функция $\Psi(x + d)$ также является его решением. В общем случае

$$\Psi_1(x + d) = \alpha_{11} \Psi_1(x) + \alpha_{12} \Psi_2(x), \quad \Psi_2(x + d) = \alpha_{21} \Psi_1(x) + \alpha_{22} \Psi_2(x), \quad (9.1.2)$$

α — константы, определяемые величинами E и U , входящими в уравнение (9.1.1).

Искомое решение Ψ , очевидно, является линейной комбинацией Ψ_1 и Ψ_2 :

$$\Psi = A \Psi_1(x) + B \Psi_2(x) = U(x) \exp(ikx).$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \exp[ik(x+d)] \cdot U(x+d) &= A\Psi_1(x+d) + B\Psi_2(x+d) = \\ &= (A\alpha_{11} + B\alpha_{21})\Psi_1(x) + (A\alpha_{12} + B\alpha_{22})\Psi_2(x) = \\ &= \exp(ikd) \cdot \exp(ikx) \cdot U(x) = \exp(ikd) \cdot [A\Psi_1(x) + B\Psi_2(x)]. \end{aligned}$$

Приравнивая коэффициенты при $\Psi_1(x)$ и $\Psi_2(x)$, получаем систему уравнений для нахождения A и B :

$$A[\alpha_{11} - \exp(ikd)] + B\alpha_{21} = 0, \quad A\alpha_{12} + B[\alpha_{22} - \exp(ikd)] = 0. \quad (9.1.3)$$

Для того чтобы эта система имела нетривиальные решения, детерминант, составленный из коэффициентов при A и B , должен обращаться в нуль, т. е.

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} - \exp(ikd) & \alpha_{21} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} - \exp(ikd) \end{vmatrix} = 0.$$

Это квадратное относительно $\exp(ikd)$ уравнение, имеющее два корня, которые соответствуют двум независимым решениям. Значения k , определяемые этим квадратным уравнением, будут вещественными или комплексными в зависимости от значений E . Совокупность решений с вещественными значениями k соответствует функциям Блоха.

Отметим, что должны существовать и другие решения, и они полезны при обсуждении таких состояний, как связанные состояния на свободной поверхности твердого тела. Однако они не соответствуют стационарным состояниям электронов в решетке. Значения k определены с точностью до слагаемого $\pm \frac{2\pi n}{d}$, где n — целое число. В случае трехмерной решетки волновой вектор электрона k определен с точностью до \vec{K}_n , где \vec{K}_n удовлетворяет условию $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_n = 2\pi p$, p — целое число, \vec{R}_i — векторы решетки. Таким образом, мы должны рассмотреть только значения k , лежащие внутри или на поверхности ячейки (в общем случае многогранника), образованной плоскостями, которые делят пополам линии, соединяющие узел решетки с его «ближайшими соседями», соседями «ближайших соседей» и т. д. Эта ячейка называется первой зоной Бриллюэна.

Для гранецентрированной кубической решетки обратная решетка — объемноцентрированный куб, и для этой структуры зона Бриллюэна представляет собой ячейку Вигнера–Зейтца.

Если k ограничено значениями внутри или на поверхности зоны, общее выражение запишется в виде $k + K_n$, где K_n — произвольный вектор обратной решетки.

9.2. В одномерной решетке с периодом d границы зон соответствуют следующим значениям волнового вектора k : $k = \pm \frac{\pi}{d}$; $\pm \frac{2\pi}{d}$; ... Уравнение Вульфа–Брэгга $2d \sin \theta = n\lambda$ для одномерного случая можно записать в виде: $2d = n\lambda$, а поскольку $\lambda = \frac{2\pi}{k}$, то $k = \frac{n\pi}{d}$ (где $n = \pm 1; \pm 2; \dots$).

В трехмерном случае энергетические разрывы энергии соответствуют таким значениям k , для которых $k^2 = (k + K_n)^2$. Модуль вектора K_n связан с миллеровскими индексами $(l_1 l_2 l_3)$ плоскостей кристалла соотношением $K_n = \frac{2\pi}{d} l$. Таким образом, $l \cdot k = \frac{\pi l^2}{d}$, где $l = \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2} = |l|$, что сразу дает условие брэгговского отражения электронных волн.

9.3. Эта задача была впервые поставлена и решена Кронигом и Пенни. Когда потенциал U равен нулю, решениями уравнения Шредингера являются плоские волны $\exp(i\alpha x)$, $\exp(-i\alpha x)$, где $\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$.

Волновая функция представляет собой линейную комбинацию этих решений:

$$\Psi_1 = A_1 \exp(i\alpha x) + A_2 \exp(-i\alpha x). \quad (9.3.1)$$

В области, где потенциал U имеет постоянную и отличную от нуля величину, волновую функцию можно записать в виде

$$\Psi_2 = B_1 \exp(\beta x) + B_2 \exp(-\beta x), \quad (9.3.2)$$

$$\beta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)}.$$

Эти функции будут собственными функциями уравнения при положительных значениях E , так что величина α является вещественной; однако величина β может быть как вещественной, так и мнимой.

Значения E определяются граничными условиями в начале координат, где волновая функция и ее производная должны быть непрерывными, и, разумеется, также требованием ограничиться классом решений типа блоховских функций:

$$\Psi_1(0) = \Psi_2(0), \quad \Psi_2(-b) = \exp(-ikd)\Psi_1(d-b),$$

$$\left(\frac{d\Psi_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\Psi_2}{dx}\right)_{x=0}, \quad \left(\frac{d\Psi_2}{dx}\right)_{x=-b} = \exp(-ikd)\left(\frac{d\Psi_1}{dx}\right)_{x=d-b}.$$

Эти условия дают совместное уравнение для E и k :

$$\text{для } U_0 > E \quad \cos(2\pi kd) = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\beta\alpha} \operatorname{sh} \beta b \sin[\alpha(d-b)] + \operatorname{ch} \beta b \cos[\alpha(d-b)]$$

$$\text{и для } U_0 < E \quad \cos(2\pi kd) = \frac{-|\beta|^2 - \alpha^2}{2\alpha|\beta|} \sin(|\beta|b) \sin[\alpha(d-b)] + \cos(|\beta|b) \cos[\alpha(d-b)].$$

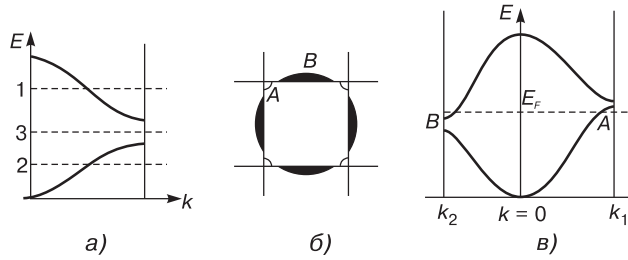
Собственные значения, соответствующие потолку верхней зоны и дну второй зоны, соответственно равны 2,32 и 4,31 эВ.

9.4. Рис. 9.4.1, а представляет собой картину изменения энергии в зоне вдоль одного направления в k -пространстве. Отсюда находим, что если число валентных электронов на атом является достаточным, чтобы заполнить состояния так, чтобы уровень Ферми (пунктир) проходил, как в случаях 1 или 2, то вещество является металлом. Если уровень Ферми проходит, как показано в случае 3, т. е. находится внутри запрещенной зоны, то вещество является диэлектриком.

Для того чтобы кристалл был диэлектриком, уровень Ферми должен оказываться в запрещенной зоне для всех значений k . Далее, для большинства диэлектриков имеется широкая, порядка нескольких электрон-вольт, энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости. Если энергетическая щель узкая, так что электроны могут при тепловом возбуждении преодолеть ее непосредственно или при помощи примесей (электроны могут занимать энергетические уровни примесных атомов внутри щели) и, следовательно, попасть в итоге в зону проводимости, то вещество обладает полупроводниковыми свойствами.

Для металлов мы можем изобразить в k -пространстве поверхность, которая является поверхностью постоянной энергии на границе Ферми. Для двумерного случая, показанного на рис. 9.4.1, б и в, энергетические зоны и поверхности Ферми изображены для направлений [100] и [110].

Рис. 9.4.1. Энергетические зоны и поверхности Ферми, иллюстрирующие свойства твердых тел: а) — металлические; б) — диэлектрические; в) — полупроводниковые



В данном случае так называемые карманы — совокупность занятых состояний во второй зоне Бриллюэна (зачерненные области *B*) — в то же время приводят к появлению «пустых» карманов — совокупности незанятых состояний (дырок, обозначенных буквой *A*). Оба типа карманов образуются обычно вблизи границ зоны, где ход изменения энергии в зоне заметно отличается от параболического и где эффективная масса значительно отличается от массы свободного электрона. Вследствие близости карманов к запрещенным областям энергии число эффективных носителей тока в таких случаях невелико.

Глава 10. Электрические свойства твердых тел

10.1. Концентрация собственных носителей заряда n_i имеет сильную температурную зависимость и определяется соотношением

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right), \quad (10.1.1)$$

где эффективная плотность состояний в *C*- и *V*-зонах $N_{C,V}$ также зависит от температуры T и эффективной массы носителей m^* :

$$N_{C,V} = 2 \cdot \left(2\pi \cdot \frac{m_{n,p}^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{19} \cdot \left(\frac{m_{n,p}^*}{m_0}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2}, \text{ см}^{-3}. \quad (10.1.2)$$

Ширина запрещенной зоны E_g имеет слабую зависимость от температуры типа $E_g = E_{g0} - \alpha T$. Величины E_{g0} и α приведены в табл. 9.1, 9.2, и в табл. А.3 указаны величины N_C и N_V при $T = 300$ К. Расчитанные значения эффективной плотности состояний в *C*- и *V*-зонах N_C , N_V и концентрации собственных носителей заряда n_i при температуре жидкого азота $T = 77$ К приводятся ниже:

Таблица 10.1.1.

Полупроводник	Si	Ge	GaAs	InSb
Параметры				
$N_C, \text{ см}^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{18}$	$1,04 \cdot 10^{110}$	$5,8 \cdot 10^{16}$	$5,1 \cdot 10^{15}$
$N_V, \text{ см}^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{18}$	$6,10 \cdot 10^{18}$	$10,8 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{18}$
$n_i, \text{ см}^{-3}$	$3 \cdot 10^{-20}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-33}$	$1,2 \cdot 10^{10}$

10.2. Примесь полностью ионизована, когда концентрация равновесных электронов равна концентрации легирующей примеси $n_0 = N_D$. Из основного соотношения для полупроводников: $n_0 \cdot p_0 = n_i^2$ найдем концентрацию неосновных носителей заряда $p_0 = n_i^2/n_0$. Для Si $p_0 = 2,6 \cdot 10^3$, для GaAs $p_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-3}$.

10.3. Вырождение в полупроводнике наступает, когда уровень Ферми F приближается к C -или V -зоне на расстояние порядка $k_B T$, т. е. $F - E_V = k_B T$. В случае полной ионизации примеси концентрация дырок p рассчитывается по соотношению:

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - F}{k_B T}\right) \quad (10.3.1)$$

и определяется уровнем легирования N_A : $N_A = p = N_V/2,73$. Следовательно, концентрация акцепторов при которой наступает вырождение равняется для Si: $N_A = 3,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для Ge: $N_A = 2,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

10.4. Величину удельного сопротивления ρ найдем из соотношения

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e\mu_n n},$$

учитывая условие полной ионизации примеси.

p -тип: $p_0 = N_A$; n -тип, $n_0 = N_D$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e\mu_{n,p} N_{A,D}}. \quad \rho_n = \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1500 \cdot 10^{16}} = 0,42 \text{ Ом} \cdot \text{см};$$

$$\rho_p = \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 600 \cdot 10^{16}} = 1,05 \text{ Ом} \cdot \text{см}.$$

10.5. В собственном полупроводнике удельная электропроводность определяется уравнением: $\sigma_i = qn\mu_n + qp\mu_p = qn_i(\mu_n + \mu_p)$. Удельное сопротивление будет: $\rho_i = 1/\sigma_i$. Подставляя табличные значения параметров из табл. А.3, получаем:

Таблица 10.5.1.

Полупроводник	Si	Ge	GaAs	InSb
$\rho_i, \text{ Ом} \cdot \text{см}$	$1,9 \cdot 10^5$	43	$6,4 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^{-3}$

Глава 11. Оптические свойства твердых тел

11.1. Время жизни τ_0 рассчитаем, используя формулу (11.18). Получаем $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, концентрации неравновесных носителей заряда равны $n = N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $p = G \cdot \tau_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

11.2. Коэффициент рекомбинации r получим из соотношения: $G = R = r \cdot n \cdot p$.

$$G = r(n + p) = r(n_0 + \Delta n + p_0 + \Delta p) = r \cdot \Delta n \cdot (n_0 + p_0) = r \cdot \Delta n \cdot n_0.$$

Отсюда имеем для r :

$$r = \frac{G}{\Delta n} \cdot \frac{1}{n_0} = \frac{1}{\tau_0 n_0}; \quad r = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1},$$

избыточная концентрация электронов $\Delta n = G \cdot \tau_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Глава 12. Сверхпроводимость

12.1. Учитывая, что $r \ll D$, индуктивность проволочного кольца можно считать равной индуктивности прямого провода длиной πD . Для одиночного провода длиной l индуктивность единицы длины легко оценить: поле от тока I по теореме о циркуляции на расстоянии R равно $H = 2I/cR$, а поток через площадку единичной длины и ширины (считаем, что поле спадает на расстоянии порядка l) равен $\Phi = (2I/c) \ln(l/R) = (1/c)LI$. Таким образом $L \approx 2 \ln(l/R)$, а для большого кольца:

$$L = 2\pi D \ln(\pi D/r).$$

Изменение запасенной магнитной энергии равно омическим потерям:

$$-\frac{d}{dt} \frac{LI^2}{2c^2} = RI^2 \text{ или } -\frac{dI}{dt} = \frac{Rc^2}{L}I.$$

Откуда

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-Rc^2}{L}t\right) \text{ и } R = \frac{\ln 0,99 \cdot 1,3 \cdot 10^{-7}}{3,6 \cdot 10^3} \approx 3,6 \cdot 10^{-13} \text{ Ом.}$$

12.2. Величина критического поля для олова при 2 К может быть рассчитана из следующего приближенного соотношения: $H_c \approx H_0[1 - (\frac{T}{T_c})^2]$. Подставляя в это соотношение величины, данные в условии задачи, находим при 2 К $H_c \approx 217$ Э.

Величина тока, который может протекать в оловянной проволоке, находящейся в сверхпроводящем состоянии, может быть найдена по правилу Силсби. Магнитное поле на поверхности проволоки радиусом r , индуцируемое током I , равно $2I/d$. Таким образом, при 2 К для проволоки с $r = 0,05$ см:

$$I_{\max} \approx \frac{1}{2}d \cdot 217 \text{ ед.СГСМ} = 54,3 \text{ А.}$$

Еще раз используя правило Силсби, находим, что диаметр проволоки может быть увеличен до $\frac{100}{54,3} \cdot 10^1$ см $\approx 0,18$ см, если значение критического тока увеличивается до 100 А.

Таким образом, плотность критического тока в сверхпроводниках первого рода уменьшается с увеличением диаметра проволоки, а критический ток пропорционален диаметру проволоки, а не площади ее поперечного сечения.

12.3. Вольт-амперную характеристику можно понять, обращаясь к диаграммам энергии, представленным на рис. 12.3.1.

Возможно, что легче сначала разобраться в ситуации, когда сверхпроводник находится в контакте с нормальным металлом; контакт осуществляется через непроводящий слой, как это показано на рис. 12.3.1, б. При абсолютном нуле туннельный ток будет отсутствовать до тех пор, пока напряжение не достигнет примерно величины $\frac{1}{2}E_g$. Тогда заполненные состояния на одной стороне контакта будут находиться напротив незаполненных состояний на другой его стороне, и ток с возрастанием напряжения будет быстро расти. При температурах, отличных от 0 К, некоторые возбужденные электроны оказались бы выше энергетической щели и при разности потенциалов, меньшей чем $\frac{1}{2}E_g$, наблюдался бы туннельный ток, что и показано на диаграмме. Однако экстраполированное значение напряжения V_3 равно $\frac{1}{2}E_g$.

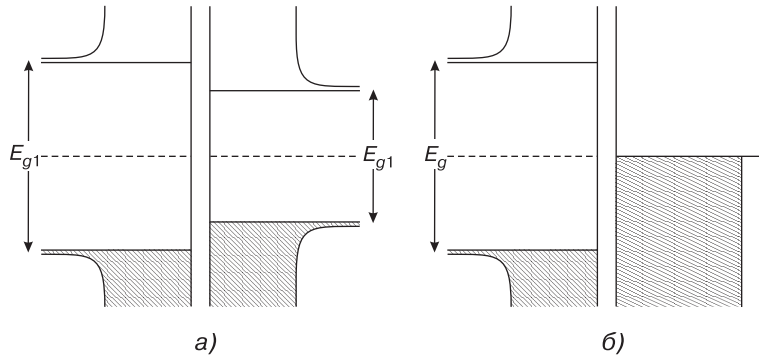


Рис. 12.3.1. Энергетические диаграммы для туннельных контактов: *а)* — между двумя различными сверхпроводниками; *б)* — между сверхпроводником и нормальным металлом. По вертикали отложены значения энергии, по горизонтали — плотности состояний. Заштрихованные площади представляют собой заполненные состояния

Как видно из рис. 12.3.1, *а*, случай, когда контактный непроводящий слой находится между двумя различными сверхпроводниками, несколько отличается от предыдущего. Некоторые электроны возбуждаются, проходя энергетическую щель с одной стороны контактного слоя, и поэтому ток будет медленно возрастать с ростом напряжения, при этом максимум тока будет достигнут при напряжении $E_{g1} - E_{g2}$, поскольку частично заполненные состояния будут находиться друг против друга. При дальнейшем увеличении напряжения ток будет уменьшаться до тех пор, пока напряжение не станет равным $\frac{1}{2}(E_{g1} + E_{g2})$, когда заполненные состояния с одной стороны контактного слоя будут появляться против незаполненных состояний с другой его стороны. С этого момента ток быстро растет с напряжением.

Мы видим, что можно определить величину напряжений V_1 и V_2 и соответственно значения $\frac{1}{2}(E_{g1} - E_{g2})$ и $\frac{1}{2}(E_{g1} + E_{g2})$.

Таким образом, для сверхпроводников свинца и алюминия при 0 К значения ширины энергетической щели соответственно равны $27 \cdot 10^{-4}$ и $3,4 \cdot 10^{-4}$ эВ.

Согласно теории БКШ, при 0 К ширина энергетической щели равна $3,52k_B T_c$. Принимая во внимание, что величины энергетических щелей при 0,5 и 0 К отличаются незначительно, мы получаем, что T_c свинца и алюминия соответственно лежат около 8,9 и 1,1 К. Один из сверхпроводников (алюминий) при 1,1 К переходит в нормальное состояние, так что при этой температуре будут исчезать максимумы и минимумы, показанные на рис. 12.22.

Глава 14. Поверхностные и контактные явления в твердых телах

14.1. Дебаевская длина экранирования характеризует глубину проникновения электрического поля в полупроводник при малых возмущениях потенциала по-

рядка $k_B T/e$, где e — заряд электрона:

$$L_D = \sqrt{\frac{k_B T}{e} \cdot \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{e N_D}}. \quad (14.1.1)$$

Зная $N_D = 2,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, получаем из (14.1.1) значение $L_D = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 0,25 \text{ мкм}$.

При больших величинах обедняющих напряжений глубина проникновения электрического поля W обычно много больше длины Дебая, поскольку

$$\psi_s \gg \frac{k_B T}{e} \text{ и } \frac{W}{L_D} = \sqrt{\frac{2\psi_s}{\left(\frac{k_B T}{e}\right)}} \gg 1.$$

14.2. Для собственных полупроводников дебаевская длина экранирования L_D определяется диэлектрической постоянной ε_s и собственной концентрацией n_i . Используя значения этих параметров из табл. А.3, получаем после подстановки в (14.1.1):

Таблица 14.2.1.

Полупроводник	Si	Ge	GaAs	InSb
L_D , мкм	33	0,96	1200	0,035

Следовательно, дебаевская длина экранирования возрастает с ростом ширины запрещенной зоны полупроводника.

14.3. Значения поверхностной концентрации n_s и p_s в классическом случае выражаются следующим образом: $n_s = n_0 e^{\beta \psi_s}$ и $p_s = n_0 e^{-\beta(\psi_s + 2\varphi_0)}$. Рассчитаем необходимые параметры:

$$n_0 = \frac{1}{e \mu_n \rho_n}, \quad p_0 = \frac{n_i^2}{n_0}, \quad 2\varphi_0 = 2 \frac{k_B T}{e} \ln \frac{n_0}{n_i}.$$

$$n_0 = 4,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}, \quad p_0 = 6,1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}, \quad 2\varphi_0 = 0,65 \text{ эВ}.$$

Таблица 14.3.1.

ψ_s , эВ	0,3	-0,2	-0,5	-0,9
n_s , см^{-3}	$4,5 \cdot 10^{20}$	$1,9 \cdot 10^{12}$	$1,7 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
p_s , см^{-3}	$5,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$6,5 \cdot 10^{19}$

Сравнивая значения n_s и p_s со значениями n_0 и p_0 , получаем, что состояние:

- 1 — обогащение,
- 2 — обеднение,
- 3 — слабая инверсия,
- 4 — сильная инверсия.

14.4. Заряд в ОПЗ Q_{sc} в общем случае записывается как

$$Q_{sc} = \varepsilon_s \varepsilon_0 E_s = \pm \frac{\sqrt{2\varepsilon_s \varepsilon_0 k_B T}}{e L_D} \cdot F(\psi_s, \varphi_0), \quad (14.4.1)$$

где L_D — длина экранирования Дебая, функция $F(\psi_s, \varphi_0)$ для невырожденного полупроводника p -типа:

$$F(\psi_s, \varphi_0) = \sqrt{(e^{-\beta \psi_s} + \beta \psi_s - 1) + e^{-2\beta \varphi_0} (e^{\beta \psi_s} - \beta \psi_s - 1)}. \quad (14.4.2)$$

Емкость ОПЗ C_{sc} также выражается через $F(\psi_s, \varphi_0)$:

$$C_{sc} = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{\sqrt{2} L_D} \cdot \frac{\sqrt{(1 - e^{-\beta \psi_s}) + e^{-2\beta \varphi_0} (e^{\beta \psi_s} - 1)}}{F(\psi_s, \varphi_0)}. \quad (14.4.3)$$

Для частных случаев: обогащения ($\psi_s < 0$), обеднения ($\varphi_0 > \psi_s > 0$), слабой ($2\varphi_0 > \psi_s > \varphi_0$) и сильной ($\psi_s > 2\varphi_0$) инверсии можно использовать упрощенные выражения из гл. 14 (14.80)–(14.85). Объемное положение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны вычислим по формуле (14.73)). Расчет дает значение $\varphi_0 = 0,29$ эВ. После подстановки параметров в уравнение (14.4.1) и (14.4.3) получаем:

Таблица 14.4.1.

ψ_s	Q_{sc} , Кл/см ²	C_{sc} , Ф/см ²
0, плоские зоны	0	$8,0 \cdot 10^{-8}$
φ_0 , середина зоны	$9,3 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
$2\varphi_0$, пороговый потенциал	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$

Список рекомендованной литературы

Монографии и научные издания

1. Андо Т. Электронные свойства двумерных систем / Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Штерн. — М.: Мир, 1985. — 415 с.
2. Арсенид галлия. Получение, свойства и применение / Под ред. Ф.П. Кесаманлы и Д.Н. Наследова. — М.: Наука, 1973. — 471 с.
3. Бирюков С.В. Поверхностные акустические волны в неоднородных средах / С.В. Бирюков [и др.]. — М.: Наука, 1991. — 414 с.
4. Бугаев А.А. Фазовый переход металл – полупроводник и его применение / А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. — Л.: Наука, 1978. — 187 с.
5. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. — М.: Наука, 1978. — 615 с.
6. Васильев Д.М. Физическая кристаллография / Д.М. Васильев. — М.: Металлургия, 1972. — 280 с.
7. Вейсс Р. Физика твердого тела / Р. Вейсс. — М.: Атомиздат, 1968. — 456 с.
8. Богородицкий Н.П. Теория диэлектриков / Н.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тареев — М.: Энергия, 1965. — 342 с.
9. Гороховатский Ю.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. — М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1991. — 176 с.
10. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы / Ю.М. Гуфан. — М.: Наука, 1982. — 304 с.
11. Забродский А.Г. Электронные свойства неупорядоченных систем / А.Г. Забродский, С.А. Немов, Ю.И. Равич. — СПб.: Наука, 2000. — 72 с.
12. Зеленка И. Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах: Материалы, технология, конструкция, применение / И. Зеленка. — М.: Мир, 1990. — 584 с.
13. Зи С. Физика полупроводниковых приборов / С. Зи. — М.: Мир, 1984. — Т.1. — 456 с.; Т.2. — 456 с.
14. Зеегер К. Физика полупроводников. — М.: Мир, 1977. — 615 с.
15. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. — М. — 1987.
16. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах: В 2 т. — М.: Мир, 1982. — 663 с.
17. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике / В.К. Неволин. — М.: Техносфера, 2005. — 152 с.
18. Оксидный катод: сборник переводов статей под редакцией Л.Н. Добрецова. — М.: Государственное энергетическое издательство, 1957. — 192 с.
19. Олинер А. Поверхностные акустические волны / А. Олинер [и др.]; Под ред. А. Олинера. — М.: Мир, 1981. — 390 с.
20. Пантелеев В.Г. Компьютерная микроскопия / В.Г. Пантелеев, О.В. Егорова, Е.И. Клыкова. — М.: Техносфера, 2005. — 304 с.
21. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. — М.: Техносфера, 2005. — 336 с.
22. Розеншер Э. Оптоэлектроника / Э. Розеншер, Б. Винтер. — М.: Техносфера, 2004. — 592 с.
23. Сесслер Г. Электреты / Г. Сесслерс [и др.]; Под ред. Г. Сесслера. — М.: Мир, 1983. — 486 с.
24. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂ / А.Р. Силинь, А.Н. Трухин — Рига: Зинатне, 1985. — 244 с.

25. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы / Дж. Слэтер. — М.: Мир, 1969. — 648 с.
26. Физика электролитов / Под ред. Дж. Хладика — М.: Мир, 1978. — 557 с.
27. Харрисон У. Теория твердого тела / У. Харрисон. — М.: Мир, 1972. — 616 с.
28. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры / П. Харрис. — М.: Техносфера, 2003. — 336 с.
29. Applications of fractals in material science and engineering. — Oxford: Pergamon, 1997. — 135 p.
30. Broglia R.A. Solid state physics of finite systems: metal clusters, fullerenes, atomic wires / R.A. Broglia . — Berlin [u.a.]: Springer, 2004. — 234 p.
31. Harrison, Walter A. Electronic Structure and the Properties of Solids / Walter A. Harrison. — San Francisco: W.H. Freeman and Company, 1980. — 582 p.
32. Klingshirn C. Semiconductor Optics/ C. Klingshirn. — Springer, 2005. — 797 p.
33. Losik M. Lifts of diffeomorphisms of the orbit space for a finite reflection group / M. Losik. — Bonn : MPI, 1997. — 19 p.
34. Markvart T. Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation / T. Markvart, L. Castaner. — Elsevier, 2005. — 555 p.
35. Morkoz H. Nitride Semiconductors and Devices / H. Morkoz. 2nd Ed. — Verginia: Springer Verlag, 2006. — 1000p.
36. Nag B.R. Physics of Quantum Well Devices/ B.R. Nag. — London: Kluwer Academic Publishers, 2000. — 296 p.
37. Nicollan E.H. MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology / E.H. Nicollan, J.R. Brews. — New York: Wiley, 1982. — 928 p.
38. Patterson, James D. Solid-state physics: introduction to the theory / James D. Patterson; Bernard Bailey. — Berlin: Springer, 2005. — 720 p.
39. Phillips J.C. Physics of High-Tc Superconductors / J.C. Phillips. — Boston: Academic Press, 1989. — 393 p.
40. Planes A. Magnetism and structure in functional materials / A. Planes, Macosa L., Saxena, A. (eds). — Berlin [u.a.]: Springer, 2005. — 251 p.
41. Plechanov V.G. Isotope effects in solid state physics / vol. ed.: Vladimir G. Plekhanov. — San Diego, Calif. [u.a.]: Acad. Press, 2001. — 268 p.
42. Sah C.-T. Fundamentals of solid-state electronics /C.-T. Sah. World Scientific, 1991. — 1011 p.
43. Shur M. GaAs Devices and Circuits /M. Shur, New York: Plenum Press, 1997.
44. Tetsuichi K. Solid State Ionics / K. Tetsuichi, F. Kazuo. — Kodansha: VCH, 1990. — 241 p.

Учебники и учебные пособия

45. Аброян И.А. Физические основы электронной и ионной технологии. Учебное пособие / И.А. Аброян, А.Н. Андронов, А.И. Титов. — М.: Высшая школа, 1984. — 320 с.
46. Алешина Л.А. Рентгенография кристаллов: Учебное пособие: / Л.А. Алешина, О.Н. Шиврин. — Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2004. — 320 с.
47. Ашкрофт Н. Физика твердого тела: В 2 т. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. — М.: Мир, 1979. — Т.1. — 399 с.; Т.2. — 422 с.
48. Бирман Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел: В 2 т. / Дж. Бирман. — М.: Мир, 1978. — Т.1. — 387 с.; Т. 2. — 352 с.
49. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. — М.: Наука, 1977. — 672 с.
50. Бордовский Г.А. Элементы физики твердого тела. Учебное пособие. / Г.А. Бордовский, Ю.А. Гороховатский, С.Д. Ханин. — СПб.: Изд-во Балтийского государственного технического университета, 1997. — 188 с.

51. Бушманов Б.Н. Физика твердого тела: Учебное пособие для вузов / Б.Н. Бушманов, Ю.А. Хромов. — М.: Высш. школа, 1971. — 224 с.
52. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. — М.: МИСИС, 2003. — 480 с.
53. Гуртов В.А. Твердотельная электроника: Учебное пособие / В.А. Гуртов. — М.: Техносфера, 2005. — 312 с.
54. Давыдов А.С. Теория твердого тела / А.С. Давыдов. — М.: Наука, 1976. — 639 с.
55. 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.
56. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько. — М.: Мир, 1975. — 382 с.
57. Займан Дж. Принципы теории твердого тела / Дж. Займан. — М.: Мир, 1974. — 472 с.
58. Игумнов Д.В. Основы полупроводниковой электроники. Учебное пособие / Д.В. Игумнов, Г.П. Костюнина. — М.: Горячая линия — Телеком, 2005. — 392с.: ил.
59. Кацнельсон А.А. Введение в физику твердого тела / А.А. Кацнельсон. — М.: Изд-во МГУ, 1984. — 293 с.
60. Киреев А.С. Физика полупроводников / А.С. Киреев. — М.: Высшая школа, 1969. — 590 с.
61. Као К. Перенос электронов в твердых телах, В 2 т. / Као К., Хуанг В. — М.: Мир, 1984. Т. 1, — 352 с., Т. 2 — 368 с.
62. Киселев В.Ф. Основы физики поверхности твердого тела / В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. — М.: Изд-во Московского университета. Физический факультет МГУ, 1999. — 284 с.
63. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. — М.: Наука, 1978. — 792 с.
64. Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел / Ч. Киттель. — М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1967. — 493 с.
65. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела / Ч. Киттель. — М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1965. — 367 с.
66. Костылев С.А., Шкут В.А. Электронное переключение в аморфных полупроводниках. — Киев: Наукова думка, 1978. — 203 с.
67. Лифшиц Е.М. Статистическая физика Ч. 2. Теория конденсированного состояния / Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. — 2-е изд. — М.: Физматлит, 2000. — 496 с.
68. Маделунг О. Теория твердого тела / О. Маделунг. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1980. — 418 с.
69. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния / О. Маделунг. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. — 184 с.
70. Мейлихов Е.З. Общая физика сверхпроводников: Учебное пособие / Е.З. Мейлихов. — М.: МФТИ, 2003. — 83 с.
71. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: Учебное пособие для студентов старших курсов вузов / В.Л. Миронов. — М.: Техносфера, 2005. — 144 с.
72. Мозберг Р.К. Материаловедение / Р.К. Мозберг. — М.: Высшая школа, 1991. — 448 с.
73. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков: Учебное пособие для студентов вузов / П.Т. Орешкин. — М.: Высшая школа, 1977. — 448 с.
74. Павлов П.В. Физика твердого тела: Учебное пособие для студентов, обуч. по спец. «Физика» / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. — М.: Высшая школа, 1985. — 384 с.
75. Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу: Учебное пособие / Б.Я. Пинес. — Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1967. — 476 с.

76. Пихтин А.Н. Оптическая и квантовая электроника: Учебник для вузов / А.Н. Пихтин. — М.: Высшая школа, 2001. — 573 с.
77. Пасынков В.В. Материалы электронной техники: Учебник для вузов / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин — СПб.: Лань, 2003. — 368 с.
78. Уэрт Ч. Физика твердого тела / Ч. Уэрт, Р. Томсон — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Мир, 1969. — 559 с.
79. Фейнман Р.Ф., Лейтон Р.Б., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Вып.7: Физика сплошных сред: Пер. с англ. / Под ред. Я.А. Смородинского. Изд. 3-е. — М.: Едиториал УРСС, 2004. — 288 с.
80. Фейнман Р.Ф. Фейнмановские лекции по физике. Вып.8, 9: Квантовая механика: Пер. с англ. / Р.Ф. Фейнман, Р.Б. Лейтон, М. Сэндс; под ред. Я.А. Смородинского. Изд. 3-е. — М.: Едиториал УРСС, 2004. — 528 с.
81. Хакен Х. Квантовополевая теория твердого тела / Х. Хакен. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1980. — 344 с.
82. Шалимова К.В. Физика полупроводников: Учебное пособие для студентов вузов — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Энергия, 1976. — 416 с.
83. Шаскольская М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская. — М.: Высшая школа, 1976. — 392 с.
84. Электронная теория неупорядоченных полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эсер — М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1981. — 384 с.
85. Ястребов Л.И. Основы одноэлектронной теории твердого тела / Л.И. Ястребов, А.А. Кацнельсон. — М.: Наука, 1981 — 320 с.
86. Aschby M.F. Engineering materials — An Introduction to their properties and applications / M.F. Aschby, D.R.H. Jones. — 2nd ed. — Boston: Butterworth-Heinemann, 1996.
87. Ascroft H. Solid State Physics/ Ascroft H., Mermin H. Philadelphia: Saunders College, 1981. — 826 p.
88. Blakemore J.S. Solid State Physics/ J.S. Blakemore. — New York: Cambridge University Press, 1985. — 506 p.
89. Bush and Schade: Lectures on Solid State Physics/ Oxford: Pergamon Press, 1976. 538 p.
90. Grosso G. Solid state physics/ G. Grosso, P.G. Pastori. — London: Academic Press, 2003. — 727 p.
91. Hook J.R. Solid state physics / J.R. Hook, H.E. Hall — London: Academic Press. — 2003. — 420 p.
92. Hummel R.E. Electronic Properties of Materials / R.E. Hummel. — 3rd edition. — New York: Springer-Verlag, 2000.
93. Ibach H. Solid-state physics : an introduction to principles of materials science 1995 / H. Ibach, H.Lüth. — KULeuven-Campusbibl.-Arenberg, 1995.
94. Jacobs J.A. Engineering Materials Technology / J.A. Jacobs, T.F. Kilduff. — 4th edition. — NJ: Prentice Hall, Upper Saddle River, 1999.
95. Livingston J. Electronic properties of Engineering Materials / J. Livingston. — New York: Wiley, 1999. — 320 p.
96. Rogalski M.S. Solid state physics / M.S. Rogalski, S.B. Palmer. — Amsterdam [u.a.]: Gordon & Breach, 2000. — 467 p.
97. Schroder D.K. Semiconductor Material and Device Characterization / D.K. Schroder. — John Wiley & Sons, 2006. — 779p.
98. Shackelford J.F. Introduction to Material Science for Engineers / J.F. Shackelford. — Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2000. — 877 p.
99. Schaffer J.P. The Science and Design of Engineering Materials / J.P. Schaffer (etc.). — 2nd edition. — McGraw-Hill, Burr Ridge, IL, 2000.
100. Solymar L. Electrical Properties of Materials / L. Solymar, D. Walsh — 6th edition. — New York: Oxford University Press, 1998.

101. Streetman B.G. Solid state electronic devices, 5 edition / B.G. Streetman, S. Banerjee, New Jersey: Prentice Hall, 2000. — 558 p.
102. William D. Callister Material Science and Engineering/ William D. Callister — NY: John Wiley & Sons. — 2000. — 520 p.
103. Willems G. Fundamentals of solid state physics for semiconductors / G. Willems, R. Van Overstraeten, H. Maes. — Uitgeverij Acco, Leuven. — 2002. — 347 p.
104. Алешина Л.А. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов: Учебное пособие / Л.А. Алешина, А.Д. Фофанов. — Петрозаводск.: РИО ПГУ им. О.В. Куусинена. — 1987. — 88 с. 105.
105. Уоррен Б.Е. Рентгеновские исследования структуры стекол // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 7. С. 1264–1270.
106. Mozzi R.L. Warren B.E. The structure of vitreous SiO₂ // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 1. P. 164–170.
107. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. — М.: Мир. 1982. 663 с.
108. Spaepen F. Structural imperfections in amorphous metals // J. of Non-Cryst. Solids. 1978. V. 31. P. 207–221.
109. Balland B. Defects in silica films // Instabilities in silicone devices. Ed. Rarbottin C., Vapaille A. North-Holland. 1986. P. 101–153.
110. Revezs A.G. The defects structure of vitreous SiO₂ films in silicone // Phisica Status Solidi. 1980. V. A57. № 2. P. 657–665.
111. Алешина Л.А., Керккенен Э.Л., Петрова В.В., Яковлева Н.М. Исследование окисных пленок Nb₂O₃ и Ta₂O₅ методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей // Анодные окисные пленки. Петрозаводск. 1987. С. 36–43.
112. Репникова Е.А. Гуртов В.А. Микропористость аморфных пленок диоксида кремния // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1989. Т. 25. № 7. С. 1149–1151.
113. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. — М.: Высшая школа. 1980. — 328 с.
114. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. — М.: Металлургия. 1982. — 168 с.
115. Губанов А.И. Квантово-электронная теория аморфных проводников. — Л.: Изд. АН СССР. 1963. — 249 с.
116. Векилов Ю.Х. Что такое квазикристаллы. // М.: Соросовский образовательный журнал. Физика. 1997.
117. Нельсон Д.Р. Квазикристаллы // В мире науки (Sci. Amer.). 1986. № 10. С. 19–28.
118. Лихачев В.А., Шудегов В.Е. Принципы организации аморфных структур. Изд. С.-Пб. Гос. Университета. — 1999. 227 с.
119. Клейн Ф. Лекции об икосаэдре и решении уравнений пятой степени. М.: Наука, 1989. 336 с.
120. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З., Усиков Д.А., Черников А.А. Слабый хаос и квазирегулярные структуры. М.: Наука, 1991. 236 с.
121. Гарднер М. От мозаик Пенроуза к надежным шифрам. М.: Мир, 1993. 417 с.
122. Novoselov K.S. et al. Two-dimensional atomic crystals. // PNAS. 2005. V.102. № 30. P. 10451–10453.
123. Niyogi S., Bekyarova E., Itkis M., McWilliams J., Hamon M., Haddon R. Solution Properties of Graphite and Graphene // J. Am. Chem. Soc. 2006; 128(24) P. 7720–7721; (Communication).
124. Stankovich S. et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). // J. Mater. Chem. 2006. V.16, № 155.
125. Wang J. J. et. al. Free-standing subnanometer graphite sheets. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85, № 1265.

126. Parvizi F. et. al. Graphene Synthesis via the High Pressure. // High Temperature Growth Process Micro Nano Lett. 2008. V. 3, № 29.
127. Sidorov A.N. et al., Electrostatic deposition of grapheme. // Nanotechnology. 2007. № 18, P. 135301.
128. Rollings E. et. al. Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V.67, P. 2172.
129. Hass J. et. al. Highly ordered graphene for two dimensional electronics. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89, P. 143106.
130. Wallace P. R. The Band Theory of Graphite. // Phys. Rev. 1947. № 71, P. 622.
131. Hwang E.H. et al. Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98, P. 186806.
132. Bolotin K.I. et. al. Ultrahigh electron mobility in suspended grapheme. // Solid State Comm. 2008. V. 146, P. 351.
133. Moser J. et. al. Current-induced cleaning of grapheme. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91, P. 163513.
134. Meyer J.C. et. al. The structure of suspended graphene sheets. // Nature. 2007. V. 446, P. 60.
135. Bunch J.S. et al. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. // Science. 2007. V. 315, P. 490.
136. Zhang Y. et al. Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86, P. 73104.
137. Carbon-Based Electronics: Researchers Develop Foundation for Circuitry and Devices Based on Graphite March 14, 2006 gtresearchnews.gatech.edu.
138. Chen Z. et. al. Graphene Nano-Ribbon Electronics. // Physica E. 2007. V. 40, P. 228.
139. Schedin F. et. al. Detection of Individual Gas Molecules Absorbed on Graphene. // Nature Materials. 2007. V. 6, P. 652.

Сборники задач

140. Бонч-Бруевич В.Л. Сборник задач по физике полупроводников: Учебное пособие для вузов / В.Л. Бонч-Бруевич. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. — 144 с.
141. Гуртов В.А. Сборник задач по физике поверхности полупроводников / В.А. Гуртов. Петрозаводск, 1985. — 92 с.
142. Задачи по физике твердого тела / Под ред. Г. Дж. Голдсмида. — М.: Наука, 1976.
143. Sah C.-T. Fundamentals of solid-state electronics — solution manual / C.-T. Sah., World Scientific, 1996. — 201 p.

Энциклопедии и справочники

144. Бабичев А.П. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев [и др.]; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
145. Ларина О.В. Лауреаты Нобелевской премии / О.В. Ларина [и др.]. — ООО «Дом Славянской книги», 2006. — 864 с.
146. Февралева Н.Е. Магнитотвердые материалы и постоянные магниты. Определенные характеристик: Справочник / Н.Е. Февралева. — Киев: Наукова думка, 1969. 232 с.
147. Физика твердого тела: Энциклопедический словарь: В 2 т. / Гл. ред. В.Г. Барьяхтар. — Киев: Наукова думка. Т. 1. 1996. — 656 с.; Т. 2. 1998. — 648 с.
148. Физическая энциклопедия: В 5 т. — М., Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 1998
149. Физический энциклопедический словарь./ Гл. ред. А.М. Прохоров; Ред. кол. Д.М. Алексеев, А.М. Бонч-Бруевич, А.С. Боровик-Романов и др. — М.: Сов. энциклопедия, 1984. — 944 с.
150. Фрайден Дж. Современные датчики: Справочник / Дж. Фрайден. — М.: Техносфера, 2005. — 592 с.
151. Современное естествознание: Энциклопедия: В 10 т. Т. 5. Физика конденсированных сред, — М. 2000. — 350 с.
152. Электроника: Энциклопедический словарь / Гл. ред. В.Г. Колесников. — М.: Сов. энциклопедия, 1991. — 688 с.
153. ASM Handbook. (Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys), and (Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Metals). — Ohio: ASM International, Materials Park, Vol.1 — 1990; Vol.2. — 1991.
154. Engineering Materials Handbook. — Ohio: Desk Edition ASM International, Materials Park, 1995.
155. Shackelford J.F. The CRC Materials Science and Engineering Handbook / J.F. Shackelford, W. Alexander, J.S. Park. — 2nd ed. — CRC Press, Boca Raton, Fl., 1994.

Основные обозначения

A	— постоянная Ричардсона
a^*, b^*, c^*	— периоды обратной ячейки
B	— индукция магнитного поля и модуль объемной упругости
\vec{b}	— вектор Бюргера
C	— электрическая емкость
c	— скорость света в вакууме
C_V	— теплоемкость при постоянном объеме
C_p	— теплоемкость при постоянном давлении
C_{sc}	— емкость области пространственного заряда
C_{iklm}	— постоянная упругой жесткости
D	— коэффициент диффузии
$D_{n(p)}$	— коэффициент диффузии электронов (дырок)
d_{HKL}	— межплоскостное расстояние для системы плоскостей с индексами (HKL)
E	— напряженность электрического поля и модуль Юнга
E_C	— энергия дна зоны проводимости
$E_{D(A)}$	— энергия донорных (акцепторных) уровней
E_g	— ширина запрещенной зоны полупроводника
E_i	— энергия середины запрещенной зоны
E_s	— величина электрического поля на поверхности
E_t	— энергия поверхностных состояний, отсчитанная от середины запрещенной зоны
E_V	— энергия потолка валентной зоны
F	— энергия уровня Ферми
$F_{n(p)}$	— квазиуровень Ферми для электронов (дырок)
F_s	— величина энергии Ферми на поверхности полупроводника
$f_{c(v)}$	— неравновесная функция распределения для электронов в зоне проводимости (в валентной зоне)
G	— энергия Гиббса
$G_{n(p)}$	— темп генерации свободных электронов (дырок) в полупроводнике
g	— фактор расщепления Ланде
H	— оператор Гамильтона
(HKL)	— индексы кристаллографической плоскости (индексы Миллера)
h	— постоянная Планка
\hbar	— постоянная Планка, деленная на 2π
I	— сила тока
I_{cm}	— величина тока смещения
j	— плотность электрического тока
$j_{n/np(Me)}$	— плотность тока термоэлектронной эмиссии с поверхности полупроводника (металла)

k	— модуль волнового вектора
k_B	— постоянная Больцмана
L_D	— длина экранирования Дебая
L_p	— диффузионная длина
M	— магнитный момент атома
m_0	— масса изолированного электрона
$[[m, n, p]]$	— обозначение индексов узлов кристаллической решетки
$[m, n, p]$	— обозначение индексов направлений в кристаллической решетке
$m_{(p)}^*$	— эффективная масса электрона (дырки)
$N_{C(V)}$	— эффективная плотность состояний в зоне проводимости (в валентной зоне)
$N_{D(A)}$	— концентрация легирующей донорной (акцепторной) примеси
N_M	— плотность зарядов на металлической плоскости единичной площади
N_{ss}	— плотность моноэнергетических состояний
N_t	— концентрация рекомбинационных центров; плотность поверхностных состояний
N_A	— число Авогадро
n	— координационное число
n_n	— неравновесная концентрация электронов как основных носителей в полупроводнике n -типа
n_{n0}	— равновесная концентрация электронов как основных носителей в полупроводнике n -типа
n_p	— неравновесная концентрация электронов как неосновных носителей в полупроводнике p -типа
n_{p0}	— равновесная концентрация электронов как неосновных носителей в полупроводнике p -типа
Δn	— избыточная концентрация электронов
n_i	— собственная концентрация носителей заряда
n_s	— поверхностная концентрация электронов
P	— дипольный момент атома
p	— давление
p_n	— неравновесная концентрация дырок
p_{n0}	— равновесная концентрация дырок
p_s	— поверхностная концентрация дырок
Q	— количество теплоты
Q_{sc}	— заряд в области пространственного заряда
R	— темп рекомбинации
S	— энтропия
S_{iklm}	— постоянная упругой податливости
T	— абсолютная температура
T_e	— электронная температура
T_c	— температура Кюри и критическая температура сверхпроводящего перехода
t	— время

U	— потенциальная энергия; разность потенциалов
V	— объем кристалла
V_G	— напряжение, приложенное к затвору полевого транзистора
W	— толщина квазинейтрального объема базы диода или транзистора
v	— скорость
x, y, z	— пространственные координаты
$\Gamma_{n(p)}$	— избыток электронов (дырок)
γ	— коэффициент рекомбинации
ε	— относительная диэлектрическая проницаемость
α	— постоянная Маделунга
α_e	— электронная поляризуемость диэлектрика
α_i	— ионная поляризуемость диэлектрика
α_d	— дипольная поляризуемость диэлектрика
ε_0	— электрическая постоянная
ε_s	— относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника
λ	— длина свободного пробега; длина волны излучения
ν	— частота колебаний
ρ	— удельное сопротивление
σ	— удельная электрическая проводимость
$\sigma_{n(p)}$	— электронная (дырочная) компонента проводимости
τ	— время жизни неравновесных носителей
τ_m	— время релаксации Максвелла
Φ	— магнитный поток
Φ_{Me}	— термодинамическая работа выхода из металла
$\Phi_{n(p)}$	— термодинамическая работа выхода в полупроводниках $n(p)$ -типа
φ	— электрический потенциал
φ_0	— расстояние от уровня Ферми до середины запрещенной зоны в квазинейтральном объеме полупроводника
$\Delta\phi_{ms}$	— контактная разность потенциалов
$\phi_{n(p)}$	— объемное положение уровня Ферми
χ	— электронное сродство полупроводника
ψ	— волновая функция
ψ_s	— поверхностный потенциал
ω	— циклическая частота колебаний
ω_+	— круговая частота оптических колебаний
ω_-	— круговая частота акустических колебаний
θ_D	— характеристическая температура Дебая
θ_E	— характеристическая температура Эйнштейна
μ_B	— магнетон Бора
μ_0	— магнитная постоянная
μ	— магнитная проницаемость вещества
χ	— относительная диэлектрическая восприимчивость

Предметный указатель

- F-центр, 104
- Бриллюэна зона
 - первая, 181
 - приведенная, 188
- ВТСП, 380
- Ван Хофа сингулярности, 193
- Гейзенберга, принцип, 175
- Дебая
 - закон T^3 , 209
 - температура, 203, 208
 - частота, 207
- Зеемана расщепление, 236
- Коттрела, атмосфера, 117
- Кюри
 - температура, 241, 285
 - точка, 240
- Лоренца, число, 333, 338
- МДП-транзистор, 322
- ПЗС-элемент, 458
- Пайерлса, барьер, 113
- Эйнштейна
 - температура, 205
 - частота, 204
- акустическая ось, 153
- акустоэлектроника, 159
- акцепторы, 311
- ангармонизм, 213
- андерсоновская локализация, 421
- арсенид галлия, 543
- атомы отдачи, 103
- вакансия, 97
- вектор
 - Бюргера, 107
 - обратной решетке, 32
 - поляризации, 261
 - трансляций, 18
- видманштеттова структура, 416
- внутрифазная граница, 391
- волна
 - Гуляева – Блюштейна, 159
 - Лява, 158
 - Рэля, 156
 - Стоунли, 157
 - изонормальные, 153
 - время релаксации, 269, 341
 - время свободного пробега, 336
 - вюрцит, 37
- гармоническое приближение, 176
- гейслеровы сплавы, 238
- генерация, 346, 351
- гетероструктура, 432
- гироманнитное соотношение, 227
- гистерезис, 226, 284
- горячие электроны, 422
- граница
 - когерентная, 415
 - малоугловая, 116
 - полуккогерентная, 415
- графит, 38
- дальность корреляции, 467
- двойникование, 160
- детерминант Кристоффеля, 152
- дефект
 - упаковки, 114
 - вычитания, внедрения, 116
 - Френкеля, 98
 - Шоттки, 99
- деформация, 136
 - пластическая, 138
 - упругая, 138
- диамагнетик, 228
- дислокация, 105
 - Франка, 115
 - винтовая, 106
 - краевая, 106
 - несоответствия, 415
 - полная, частичная, 114
- дисперсия частоты, 179
- дифрактометр, 51
- диффузия, 121, 428
 - коэффициент, 128
 - плотность потока, 131
 - энергия активации, 129
- диэлектрик
 - Мотта, 420
 - подзатворный, 455
 - активные, 258
 - пассивные, 258
 - полярные, 266
- диэлектрическая восприимчивость, 261
- длина когерентности, 377
- домены, 245
- доноры, 311

- жидкий кристалл
нематический, 42
смектический, 42
- закон
Гука, 109, 137, 146
Кюри, 233
Кюри – Вейсса, 241
Фика, 132
Фурье, 219
периодичности, 13
- зарядовая связь, 457
- зерна, 116
- зона
Бриллюэна, 302
валентная, 305
запрещенная, 298
проводимости, 235
энергетическая, 298
- зуб текучести, 118
- идеальный фононный газ, 201
- изоэлектронный центр, 360
- инверсионный канал, 451
- индексы
Миллера, 22
зоны, 23
направлений, 21
- инжекция, 428
- интеграл Ферми, 329
- ионная валентность, 62
- источник Франка – Рида, 110
- квазиимпульс, 318
- квазикристалл, 53
- квантовое число, 192
- квантовые проволоки, 323
- квантовые числа, 85
- кварц, 40
- кластер, 414
- кластеры, 15
- компонент системы, 391
- константа анизотропии, 155
- контакт Джозефсона, 379
- конфигурационная энтропия, 100
- концентрация, 328
- координационное число, 466
- коэрцитивная сила, 247
- коэффициент
Пуассона, 138
мягкости, 141
прозрачности, 439
пропускания, 348
теплопроводности, 219
упаковки, 80
- криотрон, 386
- кристалл Дебаевский, 207
- кристаллический зародыш, 410
- куперовская пара, 376
- купратный слой, 382
- лабильное состояние, 416
- лазер полупроводниковый, 355, 432
- ликвидус, 399
- локализованные состояния, 314
- магнетики, 225
- магнетон Бора, 228
- магнит сверхпроводящий, 385
- магнитная
анизотропия, 249
восприимчивость, 226, 367
- магнитное поле
критическое, 367
- магнитострикция, 249
- материалы магнитомягкие, магнито-
твердые, 247
- метод
Дебая, 50
Лауэ, 49
вращения монокристалла, 50
Лоренца, 276
- механическая смесь, 390
- механическое напряжение, 137
- микроскоп
атомно-силовой, 282
туннельный, 280, 444
- модель
Зоммерфельда, 372
континуальная, 139
- модуль
Юнга, 137
- моды колебаний, 185
- молекулярные кристаллы, 84
- момент магнитный, 225
- намагниченность, 226
- нанотрубки, 40
- нейтронография, 45
- область обеднения, 451
- оператор Гамильтона, 85
- основное неравенство термодинамики, 393
- отжиг, 118
- паркет Пенроуза, 56
- переползание дислокации, 111
- переход Пайерлса, 418
- переходы фундаментальные, 347
- перовскит, 284
- пироэффект, 282
- планарная генерация, 434
- плоскости
алмазного скольжения, 30
зеркального отражения, 26
кристаллографические, 21

- плотнейшая упаковка гексагональная кубическая, 33
- поверхностная концентрация, 449
- подвижность носителей заряда, 259
- подложка, 455
- поле локальное, 275
- ползучесть, 137
- полиморфизм, 38
- полиморфное превращение, 83
- полупроводник
- прямозонный, непрямозонный, 355
 - узкозонный, 351
- поляризация, 260
- деформационная, 263
 - ориентационная, 266
 - самопроизвольная, 284
 - удельная, 277
- поляризуемость, 261
- дипольная, 267
 - ионная, 265
 - электронная, 263
- полярон Фрёлиха, 363
- порог подвижности, 421
- пороговое напряжение, 455
- порядок
- ближний, 13
 - дальний, 13
- постоянная Шоттки, 435
- потенциал
- Борна – Ланде, 67
 - Борна – Майера, 68
 - Леннарда – Джонса, 78
 - ионизации, 61
 - поверхностный, 448
 - термодинамический, 391
 - химический, 392
 - электростатический, 448
- правила
- Бравэ, 20
 - Хунда, 234
 - Матиссена, 333
 - Хунда, 86
 - фаз Гиббса, 395
- преобразователь встречно-штыревой, 159
- прецессия, 229
- приближение адиабатическое, 292
- примесные уровни, 311
- проводимость прыжковая, 260
- пространственная группа, 29
- пустоты
- октаэдрические, 34
 - тетраэдрические, 34
- пьезомодуль, 279
- пьезосканер, 281
- пьезоэффект, 278
- работа выхода, 332, 424
- равновесная концентрация носителей, 350
- радиус
- ионный, 80
- радиус корреляции, 13
- распределение Максвелла – Больцмана, 325
- рассеяние когерентное, 45
- расстояние межплоскостное, 23
- резонансное состояние, 196
- рекомбинация, 346, 351, 428
- Шокли – Рида, 356
- рентгеновская топография, 120
- рентгенография, 45
- решетка
- обратная, 30
 - пространственная, 17
 - Бравэ, 24
 - индексы узлов, 18
 - узлы, 17
- светодиоды, 432
- связь
- Ван-дер-Ваальса, 77
 - водородная, 79
 - гетерополярная, 64
 - гомополярная, 64
 - ионная, 71
 - ковалентная, 73
 - металлическая, 76
- сегнетоэлектрик, 283
- сеть Аммана – Маккея, 56
- сжимаемость, 400
- симметрии
- класс, 28
 - операции, 26
 - ось
 - винтовая, 29
 - инверсионная, 27
 - поворотная, 26
- центр, 26
- сингонии, 23
- система
- бинарная, 391
 - гетерогенная, 388
 - гомогенная, 388
- скольжение, 160
- скольжение дислокации, 111
- солидус, 399
- состояние
- жидкокристаллическое, 41
- стенки Блоха, 245
- структура координационная, 83
- структурный тип, 35
- ступенька, 112
- сфера Эвальда, 49
- твердость, 165
- твердый раствор, 389
- температура
- Нееля, 250

- критическая, 365
- характеристическая, 203
- тензор
 - деформации, 142
 - напряжений, 141
- теорема Блоха, 296
- теплоемкость, 197
- теплопроводность электронная, 333
- термодинамическая фаз, 388
- титанат бария, 285
- ток инжекции, 437
- токи Фуко, 252
- транзистор
 - биполярный, 429
 - полевой, 454
- тройная точка, 395
- туннельная инжекции, 442
- удельное сопротивление, 344
- уравнение
 - Больцмана, 338
 - Клаузиуса – Мосотти, 277
 - Лауэ, 47
 - Фаулера – Нордгейма, 443
 - Шредингера, 192
 - интерференционное, 48
- уровни Ландау, 322
- устройство оптоэлектронное, 347
- фаза
 - метастабильная, 400
 - Шубникова, 370
- фазовая диаграмма, 396
- фазовые переходы, 402
- фазовый объем, 321
- фактор размагничивающий, 249
- ферриты, 251
- ферромагнетизм, 238
- фигура расширения, 217
- фонон, 191
- формула
 - Борна–Ланде, 72
 - Вульфа–Брэггов, 46
 - Ланжевена, 233
- фуллерен, 15, 38
- функция
 - Ланжевена, 274
 - Ферми – Дирака, 324
 - волновая, 85
 - гибридная, 89
 - радиального распределения, 463
 - распределения, 13
 - спектральной плотности, 193
- цинковая обманка, 37
- частота
 - акустическая, 187
 - колебаний
 - Лармора, 229
 - оптическая, 186
- числа Фибоначчи, 54
- число координационное, 12, 35, 466
- экситон, 357
 - Френкеля, 360
- экстракция, 428
- электронная микроскопия, 120
- электронные переходы, 346
- электронный парамагнитный резонанс, 236
- электронография, 45
- электроотрицательность, 63
- электропроводность, 259, 333
- электрострикция, 277
- энергетическая щель, 374
- энергетическое производство, 254
- энергия
 - Гельмгольца, 392
 - Гиббса, 392
 - Маделунга, 71
 - Ферми, 324
 - магнитостатическая, 249
 - обменная, 75
 - обменного взаимодействия, 243
 - связи, 64, 68
 - средства к электрону, 62
- энтропия смешения, 404
- эффект
 - Виллари, 249
 - Джозефсона, 377
 - Мейснера, 366
 - Холла, 322
 - Шоттки, 435
 - изотопический, 371
 - коллективный, 377
 - поля, 447
 - поляронный, 363
- эффективная масса, 309, 358
- ячейка
 - Вигнера–Зейтца, 24
 - базис, 20
 - элементарная, 18
 - период, 19

Об авторах

Валерий Алексеевич Гуртов — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, заслуженный деятель науки Республики Карелия, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации. В 1972 году окончил Петрозаводский государственный университет по специальности «Физика». С 1975 по 1979 год — аспирант Института физики полупроводников Сибирского отделения АН СССР. В 1979 году защитил кандидатскую диссертацию на тему «Электронные процессы в МОП-транзисторных структурах со сверхтонким подзатворным диэлектриком», в 1991 году — докторскую диссертацию на тему «Неравновесные процессы в МДП-структурах с многослойными диэлектриками при действии ионизирующего излучения» в диссертационном совете при Институте физики полупроводников СО АН СССР.



С 1980 года по 2001 год — преподаватель, старший преподаватель, доцент, профессор кафедры физики твердого тела, декан физического факультета, проректор по научной работе Петрозаводского государственного университета. С 1993 года по настоящее время — заведующий кафедрой физики твердого тела. За этот период им опубликовано самостоятельно и в соавторстве около 350 научных работ, в том числе восемь учебных пособий и два сборника задач.

Роман Николаевич Осауленко — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета. В 2000 году закончил ПетрГУ по специальности «Физика». С 2000 по 2003 год — аспирант ПетрГУ, с 2004 года по настоящее время — старший преподаватель кафедры физики твердого тела ПетрГУ. В 2003 году защитил кандидатскую диссертацию на тему «Структура и ближний порядок многокомпонентных стекол». Р.Н. Осауленко на протяжении последних лет является ведущим лектором по курсу «Физика твердого тела» для студентов специальностей 010701 — «физика» и 210101 — «физическая электроника» Петрозаводского государственного университета. Им разработана в оболочке WebCT электронная версия лекций и семинарских занятий по указанному курсу, которая представлена на сайте учебных ресурсов Петрозаводского государственного университета.



Осауленко Р.Н. опубликовано самостоятельно и в соавторстве около 40 научных работ в области рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования структуры кристаллических и аморфных материалов.

Производство книг на заказ
Издательство «Техносфера»
тел. (495) 234-01-10
e-mail: knigi@technosfera.ru

Реклама в книгах:

- модульная
- статьи

Подробная информация о книгах на сайте
www.technosfera.ru

Гуртов Валерий Алексеевич
Осауленко Роман Николаевич

Физика твердого тела для инженеров

Учебное пособие
Издание 2-е, исправленное и дополненное

Компьютерная верстка – С.А. Кулешов
Дизайн – А.А. Давыдова
Корректор – Н.А. Шипиль
Выпускающий редактор – О.Н. Кулешова
Ответственный за выпуск – О.А. Казанцева

Формат 70x100/16. Печать офсетная.
Гарнитура Computer modern LaTeX
Печ.л. 35. Тираж 1000 экз. Зак. №
Бумага офсет. №1, плотность 65 г/м².

Издательство «Техносфера»
Москва, ул. Краснопролетарская, д.16, стр.2

142300, Московская область, г. Чехов,
ул. Полиграфистов, д. 1,
тел. (495) 988-63-76