

С.А. Гриднев

**ЛЕКЦИИ ПО
ФИЗИКЕ
ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ**

Воронеж 2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет»

С.А. Гриднев

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ
ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ

Утверждено учебно-методическим советом университета
в качестве учебного пособия

Воронеж 2018

УДК 538.9
ББК 22.37

Рецензенты:

*кафедра экспериментальной физики Воронежского государственного университета (г. Воронеж)
(зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. С.Н. Дрождин);
д-р физ.-мат. наук, проф. В.А. Хоник*

Гриднев, С.А.

С425 Лекции по физике твердого состояния: учеб. пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (7,71 Мб) / С.А. Гриднев. – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2018. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024x768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с экрана.

ISBN

В учебном пособии рассмотрены различные типы связи в твердых телах, дефекты структуры, колебания атомов и тепловые свойства кристаллов. Обсуждается зонная теория твердых тел и на ее основе электронные свойства материалов. Рассмотрены электрические, магнитные, сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические и магнитоэлектрические свойства твердых тел.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия» и предназначается для аспирантов специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния.

Ил. 91. Библиогр.: 11 назв.

УДК 538.9
ББК 22.37

ISBN

© Гриднев С.А., 2018
© ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный технический
университет», 2018

ВВЕДЕНИЕ

Физика конденсированного состояния вещества – это наука о строении, свойствах твердых тел (кристаллических и аморфных, гомогенных и гетерогенных) и происходящих в них физических явлениях. Как наука, физика твердого тела родилась в начале XX века в связи с развитием методов определения структуры веществ, атомной физики и квантовой механики. Физика конденсированного состояния занимается установлением зависимостей между атомно-электронной структурой твердых тел, их составом и различными физическими свойствами: механическими, тепловыми, электрическими, магнитными, оптическими и другими. Указанные закономерности устанавливаются путем использования огромного арсенала современных методов исследования: рентгеновских, электронно-микроскопических, нейтронографических, электронного парамагнитного, ядерного магнитного, ферро- и антиферромагнитного резонансов, оптических и других методов. Важное значение имеет также теоретическое осмысливание полученных экспериментальных закономерностей с привлечением достижений в области фундаментальных наук.

Одной из наиболее важных задач в настоящее время является задача создания материалов с наперед заданными свойствами, предсказания их поведения в экстремальных условиях и др. Для решения этой задачи необходимо глубокое освоение и дальнейшее развитие физики твердого тела, для чего необходима подготовка специалистов-физиков с широким кругозором, вооруженных знаниями не только своего предмета, но и смежных наук.

1. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Большинство элементов существует в природе не в виде отдельных атомов, а в виде химических соединений. Взаимодействие между атомами приводит к образованию молекул или ионов. В кристаллах силы, удерживающие частицы вместе около положения их равновесия, имеют ту же природу, что и межатомные силы, приводящие к образованию сложных молекул.

Под *химической связью* понимают совокупность сил, удерживающих частицы (атомы или ионы) в пределах какого-либо образования, например, молекулы или кристалла. Например, атомы хлора и атомы водорода в молекуле хлороводорода HCl или катионы натрия и анионы хлора в кристалле поваренной соли NaCl связаны между собой химической связью, природа которой различна.

Обсуждение химической связи при всем многообразии отдельных ее проявлений подразумевает ответ на два принципиальных вопроса: почему? и как? Почему достаточно устойчивые и стабильные нейтральные атомы стремятся образовать более сложные системы – молекулы? Как это происходит? Каков механизм образования химической связи?

Оценки потенциалов взаимодействия между частицами в кристалле показывают, что магнитные силы здесь весьма малы, а гравитационными силами вообще можно пренебречь. Поэтому силами, удерживающими частицы в кристалле, являются, в основном, силы электростатического притяжения между противоположно заряженными частицами (электронами и ядрами) и силы отталкивания между одноименно заряженными частицами (электронами и электронами, ядрами и ядрами). Таким образом, *характер сил межатомного взаимодействия в первую очередь определяется строением электронных оболочек взаимодействующих атомов.*

1.1. Электронная структура атомов

Квантово-механическое состояние электрона в атоме может быть охарактеризовано набором четырех квантовых чисел, которые определяют энергию (n), момент импульса (ℓ), проекцию момента импульса на заданное направление (m_ℓ) и проекцию спина на направление момента импульса (m_s).

Главное квантовое число (n) принимает значения в ряду целых чисел от 1 до бесконечности: 1, 2, 3, 4, 5, ... и характеризует **энергетический уровень электрона**.

При $n = 1$ электрон находится в самом низком по энергии разрешенном состоянии. По мере возрастания n энергия электрона повышается. Условно принято нумеровать энергетические уровни с помощью значений главного квантового числа (рис. 1.1).

Главное квантовое число несет информацию и о размерах электронной орбитали: чем больше значение n , тем больше орбитальный радиус.

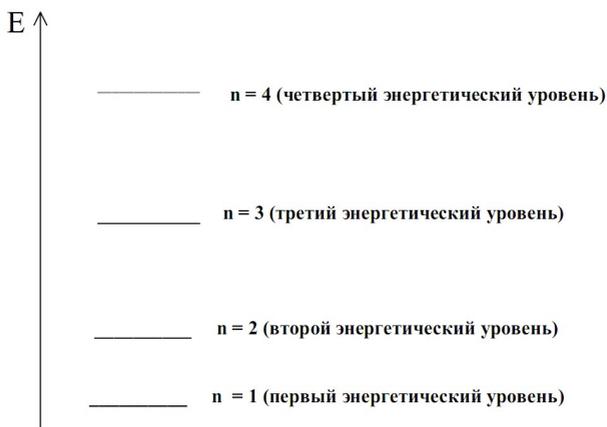


Рис. 1.1. Энергетические уровни электрона

Орбитальное квантовое число (ℓ) определяет геометрическую форму электронной орбитали и принимает целочисленные значения в ряду: 0, 1, 2, 3, ..., $n-1$ (где n – главное квантовое число). Каждому значению орбитального числа ℓ приписывают орбиталь определенной формы (рис. 1.2) и обозначают ее латинскими буквами s ($\ell=0$), p ($\ell=1$), d ($\ell=2$), f ($\ell=3$) ... (первые буквы от названий спектральных линий в спектре атома водорода: **s**harp, **p**rincipal, **d**iffuse, **f**undamental).

Изучение спектральных характеристик атомов выявило эффект расщепления спектральных линий, что потребовало введения наряду с понятием энергетических уровней соответствующего понятия энергетических подуровней. Значения орбитального квантового числа ℓ характеризуют энергетические подуровни электрона в пределах каждого энергетического уровня для многоэлектронного атома. Подуровни обозначаются теми же буквами: s , p , d и f .

Так, на первом энергетическом уровне ($n = 1$) имеется всего один подуровень s ($\ell = 0$), на втором ($n = 2$) – два подуровня: s ($\ell = 0$) и p ($\ell = 1$) и т.д. (рис. 1.3).

Третье квантовое число называется **магнитным квантовым числом (m_ℓ)** и принимает целочисленные значения в диапазоне от $-\ell$ до $+\ell$ включительно: $-\ell, \dots, -1, 0, +1, \dots, +\ell$.

Все орбитали, относящиеся к одному и тому же подуровню, в изолированном атоме при обычных условиях обладают одинаковой энергией. Орбитали, имеющие одинаковую энергию, называются **вырожденными**. В условиях, когда атом взаимодействует с другими атомами или с электрическим полем, пространственное расположение и энергия орбиталей могут изменяться.

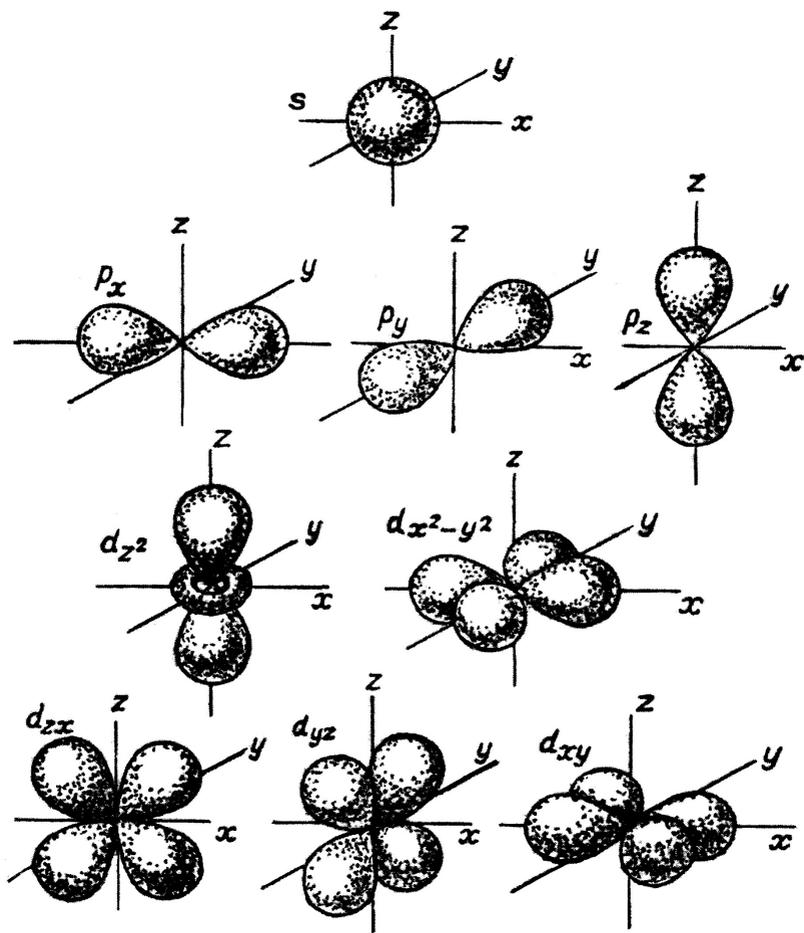


Рис. 1.2. Геометрические формы электронных орбиталей

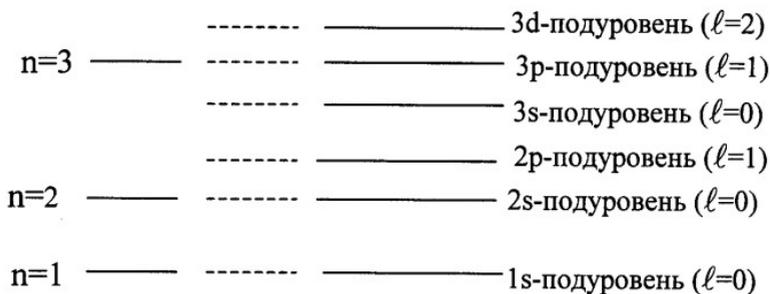


Рис. 1.3. Энергетические подуровни

Значения m_ℓ характеризуют разрешенные ориентации электронного облака в магнитном поле, под действием которого вырождение орбиталей снимается, и орбитальные энергии становятся квантовыми (дискретными). Число таких разрешенных ориентаций связано с геометрической формой орбиталей. Количество значений этого квантового числа позволяет определить число орбиталей на данном энергетическом подуровне.

Так, на s-подуровне ($\ell=0$) – всего одна орбиталь (рис. 1.2), характеризующаяся единственным значением магнитного квантового числа: $m_\ell = 0$. На p-подуровне ($\ell=1$) – три орбитали (для $\ell=1$ m_ℓ принимает три значения -1, 0 и +1), каждая из которых ориентирована: по оси x (орбиталь p_x), по оси y (орбиталь p_y) и по оси z (орбиталь p_z) декартовой системы координат (рис. 1.2). Оси трех соответствующих гантелеобразных орбиталей направлены под углом 90° друг к другу. При $\ell=2$ (d-подуровень) число m_ℓ имеет пять разрешенных значений: -2, -1, 0, +1, +2 (рис. 1.2). Пять d -орбиталей также обозначаются с

помощью индексов, связанных с координатами x, y, z : d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$.

Буквой f обозначают подуровень с $\ell = 3$ (**f -подуровень**), для которого магнитное квантовое число принимает семь значений: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. Этот подуровень является совокупностью семи орбиталей.

Магнитное спиновое квантовое число (m_s) – единственное квантовое число, не связанное с решениями уравнения Шредингера. При каждом заданном значении m_ℓ спиновое квантовое число m_s принимает всего два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Спиновое квантовое число m_s характеризует величину спинового углового момента электрона. Магнитное спиновое квантовое число определяет направление спинового углового момента электрона.

Итак, каждое из четырех квантовых чисел "отвечает" за определенный аспект характеристики электронного состояния. *Набор всех четырех квантовых чисел позволяет полностью охарактеризовать состояние электрона в атоме с позиций квантово-механической модели.*

Представить **электронное строение многоэлектронного атома** – это значит в условной форме дать распределение электронов этого атома по энергетическим уровням и подуровням, т.е. составить так называемую электронную формулу атома. **Электронная формула** – это своего рода шифр, основу которого составляют квантовые числа. Электронная формула атома строится из блоков вида:

$$n\ell^x,$$

где n – главное квантовое число (номер энергетического уровня, его значение указывается цифрой 1,2,3,4,5, ...), ℓ – орбитальное квантовое число (его значение обозначается соответствующей латинской буквой s, p, d, f), x – число электронов, находящихся в данном квантовом состоянии.

Например, запись $4d^7$ означает, что семь электронов занимают четвертый энергетический уровень, d -подуровень, т.е. для этих семи электронов $n = 4$ и $\ell = 2$.

Электроны с одинаковыми значениями квантового числа m_s (т.е. электроны с параллельными спинами) называют **неспаренными**. Именно эти электроны играют решающую роль в процессе образования химической связи между атомами, определяя их валентные состояния.

Если же число электронов превышает количество квантовых ячеек, то нахождение электронов в одной и той же квантовой ячейке возможно лишь в том случае, если значения спиновых квантовых чисел этих электронов противоположны (такие электроны с антипараллельными спинами называют **спаренными**). Например, семь электронов заполняют ячейки d -состояния следующим образом:



При получении атомом дополнительной энергии он переходит из основного в **возбужденное** состояние. При этом электроны из полностью заполненных орбиталей переходят на вакантные орбитали того же энергетического подуровня. Число неспаренных электронов при этом увеличивается, и валентные возможности атома изменяются.

Из принципа Паули следует, что в одной и той же квантовой ячейке (квантовые числа n , ℓ , m_ℓ для таких электронов уже совпадают) могут находиться максимум два электрона с противоположными значениями спинового квантового числа m_s . Это позволяет установить предельную емкость каждого энергетического подуровня (рис. 1.4).

s-подуровень	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">↑↓</div>	2 электрона
p-подуровень	<div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div>	6 электронов
d-подуровень	<div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div>	10 электронов
f-подуровень	<div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div> <div style="display: inline-block; border: 1px solid black; padding: 2px; margin-left: 5px;">↑↓</div>	14 электронов

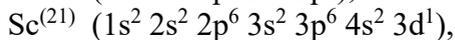
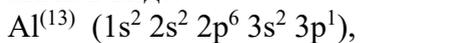
Рис. 1.4. Максимальная емкость энергетических подуровней

Итак, каждый энергетический подуровень имеет ограничения по количеству электронов, которые его заполняют.

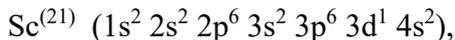
При составлении электронных формул следует производить заполнение энергетических подуровней в порядке роста их энергии, низшие по энергии подуровни всегда заполняются первыми (принцип наименьшей энергии).

Энергия подуровней растет в соответствии с ростом суммарного значения квантовых чисел $n + \ell$, а в случае их равенства первым заполняется подуровень с меньшим значением n .

Учитывая рассмотренные выше закономерности, электронные формулы атомов алюминия (порядковый номер элемента 13, атом содержит 13 электронов) и скандия (порядковый номер элемента 21, атом содержит 21 электрон) можно представить в виде:



или



если чисто формально скомпоновать подуровни третьего энергетического уровня вместе.

Электроны внешнего (последнего) энергетического уровня и, как правило, предвнешнего (предпоследнего) уровня d-подуровня, если он застроен не полностью, называют **валентными электронами**. Так, валентными электронами в Al считаются $3s^2 3p^1$, а в Sc – $3d^1 4s^2$.

1.2. Типы химической связи

В зависимости от природы сил взаимодействия между частицами химическую связь подразделяют на несколько типов, из которых можно выделить следующие:

- ковалентная (неполярная и полярная),
- ионная,
- водородная,
- металлическая.

*Разделение химически активных элементов на металлы и металлоиды (металлоиды – вещества с наиболее сильно выраженными неметаллическими свойствами) позволяет ввести три основных типа связи: **металлическая, ковалентная и ионная**. Связь между сильно электроположительными металлами и электроотрицательными неметаллами трактуется как ионная связь. Так как она осуществляется между противоположно заряженными ионами, то ее называют – по полярности ионов – **гетерополярной**. К **гомополярным** относят металлическую и ковалентную связи. Металлическая связь реализуется между металлами и металлами; а ковалентная – между неметаллами и неметаллами или металлоидами.*

В ряде случаев образование химических связей происходит и между молекулами. В этом случае говорят о межмолекулярных взаимодействиях, примером которых может служить **водородная связь**.

Кристаллы неорганических веществ с **водородной связью** (которая по своему характеру является, в основном, ионной) часто выделяют в отдельный тип. Водородная связь обу-

словлена электростатическим притяжением между атомом водорода и каким-либо сильно электроотрицательным атомом (O, F, N, Cl и др.).

1.3. Причины образования химической связи

На первый вопрос можно ответить, сравнив энергию двух модельных систем: системы двух изолированных атомов и системы, в которой эти два атома связаны химической связью. Представим себе, что два атома водорода сближаются друг с другом из бесконечности (рис. 1.5).

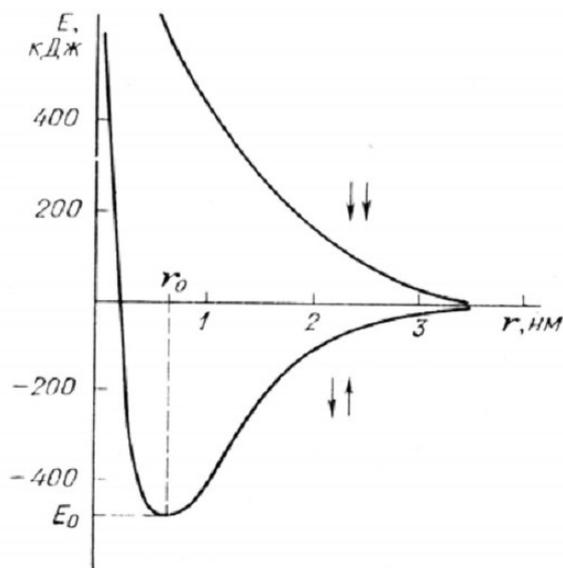


Рис. 1.5. Кривая потенциальной энергии для молекулы водорода (кривая Морзе)

На бесконечно большом расстоянии взаимодействия между атомами нет. Как только атомы входят в "зону действия" друг друга, между ними начинают действовать электро-

статические силы двух типов: силы притяжения (между ядром первого атома и электроном второго, ядром второго атома и электроном первого) и силы отталкивания (между ядром первого атома и ядром второго, между электроном первого атома и электроном второго). Соотношение между этими силами есть функция межъядерного расстояния: преобладание сил притяжения приводит к тому, что общая энергия системы начинает снижаться и достигает минимального значения при расстоянии r_0 , а на расстояниях $r < r_0$ резко возрастают силы отталкивания, и энергия системы бесконечно возрастает. Состояние рассматриваемой системы, отвечающее межъядерному расстоянию r_0 , наиболее энергетически выгодно (потенциальная энергия двух взаимодействующих атомов минимальна). Именно в этом состоянии осуществляется оптимальное соотношение между силами притяжения и отталкивания и образуется химическая связь. Расстояние r_0 является межъядерным расстоянием в молекуле, его называют *длиной связи*.

Квантово-механический анализ процесса сближения двух нейтральных атомов вносит в этот вывод некоторые дополнения: химическая связь между атомами образуется только в том случае, если спины электронов антипараллельны ($\uparrow\downarrow$). В случае параллельных спинов ($\uparrow\uparrow$) энергия системы монотонно возрастает, причем ее значения превосходят сумму энергий изолированных атомов при любых расстояниях между ними, и образования химической связи не происходит.

Итак, образование химической связи – *процесс энергетически выгодный*: его сопровождает выделение энергии. Энергию, которая выделяется при образовании химической связи между атомами, называют *энергией связи*. Величину этой энергии относят к одному моль связей и выражают в кДж/моль. Чтобы получить значение энергии одной связи, необходимо разделить мольную энергию на $6.023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Энергия химической связи является мерой ее прочности, поскольку именно столько энергии нужно затратить на

разрыв этой связи (разделение атомов и удаление их на расстояние, на котором они не взаимодействуют друг с другом). Энергию связи определяют экспериментальным путем.

1.4. Механизм образования химической связи

Если энергетический аспект процесса образования химической связи является общим для различных ее видов, то механизм образования связи различается в зависимости от ее природы и характера. В общем случае основной вклад во взаимодействие между атомами вносят электростатические силы притяжения между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами. Отсюда понятно, что первостепенное значение в процессе образования химической связи имеют электронные конфигурации взаимодействующих атомов.

Валентность элемента количественно характеризует возможности его атомов взаимодействовать с другими атомами. В 1852 г. Эдуард Франкланд выдвинул теорию, которая позднее стала известна как теория валентности. Согласно представлениям Э. Франкланда, каждый атом характеризуется определенной “способностью к насыщению”. Так, атом водорода соединяется только с одним атомом другого элемента, а атом кислорода – не менее чем с двумя такими атомами. Поэтому водород одновалентен, а кислород характеризуется валентностью, равной двум.

Современные представления о природе химической связи базируются на электронной теории валентности, предложенной независимо Джильбертом Ньютоном Льюисом и Вальтером Косселем в 1916 г. С развитием квантовой механики возникла спиновая теория валентности.

При взаимодействии атомов одного сорта с атомами другого сорта характер химической связи определяется их способностью захватывать или отдавать валентный электрон.

Эта способность характеризуется так называемой *электроотрицательностью* атомов X , за которую обычно принимают среднее арифметическое первого потенциала ионизации J и энергии сродства к электрону \mathcal{E} :

$$X = \frac{1}{2} (J + \mathcal{E}),$$

где J – энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома, \mathcal{E} – энергия, освобождающаяся при присоединении электрона к нейтральному атому с образованием аниона.

1.4.1. Ковалентная связь

Одной из наиболее ранних теорий, объясняющих, как атомы образуют молекулы, была теория Джильберта Ньютона Льюиса (1916 г.). Автор исходил из следующих соображений:

– в процессе образования химической связи каждый атом стремится достроить свою электронную оболочку до наиболее выгодной восьмиэлектронной оболочки соответствующего благородного газа – *правило октета* (исключение составляет атом водорода, для которого подобным "идеалом" является двухэлектронная структура гелия);

– в процессе взаимодействия между атомами происходит обобщение их валентных электронов (при условии равенства "вкладов") и образование общих (т.е. принадлежащих в равной степени обоим атомам) электронных пар;

– число общих электронных пар, образовавшихся между двумя атомами, определяет *кратность химической связи* (одна пара – одинарная или ординарная, что означает "простая", две пары – двойная, три пары – тройная).

Химическая связь, образующаяся в результате обобщения атомами их валентных электронов, получила название **ковалентной**.

Под *насыщаемостью ковалентной связи* имеют в виду способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Иными словами, число образуемых атомом ковалентных связей (ковалентность) имеет определенные ограничения, связанные с особенностями электронной структуры этого атома.

Полярность ковалентной связи предполагает смещение общей электронной пары в направлении более электроотрицательного атома. Это приводит к возникновению положительного и отрицательного полюсов (отсюда и название). Атом с большей электроотрицательностью приобретает некоторый дробный (< 1) отрицательный заряд $-\delta$, так как электронная пара сдвинута в большей степени в его направлении, но полного перехода электрона (ему бы соответствовал полноценный заряд -1) не происходит. Атом с меньшей электроотрицательностью, напротив, приобретает частичный положительный заряд $+\delta$. На современном языке то же самое можно сформулировать так: различия в электроотрицательностях взаимодействующих атомов вызывает смещение электронной плотности, приводящее к нарушению симметрии в ее распределении между атомами.

Например, в молекуле бромоводорода HBr электронная плотность смещается в направлении более электроотрицательного брома. Связь $\text{H} - \text{Br}$ полярная, атом водорода поляризован положительно, атом брома – отрицательно. Очевидно, степень полярности одинарной ковалентной связи определяется величиной разности электроотрицательностей тех атомов, которые ее образуют (для кратных связей такой прогноз не всегда однозначен). Если эта разность невелика, связь является малополярной. И обратно: с увеличением различий в электроотрицательности полярность связи возрастает. Если разность электроотрицательностей равна нулю (чаще всего это происходит в том случае, когда во взаимодействие вступают атомы одного и того же элемента), образующаяся химическая связь

называется *неполярной ковалентной связью*. Примерами могут служить двухатомные молекулы H_2 , Cl_2 , Br_2 , O_2 , N_2 и т.п.

Напротив, если разность электроотрицательностей крайне велика (например, во взаимодействие вступают атом элемента с ярко выраженными металлическими свойствами и атом типичного неметалла), то разделение зарядов приобретает предельный характер: атом металла, теряя электроны, превращается в положительно заряженный ион, а атом неметалла, приобретая дополнительные электроны, переходит в состояние отрицательно заряженного иона. Электростатическое притяжение между разноименно заряженными ионами называют *ионной связью*. К числу ионных соединений относятся, например, галогениды типичных металлов, в частности KI , $NaCl$, BaS , $CaBr_2$ и т.п.

Каждый ионный кристалл можно представить, как бесконечное чередование положительно и отрицательно заряженных ионов. Число ионов противоположного знака, окружающих данный ион, называют *координационным числом*. Его величина зависит от геометрических размеров ионов и удовлетворяет оптимальному соотношению сил притяжения между разноименными ионами и сил отталкивания между одноименными ионами.

Например, в кристалле поваренной соли каждый катион натрия окружен шестью анионами хлора, а в окружении каждого аниона хлора находятся шесть катионов натрия. Ионная связь не обладает свойством направленности в пространстве, так как электростатические поля, образуемые ионами сферически симметричны, т.е. распространяются равномерно по всем направлениям в пространстве.

Полярность ковалентной связи выражается количественно в виде значений *электрического момента диполя* (μ).

Чем больше полярность ковалентной связи, тем больше и величина μ . Очевидно, электрический момент диполя неполярной ковалентной связи равен нулю.

Неполярный ковалентный и ионный типы химической связи являются двумя предельными вариантами полярной ковалентной связи. Можно говорить о своеобразной шкале, в которой минимум отвечает неполярной ковалентной связи, максимум – ионной связи, а промежуточное положение занимает полярная ковалентная связь. В зависимости от положения на этой подвижной шкале (определяемого природой данного химического соединения) можно говорить о степени полярности (степени ионности) полярной ковалентной связи или о частично ковалентном характере ионной связи – степени ее ковалентности.

Следует отметить, что и ионная, и ковалентная связи, являются весьма идеализированными моделями. Можно лишь утверждать о *преимущественно* ионном или *преимущественно* ковалентном характере химических связей. Даже в галогенидах щелочных металлов эффективные заряды ионов меньше единицы (например, +0.83 у катиона натрия и -0.83 у аниона хлора в хлориде натрия).

Соединения элементов, расположенных в противоположных концах периодической системы Д. И. Менделеева, имеют преимущественно ионную природу. По мере сближения элементов по горизонтали (в пределах периода) ионный характер химической связи уменьшается, а ковалентный – возрастает. Предел такого сближения – связь между атомами одного и того же элемента.

1.4.2. Донорно-акцепторная связь

Рассмотренный в рамках модели Льюиса механизм образования ковалентной связи не является единственно возможным.

В ряде случаев электронные вклады участников процесса могут быть неравными: одна из взаимодействующих частиц (атом, ион или молекула) предоставляет сразу два электрона – готовую электронную пару – в общее владение с партнером по взаимодействию (атомом, ионом или молекулой), а вторая частица не вносит электронов вообще. Частицы первого типа называются **донорами** электронной пары, частицы второго – **акцепторами** электронной пары.

В результате такого, называемого донорно-акцепторным, взаимодействия образуется обычная ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму.

Характерный признак донорных свойств частиц – наличие у них электронных пар, не занятых в процессе образования собственных химических связей. Такие электронные пары называют **неподеленными**.

Высокими донорными свойствами отличаются анионы галогенов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , At^-), характеризующиеся восьмизлектронной оболочкой - электронным октетом, цианид-анион CN^- , гидроксид-анион OH^- , многие другие анионы. Из нейтральных молекул значительными донорными свойствами обладают молекулы воды и аммиака.

Согласно современным представлениям о донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи, электронные пары донора размещаются на вакантных (свободных от собственных электронов) орбиталях акцептора. Поэтому именно наличие таких свободных орбиталей у частицы и является показателем ее акцепторных свойств.

Классическим примером акцептора является катион водорода H^+ – частица, лишенная электронов вообще. Взаимодействие катиона водорода с молекулами воды и аммиака приводит к образованию катионов гидроксония H_3O^+ и аммония NH_4^+ соответственно. Никакими экспериментальными методами исследования невозможно различить, какая из трех ковалентных связей в первом многоатомном ионе или какая из че-

тырех – во втором образовались именно по донорно-акцепторному механизму.

Активные акцепторы – катионы переходных элементов, например, Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+ и т.п. Их акцепторные возможности обусловлены наличием свободных *d*-орбиталей. Акцепторные свойства характеризуют и катионы некоторых элементов других электронных семейств, например, Al^{3+} , Be^{2+} .

1.4.3. Водородная связь

Водородная связь возникает в результате электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий с участием положительно поляризованного атома водорода. Такая частица обладает аномальными свойствами вследствие отсутствия внутренних электронных слоев, экранирующих ядро, чрезвычайно малых размеров и наличия значительных акцепторных способностей, что позволяет ей вступать не только в электростатические взаимодействия, но и проникать под электронные оболочки других атомов, взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму.

Водородная связь является примером *межмолекулярных взаимодействий*, т.е. образуется не между атомами в молекуле, а между молекулами в структуре вещества.

Для возникновения водородной связи между двумя молекулами необходимо:

– наличие атома водорода с достаточно большим частичным положительным зарядом в одной из них (т.е. собственные связи в этой молекуле должны быть полярными);

– наличие отрицательно поляризованного атома элемента с высокой электроотрицательностью и малыми размерами в другой. Последнее обусловлено необходимостью обеспечения достаточно сильных электростатических полей.

Такие элементы, как фтор, кислород, азот вполне удовлетворяют этим требованиям. Поэтому именно их соединения и иллюстрируют главным образом понятие межмолекулярной водородной связи. Несмотря на то, что электроотрицательности других элементов, например, хлора или серы, сопоставимы по величине с электроотрицательностями вышеперечисленных элементов, они не способны к образованию прочных водородных связей по причине относительно больших размеров атомов.

Самым распространенным примером межмолекулярной водородной связи является лед – кристаллическое вещество, структурными элементами которого являются молекулы воды. Ковалентные связи в молекуле воды относятся к категории полярных: электронная плотность смещена в направлении более электроотрицательного атома кислорода. В результате этого смещения на атоме водорода имеется частичный положительный, а на атоме кислорода – частичный отрицательный заряд. Нарушение симметрии в распределении электронной плотности является причиной возникновения полюсов в молекуле воды. Угловое строение этой молекулы обуславливает разделение возникающих зарядов: отрицательный и положительный полюсы формируются на разных концах молекулы.

Кроме того, атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары, наличие которых придает ему донорные свойства. Следствием всех этих эффектов является возникновение водородных связей между молекулами воды, занимающими узлы кристаллической решетки льда. При этом каждая молекула взаимодействует за счет двух атомов водорода и двух неподеленных электронных пар атома кислорода с четырьмя соседними, находящимися от нее на равных расстояниях.

Геометрически эта ситуация проявляется в образовании тетраэдрической структуры. Такая высокосимметричная стру-

ктура характерна для алмаза, поэтому ее называют алмазоподобной.

Прочность водородной связи в рассматриваемом случае весьма невелика, она значительно меньше прочности полярной ковалентной связи в молекуле воды. При таянии льда (температура 0°C) значительная часть водородных связей разрывается, при переходе из жидкого состояния воды в парообразное происходит разрыв всех оставшихся водородных связей.

Наличие межмолекулярных водородных связей оказывает решающее влияние на физические и химические свойства веществ.

1.4.4. Металлическая связь

Металлическая связь – химическая связь в металлах. Все металлы, кроме ртути, в обычном состоянии являются кристаллическими веществами. Специфика металлической связи заключается в том, что она относится к огромному количеству близко расположенных друг от друга атомов одного и того же элемента.

Простейшая модель внутренней структуры металлов (теория Друде – Лоренца) выглядит следующим образом. Кристаллическая структура металлов построена из положительно заряженных ионов (катионов) и свободно перемещающихся "коллективизированных" электронов. Электроны не принадлежат какому-либо конкретному атому металла, они делокализованы между катионами. Катионы металла плотно упакованы в структуре.

Подобная модель дает достаточно удовлетворительные интерпретации некоторых свойств металлов. Так, высокие тепло- и электропроводности металлов можно объяснить способностью свободных электронов перемещаться (например, под действием внешнего электрического потенциала), а характерный для металлических кристаллов «металлический блеск»

– высокой отражательной способностью, являющейся следствием плотной упаковки частиц в кристаллической решетке.

Формально металлическая связь в этой интерпретации сочетает в себе некоторые элементы ковалентной (обобщение электронов) и ионной (наличие заряженных частиц – катионов) связей, являясь промежуточной между первой и второй. Однако лишь квантово-механические методы позволяют строго и обоснованно охарактеризовать ее природу.

Характер межатомных сил иногда кладут в основу классификации твердых тел. Согласно этой классификации все твердые тела разделяют на четыре типа: *металлические, ковалентные, ионные и молекулярные кристаллы*.

1.5. Молекулярные кристаллы

К молекулярным кристаллам относят твердые тела, в узлах кристаллической решетки которых располагаются либо одинаковые молекулы, с насыщенными связями (H_2 , Cl_2 , Br_2), либо атомы, инертных газов (Ar , Ne , Kr , Xe , Rn). К группе инертных газов следовало бы также отнести и гелий. Однако силы взаимодействия между атомами гелия настолько слабы (энергия сцепления без учета нулевых колебаний составляет всего лишь $0,75 \cdot 10^{-3}$ эВ), что при нормальном давлении гелий остается жидким вплоть до 0 К. Для того, чтобы перевести гелий в твердое состояние, требуется давление $2,5 \cdot 10^6$ Па.

Одной из характерных особенностей молекулярных кристаллов является то, что частицы (атомы, молекулы) в кристалле удерживаются вместе очень слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Энергия сцепления молекулярных кристаллов очень мала и составляет 0,02—0,15 эВ (сравните с энергией сцепления ионных кристаллов: так, для $NaCl$ энергия сцепления порядка 8 эВ).

Если два таких атома, находятся относительно далеко друг от друга, то они не взаимодействуют между собой (рис. 1.6).

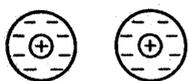


Рис. 1.6. Два одинаковых невзаимодействующих атома инертного газа. Распределение заряда имеет сферическую симметрию



Рис. 1.7. Схема электронных облаков двух взаимодействующих атомов инертного газа

При сближении атомов подвижный отрицательный заряд (облако) одного из атомов в какой-то момент времени может оказаться смещенным, так что центры положительных и отрицательных зарядов уже не будут совпадать, в результате возникнет мгновенный дипольный электрический момент. Такое разделение зарядов (флуктуация) может возникать из-за увеличения энергии атома, например, в результате столкновения с другой частицей. Таким образом, каждый отдельный момент времени атом может обладать отличным от нуля дипольным электрическим моментом, хотя в среднем по времени этот момент равен нулю.

Мгновенный дипольный момент атома создает в центре другого атома электрическое поле, которое наводит в нем также мгновенный дипольный момент, т. е. и в этом атоме происходит разделение зарядов. Таким образом, по мере приближения двух атомов друг к другу их стабильная конфигурация становится эквивалентной двум электрическим диполям (рис. 1.7).

Так как притяжение более близких друг к другу противоположных зарядов (рис. 1.7) увеличивается при сближении

сильнее, чем отталкивание более далеких одноименных зарядов, то результатом будет притяжение атомов друг к другу.

Квантово-механический расчет этих сил притяжения для системы из двух идентичных гармонических осцилляторов, находящихся на расстоянии r один от другого (Г. Лондон, 1930), показал, что полная энергия двух взаимодействующих осцилляторов уменьшается из-за взаимодействия на величину, обратно пропорциональную шестой степени расстояния между ними:

$$\Delta U = - \hbar \omega_0 \frac{\alpha^2}{2r^6} = - \frac{a}{r^6}, \quad (1.1)$$

где ω_0 – собственная частота простого гармонического осциллятора; $\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка; $\alpha = P/E$ – поляризуемость осциллятора (атома); P – дипольный момент, E – напряженность электрического поля; a – постоянная,

Уменьшение энергии (1.1) соответствует возникновению силы притяжения между осцилляторами, которая изменяется обратно пропорционально седьмой степени расстояния и зависит от поляризуемости α . Поляризуемость определяет также оптические свойства кристаллов, в частности, дисперсию света (изменение скорости света и показателя преломления среды в зависимости от частоты), поэтому молекулярные силы иногда называют *дисперсионными*.

1.6. Ионные кристаллы

Ионные кристаллы представляют собой соединения с преобладающим ионным характером химической связи, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие между заряженными ионами.

Типичными представителями ионных кристаллов являются галогениды щелочных металлов, например, со структу-

рой типа NaCl. При образовании кристаллов типа каменной соли (NaCl) атомы галогенов (F, Cl, Br, I), обладающие большим сродством к электрону, захватывают валентные электроны щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs), имеющих низкие, ионизационные потенциалы, при этом образуются положительные и отрицательные ионы, электронные оболочки которых подобны сферически симметричным заполненным s^2p^6 - оболочкам ближайших инертных газов (например, оболочка Na^+ подобна оболочке He, а оболочка Cl^- – оболочке Ar). В результате кулоновского притяжения анионов и катионов происходит перекрытие шести внешних p -орбиталей и образуется решетка типа NaCl, симметрия которой и координационное число, равное 6, отвечают шести валентным связям каждого атома со своими соседями (рис. 1.8). Существенным является то, что при перекрытии p -орбиталей имеет место понижение номинальных зарядов (+1 для Na и -1 для Cl) на ионах до небольших реальных значений вследствие сдвига электронной плотности в шести связях от аниона к катиону, так что реальный заряд ионов в соединении оказывается, например, для NaCl равным 0,92 эВ.

Понижение номинальных зарядов атомов до реальных значений в соединениях свидетельствует о том, что даже при взаимодействии наиболее электроотрицательных и электроположительных элементов образуются соединения, в которых связь не является чисто ионной.

По описанному механизму образуются не только галогениды щелочных металлов, но также нитриды, карбиды многовалентных переходных металлов, большинство которых имеют структуру типа NaCl.

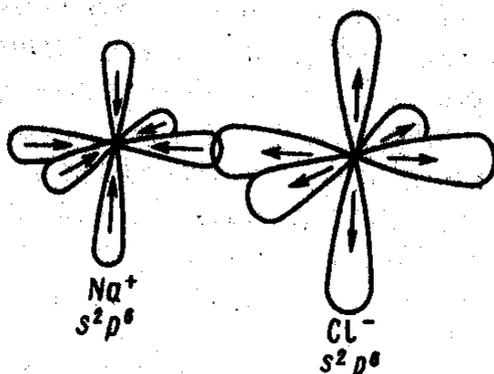


Рис. 1.8. Ионный механизм образования межатомных связей в структурах типа NaCl. Стрелками показаны направления сдвига электронной плотности

1.7. Ковалентные кристаллы

К ковалентным кристаллам относят твердые тела, кристаллическая структура которых образована за счет ковалентной связи. Типичными представителями кристаллов с чисто ковалентной связью являются: алмаз, кремний, германий, серое олово, которые построены по типу структуры алмаза. Ковалентные кристаллы, как правило, являются полупроводниками.

Ковалентная связь имеет то же происхождение, что и связь в гомополярных молекулах (H_2 , Cl_2 , ...), она обусловлена обменным электронным взаимодействием между атомами. В молекулярных кристаллах (H_2 , Cl_2 , ...) ковалентная связь локализована между ядрами в молекуле, молекулы удерживаются вместе слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

В случае алмаза или графита несколько валентных электронов являются общими для атома и ряда его соседей, и поэтому невозможно выделить какую-либо группу атомов, которую можно рассматривать как химически насыщенную (рис.

1.9). Каждый атом углерода отдает на связь четыре валентных электрона. В молекуле водорода каждый атом отдает на связь по одному электрону, и связь оказывается локализованной. С этой точки зрения кристалл алмаза представляет собой огромную молекулу.

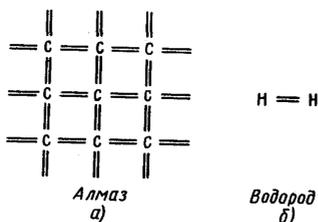


Рис. 1.9. Схематическое изображение связей в структуре алмаза (а) и в молекуле водорода H_2 (б).

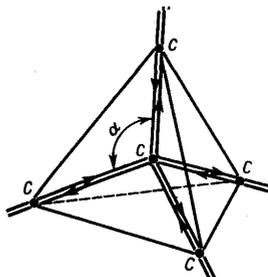


Рис. 1.10. Тетраэдрическое расположение атомов углерода в структуре алмаза. Стрелки - направления обмена

Если приписать соответствующие связи определенным парам атомов, то их можно рассматривать как парные и короткодействующие силы. Однако эти силы не всегда центральны. Так, например, в молекуле H_2 энергия химической связи зависит только от расстояния между атомами, а в алмазе существует тенденция к тому, чтобы соседние атомы располагались в определенном порядке, и для расчета энергии необходимо знать не только расстояния между атомами, но и значения валентных углов.

В алмазе атом углерода находится в тетраэдрическом окружении других атомов углерода (рис. 1.10) и угол α между двумя соседними связями составляет примерно 109° .

Количественное рассмотрение ковалентных сил связи очень сложно, т.к. при взаимодействии атомов движение электронов претерпевает радикальное изменение по сравнению с их движением в изолированных атомах, которое можно описать только с привлечением представлений квантовой механики.

Ограничимся рассмотрением механизма образования молекулы водорода H_2 при взаимодействии двух атомов водорода. Атом водорода в изолированном состоянии во внешней оболочке имеет $1s^1$ электрон и ему не хватает одного электрона для полного заполнения оболочки ближайшего к нему инертного газа гелия. При постепенном сближении двух атомов водорода возможно перекрытие электронных оболочек и переход электрона от первого атома, ко второму, а второго — к первому. При этом перекрытие может происходить без перехода электронов на более высокие энергетические уровни — электронные оболочки не полностью заполнены и принцип запрета Паули разрешает такое перекрытие.

Если энергия системы двух взаимодействующих атомов при перекрытии ниже, чем энергия системы, в которой атомы изолированы, то за счет перекрытия могут возникать силы притяжения, которые при дальнейшем сближении атомов сменяются быстро возрастающими силами отталкивания ядер. На некотором расстоянии между ядрами, соответствующем минимуму энергии, силы притяжения уравниваются силами отталкивания и образуется молекула H_2 , электронная оболочка которой подобна оболочке инертного газа гелия. В такой молекуле атомов водорода нет, в ней содержатся только составные части этих атомов - два протона и два электрона. Электроны, которые входили в состав отдельных атомов, становятся общими для обоих ядер или, как говорят, электроны коллективизируются обоими ядрами. Поскольку электроны совершенно одинаковы, то при их обмене местами состояние системы не меняется.

2. ДЕФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Реальные кристаллы отличаются от идеализированной модели наличием многочисленных нарушений регулярного расположения атомов. Любые отклонения от периодической структуры кристалла называют *дефектом*. Дефекты структуры оказывают существенное, порой определяющее, влияние на свойства твердых тел. Такими структурно-чувствительными, т.е. зависящими от дефектов структуры, свойствами являются электропроводность, фотопроводимость, люминесценция, прочность и пластичность, окраска кристаллов и т. д. Процессы диффузии, роста кристаллов, рекристаллизации и ряд других можно удовлетворительно объяснить, исходя из предположения об их зависимости от дефектов. В настоящее время основные сведения о дефектах в твердых телах необходимы не только физикам, но также конструкторам и создателям приборов на основе твердых тел, занимающихся выращиванием совершенных монокристаллов, а также другим специалистам.

2.1. Классификация дефектов

Существует несколько способов классификации дефектов. Самые простые из них следующие: деление дефектов на собственные и примесные, а также рассмотрение дефектов с позиций равновесия в системе (равновесные и неравновесные).

Примесные дефекты, как следует из определения, обусловлены присутствием чужеродных атомов или молекул.

Собственные дефекты не меняют качественного состава кристалла (меняться может лишь количественный состав). Их возникновение связано с влиянием температуры, механических радиационных и других видов воздействия на твердую фазу.

Концентрация *равновесных дефектов* для конкретного кристалла однозначно зависит от температуры. При повыше-

нии температуры концентрация таких дефектов возрастает, а при ее снижении – уменьшается. Причем при возвращении кристалла в исходное состояние (к исходной температуре) концентрация в точности будет соответствовать исходной, которая для данной системы определяется только температурой. Следует, однако, учитывать кинетический фактор, так как перемещение атомов в твердых телах даже при высоких температурах осуществляется достаточно медленно. Поэтому точное соответствие должно учитывать время достижения равновесного состояния.

Неравновесные дефекты также подвержены влиянию температуры. Например, если выдерживать кристалл с дефектами при постоянной (обычно, повышенной) температуре достаточно длительное время, может происходить так называемый температурный отжиг дефектов, в процессе которого концентрация неравновесных дефектов уменьшается. Это происходит за счет возрастания их подвижности. Однако, при возвращении кристалла к исходной (пониженной) температуре концентрация таких дефектов не восстанавливается, то есть отсутствует прямая связь концентрации дефектов с температурой, которая имеет место в случае равновесных дефектов.

Наиболее детальной является классификация дефектов *по геометрическим признакам*. Тогда выделяют 4 класса дефектов: точечные, линейные, поверхностные и объемные.

1) **Точечные (нульмерные) дефекты** характеризуются тем, что нарушения структуры локализованы в отдельных точках кристалла. Размеры таких дефектов во всех трех измерениях не превышают одного или нескольких межатомных расстояний. К точечным дефектам относятся вакансии, атомы в междоузлиях, атомы примесей в узлах или междоузлиях, а также сочетания примесь-вакансия, примесь-примесь, бивакансии, тривакансии и др.

2) **Линейные (одномерные) дефекты** – это нарушение периодичности в расположении атомов решетки, которое про-

стирается в одном направлении на расстояния, много большие параметров решетки, тогда как в двух других направлениях они не превышают нескольких параметров решетки. Линейными дефектами являются дислокации, дисклинации, микротрещины, а также цепочки точечных дефектов (краудионы).

Краудион – это одномерное сгущение в расположении атомов или ионов в кристалле, образуемое междуузельным атомом, когда в направлении вдоль плотной упаковки на расстоянии в несколько межатомных расстояний располагается один лишний собственный атом или ион.

Дисклинация – линейный дефект в кристалле, представляющий собой *область упругого искажения кристаллической решетки*, связанный с поворотом на определенный *угол* одной части кристалла относительно другой в ограниченной области и вызывающий изменение взаимного расположения атомов и симметрии совершенного кристалла. Дисклинация в результате поворота одной части кристалла относительно другой называется *дисклинацией кручения*, а дисклинация, связанная с изменением осевой симметрии кристалла, называется *клиновой дисклинацией*.

3) **Поверхностные (двумерные) дефекты** в двух измерениях имеют размеры, во много раз превышающие параметр решетки, а в третьем – несколько параметров. К ним относятся границы зерен и двойников, дефекты упаковки, межфазные границы, доменные стенки, а также поверхность кристалла.

4) **Объёмные (трёхмерные дефекты)** имеют во всех трех измерениях размеры, во много раз превышающие параметр решетки. К ним относятся микропустоты, включения другой фазы, поры, трещины.

2.2. Точечные дефекты

Точечные дефекты могут возникать в твердых телах вследствие нагревания (*тепловые дефекты*), облучения быстрыми частицами (*радиационные дефекты*), отклонения состава химических соединений от стехиометрии (*стехиометрические дефекты*), пластической деформации.

В кристаллах наиболее распространены два типа точечных дефектов: вакансии и междоузельные атомы (рис. 2.1).

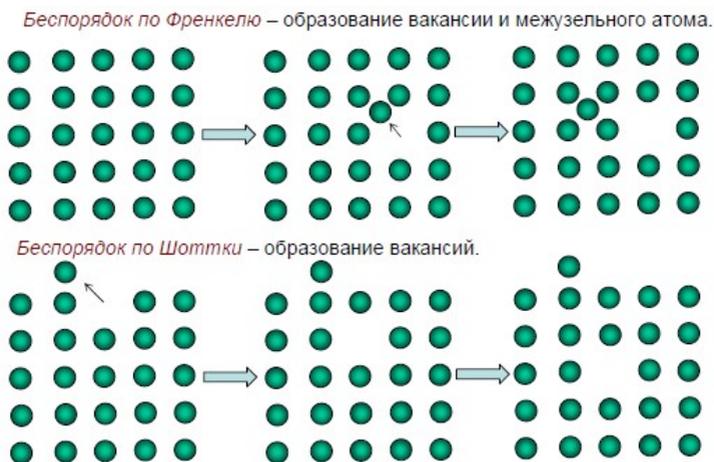


Рис. 2.1. Механизмы образования точечных дефектов по Шоттки и по Френкелю

Вакансией называется дефект, который образуется, когда один из узлов решетки оказывается не занятым атомом. В результате образования вакансии происходит некоторое перемещение соседних с дефектом атомов, и решетка оказывается напряженной.

Противоположным случаем является точечный дефект, связанный с внедрением атома в *междоузлие*. Междоузельные атомы являются как бы избыточными, лишними атомами и располагаются между регулярными узлами решетки. Ими могут быть примесные атомы внедрения (в твердых растворах внедрения), замещения (в твердых растворах замещения, если их размеры превышают размеры основных атомов) и атомы, покинувшие свои позиции в кристаллической решетке с образованием вакансии. Причем если вакансии и примесные атомы замещения могут находиться в любых узлах решетки, то примесные атомы внедрения располагаются преимущественно в таких местах, где для них имеется достаточно свободного пространства. Так, атомы внедрения в металлах с кубической решеткой предпочтительно размещаются в октаэдрических незаполненных позициях.

Возникновение точечных дефектов в кристалле может быть результатом тепловых флуктуаций. Под их воздействием атом, преодолев энергетический барьер, может перейти в междоузлие. В таком случае происходит образование сразу двух точечных дефектов – вакансии и междоузельного атома. Такая комбинация «вакансия – междоузельный атом» называется *дефектом по Френкелю* (рис. 2.1). Поскольку размеры катионов и анионов в ионных кристаллах могут сильно различаться, то возникают преимущественно катионные или анионные дефекты по Френкелю.

При образовании точечных дефектов возможен случай, когда одинаковое количество катионов и анионов выходят на поверхность кристалла, занимая поверхностные узлы. При этом в поверхностном слое кристалла образуется вакансия. При замещении вакансии атомом, лежащим глубже, она может продиффундировать в объем кристалла. Поскольку покинувший узел атом остается на свободной поверхности кристалла, в решетке сохраняется только один дефект – вакансия. Такую разновидность дефектов принято называть *дефектом по*

Шоттки (рис. 2.1). Дефекты по Шоттки в ионных кристаллах являются бинарными и стехиометрическими. Таким образом, в обоих приведенных случаях (дефекты по Шоттки и по Френкелю) стехиометрия соединения не нарушается.

Возникновение точечных дефектов вызывает упругие искажения в кристаллической решетке. Пустой узел (вакансия) можно рассматривать как центр всестороннего растяжения, а междуузельный атом – сжатия. Напряжение и деформация вокруг такого центра возмущения решетки убывают пропорционально $1/r^3$ (r – расстояние). Это означает, что упругие искажения, вызываемые точечными дефектами, быстро затухают по мере удаления и только на расстоянии 1–2 атомных диаметров от центра дефекта создаются заметные смещения соседних атомов из равновесных положений. Отметим, что наибольшие искажения решетки вносятся междуузельными атомами. Как результат – энергетические затраты на их образование в несколько раз выше, чем для вакансий.

В бинарных кристаллах, например, простейшего типа АВ, дефекты по Френкелю и дефекты по Шоттки могут возникать как в подрешетке А, так и в подрешетке В (рис. 2.2).

При этом возможно образование следующих типов точечных дефектов:

- 1) вакансии в подрешетке А;
- 2) вакансии в подрешетке В;
- 3) парные дефекты (вакансия и междуузельный атом) в подрешетке А;
- 4) парные дефекты в подрешетке В;
- 5) атомы подрешетки А, попавшие в междуузлия подрешетки В;
- 6) атомы подрешетки В, попавшие в междуузлия подрешетки А;
- 7) атомы подрешетки А, занимающие вакансии в подрешетке В;

8) атомы подрешетки В, занимающие вакансии в подрешетке А.

Таким образом, даже в простейших бинарных соединениях состав дефектов значительно сложнее, чем в элементарных кристаллах. Количество различных дефектов в бинарных кристаллах становится еще большим, если имеются примесные атомы и существует возможность комплексообразования.

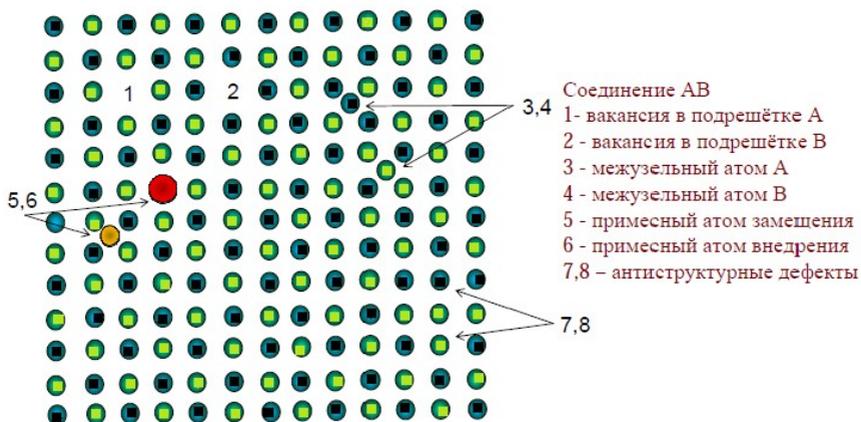


Рис. 2.2. Разновидности точечных дефектов

В ионных кристаллах обычно возникают не парные дефекты по Френкелю, а дефекты по Шоттки. Так, например, в щелочно-галогидных кристаллах вакансии аниона (т.е. отсутствие отрицательного заряда) действует как эффективный положительный заряд. Поскольку кристалл в целом должен оставаться электронейтральным, концентрации положительных и отрицательных вакансий должны быть равны. Однако при наличии в кристалле электронов или дырок, а также при образовании сложных дефектов, такое равенство не является обязательным.

Электроны принимают участие, например, в образовании так называемых *центров окраски* в щелочно-галогидных кристаллах. Простейший такой центр (*F-центр*) представляет собой анионную вакансию, которая, имея эффективный положительный заряд, удерживает при себе свободный электрон. Этот электрон может появиться в кристалле, например, в результате ионизации избыточного атома щелочного металла. Такой *F-центр* вызывает появление полос поглощения в видимой области спектра. В результате этого бесцветный щелочно-галогидный кристалл становится окрашенным.

2.3. Линейные дефекты

Такие дефекты характеризуются большой протяжённостью (во много периодов кристаллической решётки) нарушения периодичности в одном направлении. При этом нарушения периодичности в двух других направлениях редко превышают несколько параметров кристаллической решётки и обусловлены релаксационными процессами, то есть частичным смещением атомов относительно равновесного положения при возникновении линейного дефекта.

К линейным дефектам относят дислокации, дисклинации, микротрещины, неустойчивые образования в виде цепочки точечных дефектов (краудионы).

Дислокации возникают при пластической деформации кристаллов и при их дальнейшей механической обработке. Это устойчивые линейные дефекты, для них не наблюдается явной зависимости концентрации дефектов от температуры.

Основные разновидности дислокаций – краевые и винтовые (рис. 2.3).

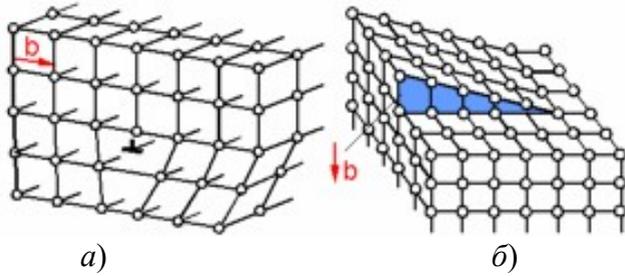


Рис. 2.3. Краевые (а) и винтовые (б) дислокации

Краевые дислокации представляют собой границы неполной атомной плоскости. В центре такой дислокации находится искажённая плоскость с отличными от равновесных межатомными расстояниями. Эта область транслируется вдоль линии дислокации.

Представление о краевой дислокации можно получить из рассмотрения относительно простой модели. На рис. 2.4 показан параллелепипед, верхняя часть которого сдвинута относительно нижней на одно межатомное расстояние. При этом зафиксировано положение, когда сдвиг охватил лишь часть плоскости скольжения. Здесь ABCD – участок плоскости скольжения, в котором произошел сдвиг, АВ – граница этого участка.

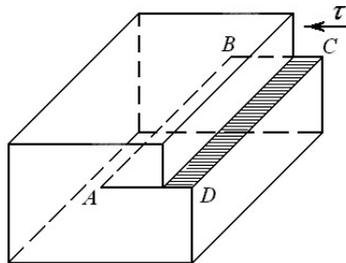


Рис. 2.4. Краевая дислокация АВ в кристалле. Стрелкой показано направление напряжения сдвига

В изображенном на рис. 2.3(a) случае в верхней части кристалла находится неполная атомная плоскость, не имеющая продолжения в нижней половине кристалла. Такую полуплоскость (ее называют экстраплоскостью) можно рассматривать как лишнюю неполную плоскость, «втиснутую» в кристалл. Непосредственно вблизи края экстраплоскости решетка сильно искажена. Выше края решетка оказывается сжатой, а ниже – растянутой. Атом, расположенный на самом крае полуплоскости, имеет меньшее число соседей, чем атом, находящийся внутри совершенного участка решетки. Таким образом, вдоль края экстраплоскости тянется область несовершенной решетки.

Область несовершенного кристалла вокруг края экстраплоскости называется **краевой дислокацией**. При этом дислокация представляет собой границу зоны сдвига, отделяющую ту часть плоскости скольжения, где сдвиг уже произошел, от той части, где он еще не начинался. При макроскопическом рассмотрении такая граница зоны сдвига внутри кристалла является геометрической линией (АВ на рис. 2.4), а при микроскопическом – областью несовершенства решетки. Причем протяженность в одном направлении этого дефекта такая же, как и длина края полуплоскости. В плоскости, перпендикулярной дислокационной линии, область рассматриваемого несовершенства имеет весьма малые размеры – примерно от 2 до 10 атомных диаметров.

Лишняя полуплоскость может находиться выше и ниже плоскости скольжения, в первом случае дислокацию условно принято называть положительной, а во втором – отрицательной. Обе дислокации обозначаются специальными значками – соответственно \perp и \dashv . Положительные и отрицательные дислокации движутся по плоскости скольжения в противоположных направлениях, создавая сдвиг одного и того же знака.

При рассмотрении теории дислокаций часто используют понятия контура Бюргерса и вектора Бюргерса.

Контур Бюргерса представляет собой замкнутый контур, проведенный в кристалле в области неискаженного материала и охватывающий линейный дефект решетки. На рис. 2.5(а) показано построение этого контура в совершенном кристалле, не имеющем дислокаций. За исходную точку принят атом А. Двигаясь вниз на пять межатомных расстояний, в точке В повернем направо и пройдем такой же отрезок в пять шагов (до узла С), а затем поднимемся до узла D (вновь то же расстояние) и вернемся к исходному атому А. в результате такой процедуры получится замкнутый контур.

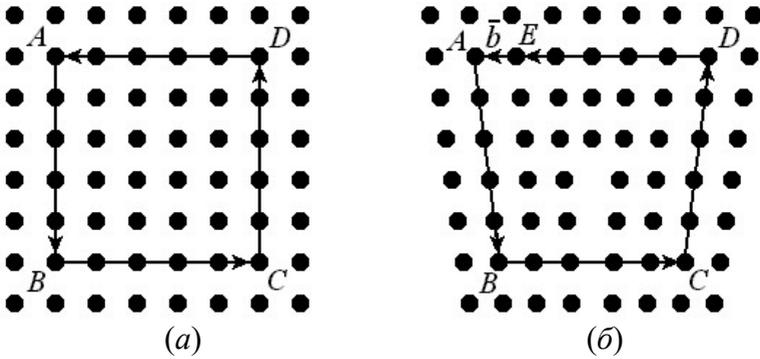


Рис. 2.5. Контур Бюргерса в совершенном кристалле (а) и кристалле, имеющем линейный дефект (б)

Построим теперь аналогичный контур в кристалле, содержащем дислокацию (рис. 2.5 б). если полностью повторить предыдущий путь при движении от узла А через позиции В, С, D, то легко видеть, что контур окажется незамкнутым. Чтобы вернуться в исходный узел А, требуется совершить еще один шаг на величину межатомного расстояния. Иными словами, для замыкания контура нужен отрезок EA. Вектор \vec{b} , прове-

денный из узла Е в узел А и замыкающий контур, называется **вектором Бюргера**. Таким образом, дислокацию можно охарактеризовать не только как границу незавершенного сдвига, но и как одномерный дефект, для которого вектор Бюргера отличен от нуля. Вектор Бюргера показывает величину и направление сдвига, вызванного движением дислокации. Он считается важной количественной характеристикой дислокации, которая определяет энергию дислокации, является показателем упругих искажений решетки, создаваемых этим дефектом и мерой ее подвижности.

Можно также отметить, что вектор Бюргера рассматривается и как трансляционный вектор, так как перенос на его величину и по его направлению переводит кристалл в положение самосовпадения – после завершения сдвига на величину вектора \mathbf{b} прежняя конфигурация атомов в решетке полностью восстанавливается.

Вторым основным типом дислокаций являются **винтовые дислокации** (рис. 2.3 б). Они возникают за счет сдвига одной части кристалла по отношению к другой параллельно вектору сдвига. Вокруг оси винтовой дислокации также располагается область наиболее искаженного участка кристаллической решетки размером в несколько межатомных расстояний.

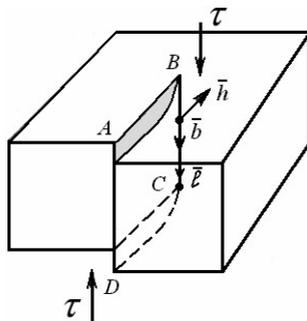


Рис. 2.6. Модель винтовой дислокации

Природу винтовых дислокаций можно представить следующим образом. Сделаем в кристалле надрез по плоскости ABCD (рис. 2.6) и произведем сдвиг правой части кристалла вниз на одно межатомное расстояние.

Образовавшаяся при таком сдвиге ступенька на верхней грани не проходит через всю ширину кристалла, оканчиваясь в точке В. При этом горизонтальные атомные плоскости несколько изогнутся, и край каждой из них сомкнется с краем ближайшей соседней плоскости. В результате кристалл окажется как бы образованным единой атомной плоскостью, закрученной по винту. Картина деформации решетки вокруг винтовой дислокации оказывается иной, чем в случае краевой дислокации. Лишней атомной плоскости в этом случае нет. При введении винтовой дислокации в решетку последняя видоизменяется, и из системы дискретных плоскостей она превращается в непрерывную геликоидальную плоскость. Линия ВС является линией винтовой дислокации.

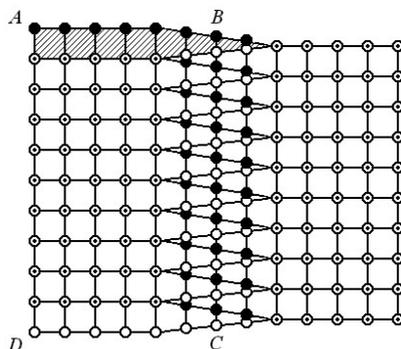


Рис. 2.7. Расположение атомов в области винтовой дислокации

О характере расположения атомов в области винтовой дислокации можно судить по схеме, показанной на рис. 2.7.

Белыми кружками здесь обозначены атомы, расположенные на вертикальной плоскости справа, а черными – слева от плоскости сдвига. Заштрихованной областью показана ступенька на верхней грани кристалла, образовавшаяся при сдвиге.

Построение контура и вектора Бюргера для винтовой дислокации показано на рис. 2.8. За начало отсчета принят узел А. Построим контур путем последовательного перемещения по поверхности кристалла, имеющего винтовую дислокацию. В этом случае при достижении позиции Е необходимо будет сместиться вниз на одно межатомное расстояние (EF), чтобы иметь возможность вернуться в исходную точку А. При построении аналогичного контура в бездефектном кристалле дополнительного шага совершать не придется. Тем самым при обходе контура Бюргера в кристалле, имеющем винтовую дислокацию, отрезок EF, параллельный линии l этой дислокации, будет отражать ее вектор Бюргера.

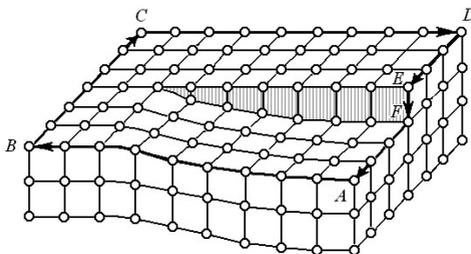


Рис. 2.8. Контур Бюргера вокруг винтовой дислокации

Поскольку любая дислокация является границей зоны сдвига, то она не может обрываться внутри кристалла. Дислокация в состоянии лишь выходить своими концами на поверхность, разветвляться на несколько дислокаций, образующих узел или формировать замкнутое кольцо, полностью расположенное в кристалле. Учитывая, что дислокационная линия в общем случае может иметь произвольную кривизну, то вво-

дится понятие о смешанной дислокации, имеющей различную долю краевой и винтовой компонент. Таким образом, любую произвольную линию дислокации можно разделить на краевую и винтовую составляющие.

Получить кристаллы, не содержащие дислокаций, чрезвычайно сложно. **Плотность дислокаций**, т.е. число дислокационных линий, пересекающих единичную площадку внутри кристалла, колеблется от $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ в наиболее совершенных кристаллах кремния и германия до $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ в сильно деформированных металлических кристаллах.

Дисклинация. Дисклинация – это линейный дефект в кристалле, представляющий область упругого искажения кристаллической решетки, связанный с поворотом на определенный угол одной части кристалла относительно другой в ограниченной области и вызывающий изменение взаимного расположения атомов и симметрии совершенного кристалла (рис. 2.9). Дисклинация в результате поворота одной части кристалла относительно другой называется дисклинацией кручения, а дисклинация, связанная с изменением осевой симметрии кристалла, называется клиновой дисклинацией. При этом различают положительную (при понижении порядка оси симметрии) и отрицательную (при повышении порядка оси симметрии) клиновую дисклинацию. Дисклинация может быть полной (если угол поворота одной части кристалла относительно другой соответствует возможному углу поворота вокруг оси симметрии совершенной кристаллической решетки) или частичной (угол поворота одной части кристалла относительно другой меньше минимального возможного угла поворота оси симметрии совершенной кристаллической решетки). При возникновении частичной дисклинации внутри кристалла образуется граница, по обе стороны которой части кристалла разориентированы на соответствующий угол. Этот тип дефекта имеет нестабильную природу, так как при его наличии возни-

кают сильные поля напряжений вследствие смещения атомов из положения равновесия на расстояния меньше самих атомов.

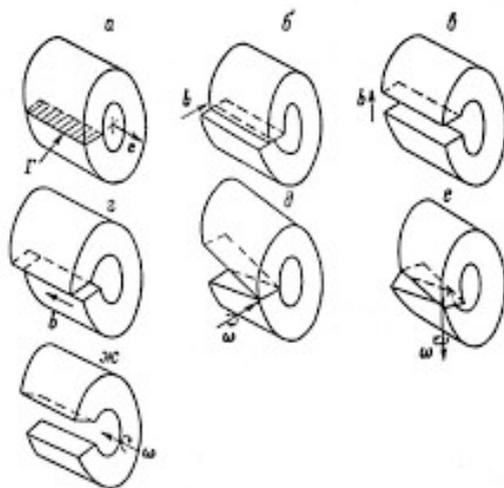


Рис. 2.9. Дислокации (а-г) и дисклинация кручения (д, е) и клиновая дисклинация (ж)

2.4. Поверхностные дефекты

Такие дефекты малы только в одном измерении и имеют в двух измерениях размеры, во много раз превышающие параметр решётки. К ним относятся границы зёрен, кристаллических двойников, блоков мозаики, дефекты упаковки, а также поверхность самого кристалла (рис. 2.10).

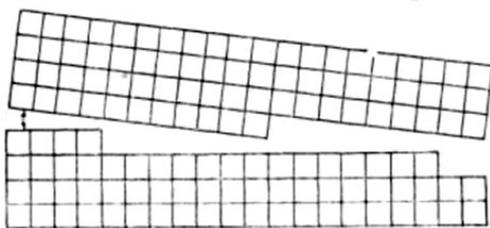
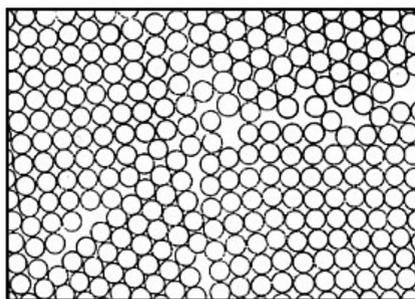


Рис. 2.10. Поверхностные дефекты: границы зерен

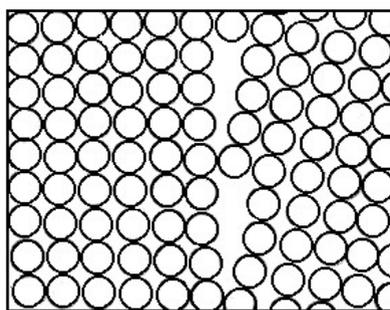
Твердые тела имеют не только внешние поверхности, но содержат и внутренние границы, которые зачастую в заметной степени способны влиять на свойства металлических материалов. Применяемые в технике металлы и сплавы обычно относятся к поликристаллическим телам, поскольку состоят из множества отдельных кристалликов неправильной формы, жестко связанных между собой. Их принято называть **кристаллитами** или **зернами**. Таким образом, в любом поликристаллическом материале существуют внутренние границы (поверхности), разделяющие соседние зерна. Они представляют собой области несовершенного контакта, где имеется нарушение непрерывности кристаллической структуры. Два соседних зерна в общем случае имеют несовпадающую кристаллографическую ориентировку.

В зависимости от угла разориентировки θ принято выделять **малоугловые и высокоугловые границы** (рис. 2.10). К первым относят межзеренные границы с углом разориентировки не более 5° . Если этот угол превышает 10° , то такие границы считаются высокоугловыми (при $\theta = 5-10^\circ$ границы относят к среднеугловым). При переходе через высокоугловые границы фактически происходит резкий скачок ориентировки атомных плоскостей и анизотропных свойств соприкасающихся решеток соседних кристаллов.

Имеющиеся на данный момент представления о строении высокоугловых границ (рис. 2.11а) имеют в основном описательный характер. Ширина высокоугловых границ приближается к атомным размерам (порядка 1–3 атомных диаметров). Такая граница содержит относительно большие промежутки между атомами (повышенную рыхлость). Это является причиной быстрой диффузии по границам зерен, а также объясняет их высокую подвижность.



(а)



(б)

Рис. 2.11. Границы зерен: модель высокоугловой границы (а), модель малоугловой границы (б)

Достаточно надежная дислокационная модель атомного строения межзеренной границы и количественная теория разработаны для случая малоугловой разориентировки зерен. Типичным примером в этом отношении является малоугловая граница наклона, состоящая из выстроенных в вертикальный ряд (стенку) краевых дислокаций (рис. 2.11 б). Такие границы, состоящие из дислокационных стенок, называются субграницами, а сами зерна, которые ими разделяются – субзернами.

Примером малоугловых границ являются границы между соседними субзернами внутри одного зерна, полученные в процессе роста кристаллов из расплава. Показано, что чем больше дислокаций в стенке (рис. 2.11 б) и меньше расстояние между ними, тем выше угол разориентировки θ . Поэтому с увеличением плотности дислокаций в стенке малоугловая граница может постепенно трансформироваться в высокоугловую.

Еще одной разновидностью плоских дефектов являются *антифазные границы*. Как правило, монокристаллы имеют мозаичную структуру, то есть состоят из блоков (доменов), которые не содержат устойчивых протяженных дефектов и обладают размерами порядка 1000 Å. Такие относительно совершенные участки кристалла могут соседствовать друг с другом, хотя их структуры не совпадают из-за различной ориентации. Углы разориентации доменов значительно меньше 1 градуса. Несовпадение структур доменов может быть вызвано другой причиной, а именно различным расположением атомов с граничной области, которые также нарушают периодичность их расположения в кристалле. Например, если в одном периодическом ряду расположение атомов двухкомпонентного (А и В) монокристалла выглядит как АВАВАВАВ..., то нарушение периодичности, связанное с изменением позиций атомов, имеет вид АВАВА|АВАВАВ... Тогда возникают антифазные границы. Антифазная граница, разделяющая блоки в кристалле АВ, и антифазные домены показаны на рис. 2.12.

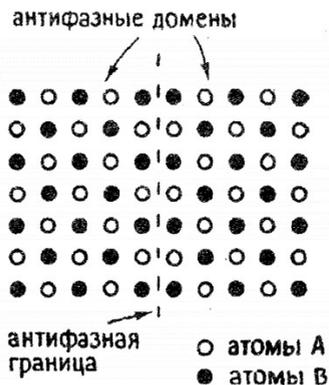


Рис. 2.12. Антифазная граница в двухкомпонентном кристалле АВ

Дефекты упаковки наблюдаются для веществ, склонных к политипии, то есть обладающих способностью находиться в двух формах, которые отличаются по способу упаковки атомов. Чаще всего политипия наблюдается у веществ, имеющих слоистую структуру. Металлический кобальт может находиться в двух основных формах, образуя плотнейшую кубическую или плотнейшую гексагональную упаковку. Обе эти структуры имеют одинаковые упаковки атомов в слое (двумерное подобие), а упаковка или наложение слоев происходит с разной последовательностью, расположение атомов в третьем измерении различается.

Разные позиции при наложении одинаковых слоев можно представить как АВСАВСАВСАВС..., где А, В и С – одинаковые слои, различным образом расположенные друг относительно друга, что характерно для плотнейшей кубической упаковки. Отсюда следует, что каждый четвертый слой имеет позицию, эквивалентную первому слою. Для структуры с

плотнейшей гексагональной упаковкой чередование слоев обозначится как АВАВАВАВ..., то есть каждый третий слой занимает позицию, эквивалентную первому.

Всякое нарушение привычной последовательности (периодичности) в наложении слоев рассматривается как **дефект упаковки**. Используя такой же способ изображения при наложении слоев, как в плотнейшей гексагональной упаковке, можно считать, что структура АВАВСАВАВ... имеет дефект упаковки. Если взять за основу структуру плотнейшей кубической упаковки, то дефектом упаковки будет следующее чередование слоев: АВСАВСАВАВС... Аналогичным образом можно изобразить дефект упаковки для графита, который может находиться в двух поли типах с плотнейшей кубической упаковкой и плотнейшей гексагональной упаковкой.

2.5. Объемные дефекты

Такие дефекты обычно возникают при быстром росте кристаллов из раствора или расплава, содержащего большое количество примесей. Они могут также образовываться путём кооперирования дефектов меньшей размерности, например, дислокаций, или агрегации примесных атомов. Наиболее распространенным видом объемных дефектов являются **нарушения сплошности** материала, существующие в виде пор и трещин. Нарушением сплошности называется дефект (полость) в кристалле, наименьший размер r которого превышает радиус действия межатомных сил сцепления. Фактически это означает, что размер r превосходит 2–3 межатомных расстояния, и противоположные участки полости можно рассматривать в качестве свободных поверхностей.

По происхождению полости подразделяют на структурные и технологические.

К структурным относят такие, которые возникают в результате эволюционного развития других дефектов, уже существующих в решетке – точечных или линейных. Указанное развитие дефектной структуры может происходить вследствие внешнего воздействия (например, механического, теплового) или же из-за внутренних возмущений решетки (полиморфные реакции, фазовые превращения).

Технологическими считаются несплошности, появление которых целиком обусловлено особенностями осуществления технологических операций – например, прессованием порошковых материалов, кристаллизацией.

В ненагруженном кристалле различают два типа нарушений сплошности – **трещины и поры**. Их можно классифицировать следующими способами.

1) По геометрическому признаку (рис. 2.13). Размеры поры во всех направлениях примерно одинаковы, то есть выполняется соотношение $r_1 \approx r_2$. Размеры трещины существенно отличаются в разных направлениях, $r_1 \gg r_2$.

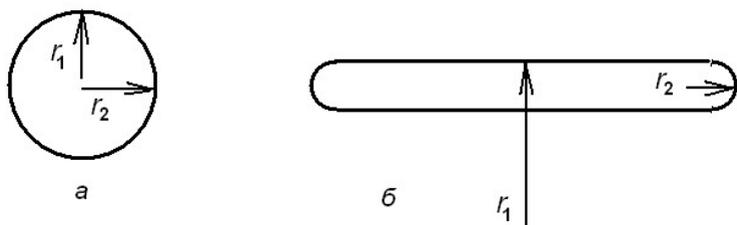


Рис. 2.13. Схематическое изображение геометрии поры (а) и трещины (б)

2) По энергетическому (силовому) признаку. Особенность трещин состоит в том, что они обладают собственным полем напряжений. Вокруг поры кристалл свободен от напряжений.

3) По эволюционному признаку. Обе разновидности полостей можно рассматривать как результат постепенного преобразования (эволюции) дефектов более низкого ранга – точечных или линейных. Тогда допустимо считать, что пора формируется за счет трансформации в ансамбли конденсированных вакансий, а трещина – вследствие последовательного преобразования дислокационных скоплений.

Понятие объемного дефекта является менее определенным, чем понятие других видов дефектов. Точечные, линейные и поверхностные дефекты считаются микроскопическими, так как по крайней мере в одном направлении их протяженность измеряется лишь несколькими атомными диаметрами.

Условная градация объемных дефектов основана на их *размерном соотношении* и существующих способах обнаружения.

1) Макроскопические несплошности – это трехмерные полости размером примерно в 1 мм и более, которые могут быть обнаружены методами макроскопического наблюдения (визуально, с помощью рентгеновской или магнитной дефектоскопии).

2) Микроскопические несплошности – это полости меньшего размера (несколько микрометров), они наблюдаются на шлифах с помощью метода световой микроскопии (увеличение 100–1000 раз).

3) Субмикронесплошности – отличаются очень малыми размерами (измеряются в нанометрах). Из-за малых размеров такие дефекты очень сложно наблюдать непосредственно, и об их присутствии часто судят косвенным образом – на основе измерения какой-либо чувствительной физической характеристики, например, плотности.

2.6. Наблюдение дефектов кристаллов в ионном микроскопе

До 1950 года никто не смог увидеть отдельные атомы – кирпичики, из которых построены твердые тела, и удалось это впервые сделать в том году Эрвину Мюллеру. Выдающийся физик XX века Ричард Фейнман так охарактеризовал изобретение Э. Мюллера: «Ионный микроскоп впервые снабдил человечество средством видеть атомы. Замечательное достижение, да еще полученное с таким простым прибором». Поэтому для изучения на атомном уровне различных дефектов кристаллической структуры применяют автоионный микроскоп (проектор) – безлинзовый вакуумный ионно-оптический прибор, позволяющий получать увеличенное в несколько миллионов раз изображение поверхности проводящих материалов. Схема конструкции ионного эмиссионного микроскопа, называемого также автоионным микроскопом, показана на рис. 2.14. Основные части микроскопа – вакуумная трубка и люминесцентный экран. Положительным электродом, поверхность которого изображается на люминесцентном экране, служит образец в виде тонкой иглы с радиусом кривизны острия 10 – 100 нм. Принцип действия основан на автоионизации атомов инертного газа вблизи поверхности образца, охлаждаемого жидким гелием. Атомы инертного газа (обычно гелий или неон), заполняющие внутренний объем ионного микроскопа, ионизируются в сильном электрическом поле ($\sim 5 \cdot 10^8$ В/см) на расстоянии 0,5 – 1 нм от поверхности острия, отдавая ему свои электроны. Положительные ионы изображающего газа приобретают под действием электрического поля ускорение и бомбардируют экран, имеющий отрицательный потенциал. Распределение свечения каждого элемента люминесцентного экрана пропорционально плотности приходящего на него ионного тока и поэтому воспроизводит в увеличенном масштабе распределение ионов вблизи острия.

Масштаб увеличения равен отношению радиуса экрана к радиусу кривизны острия. Образование контрастного изображения поверхности острия на экране определяется наличием локального микрорельефа у острия и давлением изображающего газа, которое обычно не превышает 0,01 Па.



Рис. 2.14. Устройство ионного микроскопа

Вследствие сильного увеличения ионный проектор дает информацию о расположении на поверхности острия отдельных атомов и деталей структуры, имеющих атомные размеры (рис. 2.15). Поэтому ионную микроскопию применяют для изучения точечных дефектов кристаллической структуры (вакансий, примесных атомов), границ зерен, дефектов упаковки, двойниковых границ, сегрегаций примесей, а также различных поверхностных процессов, например, поверхностной диффузии, адсорбции, коррозии, оксидирования, осаждения тонких пленок.

Однако этот метод имеет ряд ограничений, к которым относятся: 1) необходимость применять образцы только из металлов и сплавов в виде игл; 2) необходимость использовать охлаждение до гелиевых температур; 3) разрушение поверхности многих металлов электрическим полем; 4) невозможна прямая идентификация химической природы наблюдаемых атомов.

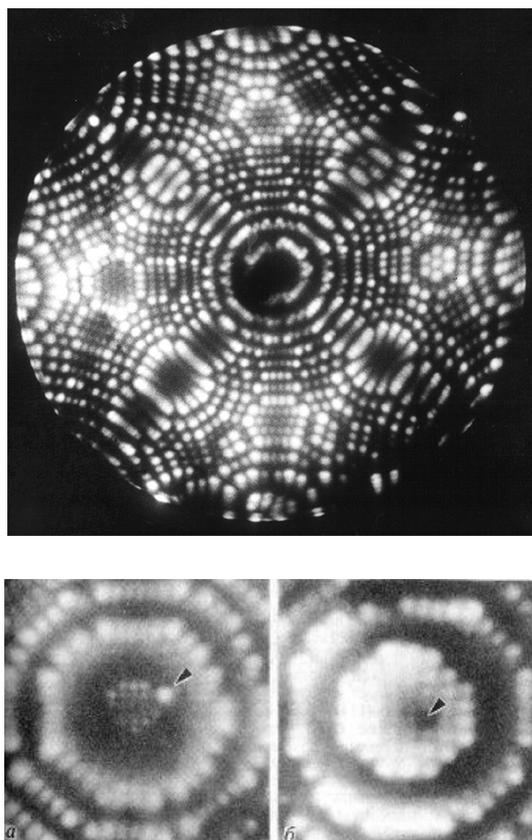


Рис. 2.15. Изображения в ионном микроскопе

3. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

3.1. Уравнение Шредингера для кристалла

Твердое тело состоит из атомов, т. е. из ядер атомов и электронов. Для определения стационарных состояний и энергетического спектра совокупности большого числа атомных ядер и электронов в кристалле нужно решить уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (3.1)$$

где \hat{H} – гамильтониан кристалла; Ψ – его волновая функция; E – энергия кристалла.

Волновая функция кристалла зависит от координат всех электронов r и всех атомных ядер R_a : $\Psi = \Psi(r_1, r_1, \dots, r_n, R_1, R_1, R_2, R_N)$.

Оператор Гамильтона включает в себя: 1) оператор кинетической энергии электронов $\sum_i (-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i)$, где \hbar – постоянная Планка h , деленная на 2π ; m_e – масса электрона; Δ_i – оператор Лапласа для i -го электрона; 2) оператор кинетической энергии ядер $\sum_\alpha (-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha)$, где M_α – масса ядра; 3) потенциальную энергию парного взаимодействия электронов $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}}$; 4) потенциальную энергию парного взаимодействия ядер $V_0(R_1, R_2, \dots, R_N)$; 5) потенциальную энергию взаимодействия электронов с ядрами $U(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_N)$.

С учетом этих составляющих гамильтониана уравнение Шредингера принимает вид:

$$\left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right) + \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + V_0(R_1, R_2, \dots, R_N) + U(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) \right\} \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3.2)$$

Число независимых переменных в (3.2) определяется полным числом частиц в кристалле, которые в 1 см^3 вещества составляют около 10^{23} . Такая задача не может быть решена в общем виде, возможно лишь ее поэтапное приближенное решение.

3.1.1. Адиабатическое приближение и валентная аппроксимация

Так как масса ядра намного больше массы электрона, то есть $M_a \gg m_e$, то скорости движения электронов превосходят скорости ядер приблизительно на два порядка. Можно считать, что движение электронов независимо от движения ядер, а значит, движение электронов и ядер **происходит без обмена между ними энергией**. Это позволяет приближенно рассматривать движение электронов в потенциальном поле фиксированных ядер. В этом случае волновая функция и энергия электронов будут некоторыми функциями, адиабатически меняющимися с изменением расположения ядер, координаты которых будут входить в эти функции как параметры. Такое приближенное рассмотрение называют адиабатическим, или приближением Борна - Оппенгеймера.

Предположим, что ядра покоятся. Тогда координаты ядер $R_1 \dots, R_N$ уже не переменные, а параметры $R_{10} \dots, R_{N0}$, представляющие собой координаты узлов решетки. При этом кинетическая энергия ядер обращается в нуль, а энергия их взаимодействия V_0 принимает постоянное значение.

Выбором начала отсчета энергии ее можно обратить в нуль. С учетом этого уравнение (3.2) упрощается и теперь описывает движение электронов в поле покоящихся ядер. Для этого случая энергия электронов E_e и их волновая функция Ψ

уже параметрически зависят от расположения ядер $R_{\alpha 0}$. В результате уравнение Шредингера для электронов, движущихся в поле покоящихся ядер, запишется в виде

$$\left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{r_{ij}} + U(r_1, \dots, r_n, R_{10}, \dots, R_{N_0}) \right\} \Psi_e = E_e \Psi. \quad (3.3)$$

Для дальнейшего сокращения числа переменных в уравнении (3.3) используется *валентная аппроксимация*. Принимается, что все электроны атома, кроме валентных, вместе с ядром образуют неподвижный атомный остаток (ион). При этом (3.3) записывается только для валентных электронов, движущихся в потенциальном поле фиксированных ионов. Несмотря на упрощения, уравнение (3.3) не может быть решено в общем виде.

3.1.2. Одноэлектронное приближение

Одним из наиболее распространенных методов решения многоэлектронной задачи для кристалла является метод Хартри - Фока, позволяющий многоэлектронную задачу свести к одноэлектронной. Его идея заключается в том, что *энергия парного взаимодействия электронов заменяется взаимодействием каждого электрона с усредненным полем всех остальных электронов*. Пусть потенциальная энергия i -го электрона в том поле будет Ω_i . Она зависит от движения не только всех остальных электронов, но и от движения данного электрона, так как его движение оказывает влияние на движение остальных электронов. Поскольку поле определяет не только движение данного электрона, но и само зависит от его движения, то это поле получило название самосогласованного.

Введение самосогласованного поля позволяет в уравнении (3.3) двойную сумму $\frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{r_{i,j}}$ заменить суммой $\sum_i \Omega_i(r_i)$, каждый член которой зависит от координат одного электрона, т. е.

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_i \Omega_i(r_i), \quad (3.4)$$

где $\Omega_i(r_i)$ – потенциальная энергия i -го электрона в поле всех остальных электронов.

Аналогично потенциальную энергию взаимодействия электронов с ядрами можно также представить в виде суммы

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \sum_i U_i(\mathbf{r}_i), \quad (3.5)$$

где $U_i(\mathbf{r}_i)$ – потенциальная энергия i -го электрона в поле всех ядер.

С учетом (3.4) и (3.5) уравнение (3.3) преобразуется к виду

$$\left\{ \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + \Omega_i(\mathbf{r}_i) + U_i(\mathbf{r}_i) \right] \right\} \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (3.6)$$

Это уравнение можно записать как

$$\hat{H} \Psi_e = \left(\sum_i \hat{H}_i \right) \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (3.7)$$

где \hat{H} – гамильтониан i -го электрона, равный:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i). \quad (3.8)$$

Из соотношения (3.7) следует, что гамильтониан кристалла представляет собой сумму гамильтонианов (3.8), каж-

дый из которых зависит от координат одной частицы. Для этого случая волновая функция системы частиц может быть представлена как произведение волновых функций, описывающих состояние отдельных частиц системы:

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots = \prod \psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (3.9)$$

Это означает, что электроны ведут себя независимо друг от друга, а полная энергия системы частиц равна сумме энергии отдельных электронов:

$$E_e = E_1 + E_2 + \dots = \sum_i E_i. \quad (3.10)$$

Введение самосогласованного поля позволяет рассматривать электроны в кристалле как невзаимодействующие частицы. Это и является основанием для представления электронов проводимости в виде идеального газа.

Таким образом, *введение самосогласованного поля позволяет задачу многих частиц свести к задаче для одного электрона:*

$$\hat{H}_i \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \quad (3.11)$$

где \hat{H}_i , $\Psi(\mathbf{r})$, E – соответственно гамильтониан, волновая функция и энергия электрона в кристалле.

3.1.3. Приближения слабо и сильно связанных электронов

Если ввести обозначение для потенциальной энергии электрона в кристалле через функцию $V(\mathbf{r})$, то уравнение Шредингера для электрона кристалла запишется в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}). \quad (3.12)$$

Принимается, что член $V(\mathbf{r})$ в уравнении (3.12) есть полный потенциал кристалла, обладающий трехмерной периодичностью решетки.

Стационарная волновая функция электрона в периодическом поле кристалла зависит от волнового вектора \mathbf{k} и имеет вид:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.13)$$

где $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ – плоская волна, бегущая в направлении вектора \mathbf{k} ; $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – некая функция координат, зависящая от волнового вектора \mathbf{k} и имеющая периодичность решетки. Выражение (3.13) для $\Psi(\mathbf{r})$ носит название *волны (или функции) Блоха*. Следовательно, волновая функция электрона в периодическом поле кристалла представляет собой плоскую модулированную по амплитуде с периодичностью решетки кристалла волну, бегущую в направлении волнового вектора.

Если функцию Блоха (3.13) подставить в (3.11), то будем иметь:

$$\hat{H}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (3.14)$$

Из (3.14) следует, что энергия электрона в кристалле должна зависеть от волнового вектора \mathbf{k} , т. е. $E = E(\mathbf{k})$.

Следовательно, решением уравнения Шредингера для электрона в периодическом поле кристалла является бегущая плоская волна, модулированная с периодичностью решетки, а закон дисперсии для энергии электрона в кристалле зависит от волнового вектора \mathbf{k} .

Если считать, что кинетическая энергия электронов значительно больше пространственных изменений его потенциальной энергии, то периодический потенциал $V(\mathbf{r})$ можно рассматривать как малое возмущение свободного движения электронов. Такой подход, получивший название *приближения почти свободных электронов*, дает удовлетворительные результаты при решении некоторых задач для металлов.

Анализ свойств полупроводников более нагляден в *приближении сильно связанных электронов*, в котором считают, что состояние электрона в кристалле мало отличается от его состояния в изолированном атоме. Но такой подход применим только для электронов, находящихся на глубоких энергетических уровнях атомов, т.е. он применим для электронов, которые слабо взаимодействуют с атомами других узлов решетки. Поэтому приближения ни слабо, ни сильно связанных электронов не позволяют количественно описать состояние валентных электронов в кристалле, но они хорошо иллюстрируют общие закономерности движения электрона в периодическом поле кристалла.

3.1.4. Энергетический спектр электронов в кристалле

Для нахождения собственных значений энергии E электрона в кристалле при решении уравнения Шредингера будем считать, что энергетический спектр изолированного атома известен. Учитывая обменный интеграл $A(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})$, зависящий от степени перекрытия волновых функций атомов и энергии возмущения, а также интеграл $S(\mathbf{R}_g - \mathbf{R}_{g'})$, зависящий только от перекрытия атомных волновых функций, можно найти собственные значения энергии электронов в кристалле:

$$E = E_a + \frac{\sum_{g'} A(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{q}}}{\sum_{g'} S(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{q}}} . \quad (3.15)$$

где E_a – энергия электрона на некотором уровне в изолированном атоме.

Из (3.15) следует, что энергия электрона в кристалле складывается из его энергии E_a и добавочного члена,

представляющего собой периодическую функцию волнового вектора \mathbf{k} . Теперь вместо одного атомного уровня для электронов в кристалле имеем энергетическую зону, границы которой определяются минимальным и максимальным значениями второго члена в (3.15).

Рассмотрим более подробно добавочный член в (3.15). Для упрощения будем считать, что атомные волновые функции очень быстро спадают и поэтому можно пренебречь их перекрытием даже для соседних атомов. Такое допущение является обоснованным в приближении сильно связанных электронов.

В простой кубической решетке с периодом a каждый атом окружен шестью ближайшими атомами. Если оси x , y , z направить по ребрам куба, то около узла с $q = 0$ соседние узлы будут расположены на расстоянии $q = +a$ и $q = -a$. Поэтому выражение для энергии электрона в периодическом поле простой кубической решетки примет вид:

$$E = E_a + C + 2A(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (3.16)$$

Из анализа данного выражения можно сделать ряд выводов относительно энергетического спектра электронов в кристаллах.

1. Уровень E_a изолированного атома при образовании кристаллической решетки в результате взаимодействия атомов смещается на величину C . Направление смещения зависит от знака C .

2. Атомный уровень в кристаллической решетке расщепляется в полосу или зону, внутри которой энергия электрона периодически зависит от компонент волнового вектора \mathbf{k} .

3. Экстремальные значения выражения (3.16), имеющие место при $\cos k_i a = \pm 1$ ($i = x, y, z$), будут:

$$E_{max} = E_a + C + 6A,$$

$$E_{min} = E_a + C - 6A.$$

Следовательно, для простой кубической решетки ширина энергетической зоны равна

$$E_{max} - E_{min} = 12A, \quad (3.17)$$

т.е. зависит от величины обменного интеграла.

4. Каждый энергетический уровень изолированного атома в кристалле расщепляется в зону. Поскольку величина обменного интеграла определяется перекрытием электронных облаков соседних атомов, то, чем сильнее перекрываются волновые функции электронов соседних атомов, тем больше A и, следовательно, тем больше ширина энергетической зоны. В силу этого для более высоких атомных уровней из-за большего перекрытия волновых функций электронов образуется более широкая энергетическая зона (рис. 3.1).

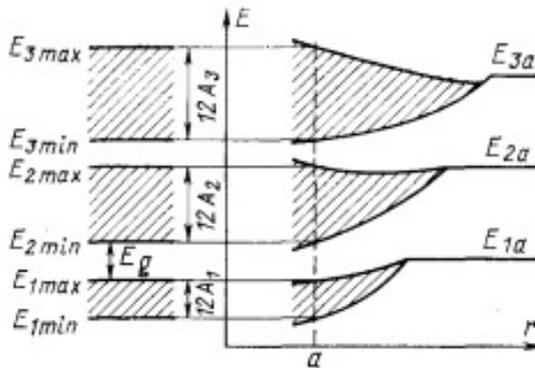


Рис. 3.1. Образование зон энергии из энергетических уровней при сближении атомов: a – постоянная решетки кристалла

5. Энергетические зоны в общем случае разделены запрещенными интервалами энергии E_g , называемыми *запрещенными зонами* (рис. 3.1).

6. С ростом энергии ширина энергетических зон увеличивается, а ширина запрещенных зон уменьшается (рис. 3.1).

7. Уровень E_a в изолированном атоме может быть вырожденным. В кристаллической решетке вырождение может быть частично или полностью снято. При этом атомный уровень расщепляется на несколько зон, число которых соответствует степени его вырождения. Например, для p -состояния фактор вырождения $g = 3$, так как $g = 2l + 1$, где l – азимутальное квантовое число, которое для p -состояния равно 1. Следовательно, из атомного p -состояния в кристалле возможно образование трех зон.

8. Энергия электрона в кристалле зависит от компонент волнового вектора \mathbf{k} . Она является четной функцией волнового вектора \mathbf{k} , т.е. $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$.

9. При воздействии на кристалл температуры и давления, приводящих к изменению расстояния между атомами, будут изменяться области перекрытия волновых функций электронов и, следовательно, значение обменного интеграла. Это вызовет изменение ширины энергетических зон. В результате изменится и ширина запрещенной зоны между этими зонами.

10. Метод сильной связи неприменим к внешним валентным электронам атомов кристаллов, так как из-за большого перекрытия волновых функций электронов соседних атомов ширина энергетической зоны валентных электронов примерно равна расстоянию между уровнями энергии в изолированном атоме или превосходит их.

3.2. Элементарная теория электропроводности

В отсутствие внешнего электрического поля свободный электрон, совершая тепловое движение в кристалле, сталкивается с дефектами кристаллической решетки, в результате чего изменяется направление его движения. В силу этого тепловое движение свободного носителя заряда является беспорядочным.

Расстояние, проходимое свободным носителем заряда между двумя столкновениями, называют *длиной свободного пробега*, а усредненное значение всех отрезков пути, пройденного носителем, есть *средняя длина свободного пробега*. Время между двумя соударениями и его усредненное значение называют *временем свободного пробега и средним временем свободного пробега*.

Средняя длина свободного пробега l и среднее время свободного пробега τ связаны соотношением

$$l = v_0 \tau \quad (3.18)$$

где v_0 – средняя скорость теплового движения свободного носителя заряда.

В полупроводниках при комнатной температуре скорость теплового движения электронов порядка 10^7 см/с, а ее средняя величина, равна нулю. Поэтому в отсутствие внешнего электрического поля суммарный заряд, переносимый в любом направлении, равен нулю.

Оценим величину плотности тока для донорного полупроводника, электроны проводимости которого будем рассматривать как идеальные частицы, не имеющие собственного объема и не взаимодействующие друг с другом. Так как по классической теории радиус электрона $r_0 \sim 10^{-13}$ см, то при концентрации их $n \sim 10^{22}$ см⁻³ объем электронов составляет $\sim 10^{-17}$ объема вещества и первое предположение вполне оправдано.

Предположим, что концентрация электронов проводимости n , а скорость их дрейфового движения v . Плотность тока

$$J = - e n v. \quad (3.19)$$

Определим скорость дрейфа электронов. Пусть dt/τ есть вероятность того, что электрон за время dt испытает столкновение (рассеяние). Кроме того, будем считать, что вероятность столкновения в единицу времени $1/\tau$ не зависит от времени, то есть $\tau = \text{const}$.

Количество столкновений для n частиц за время dt будет равно $n dt / \tau$. За время dt концентрация носителей заряда, движущихся в данном направлении, уменьшится в результате рассеяния на величину

$$- dn = n \frac{dt}{\tau}. \quad (3.20)$$

Решив уравнение (3.20) относительно n , получаем количество электронов, не испытавших к моменту времени t соударения:

$$n(t) = n_0 e^{-t/\tau}, \quad (3.21)$$

где $n = n_0$ при $t = 0$.

Внешнее электрическое поле напряженности E сообщит электрону с массой m ускорение

$$a = \frac{eE}{m}. \quad (3.22)$$

За время свободного пробега t электрон приобретает дрейфовую скорость

$$v_t = at = \frac{et}{m} E \quad (3.23)$$

и пройдет путь

$$x = \frac{eE}{2m} t^2 \quad (3.24)$$

Расстояние, которое пройдут все электроны по направлению x , совпадающему с направлением внешнего электрического поля,

$$X = \frac{en_0\tau^2 E}{2m} \int_0^\infty \left(\frac{t}{\tau}\right)^2 e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} = \frac{en_0\tau^2 E}{m} . \quad (3.25)$$

Если n_0 электронов имеют среднее время свободного пробега \bar{t} , то

$$T = n_0 \bar{t} . \quad (3.26)$$

Есть определенная вероятность того, что среди электронов имеются такие, которые обладают одним и тем же временем свободного пробега l . Это электроны, испытавшие соударения в момент времени от t до $t+dt$. Количество таких электронов согласно (3.20) составит $n dt/\tau$, время их движения будет $tn dt/\tau$. Тогда, интегрируя это выражение по всем временам свободного пробега, которые вследствие случайного характера столкновений могут принимать значения от 0 до ∞ , определяем время движения электронов

$$T = \int_0^\infty \frac{tn}{\tau} dt . \quad (3.27)$$

Воспользовавшись выражениями (3.26), (3.27) и (3.21), получаем:

$$\bar{t} = \frac{1}{n_0} \int_0^\infty \frac{tn}{\tau} dt = \frac{1}{n_0} \int_0^\infty n_0 \frac{t}{\tau} e^{-t/\tau} \frac{dt}{\tau} = \tau . \quad (3.28)$$

Среднее время свободного пробега есть τ , т. е. среднее время движения электронов между двумя соударениями. Тогда, скорость дрейфа электронов

$$V = \frac{X}{T} = \frac{e\tau E}{m} \quad (3.29)$$

пропорциональна напряженности электрического поля, времени свободного пробега и обратно пропорциональна массе электрона. Параметр, связывающий дрейфовую скорость носителей заряда с напряженностью электрического поля, называют *подвижностью носителей заряда* μ .

$$v = \mu E \quad (3.30)$$

$$\mu = v/E, \quad (3.31)$$

т. е. подвижность носителей заряда численно равна скорости дрейфа в электрическом поле единичной напряженности.

С учетом (3.31) выражение (3.19) для плотности тока принимает вид:

$$J = -env = en\mu E, \quad (3.32)$$

так как вектор скорости электронов v направлен в противоположную сторону вектора E . Удельная проводимость на основе закона Ома может быть выражена при помощи (3.32) как

$$\sigma = -J/E = en\mu. \quad (3.33)$$

С учетом (3.31) удельная проводимость

$$\sigma = (e^2 n \tau) / m. \quad (3.34)$$

Если выразить τ из (3.18), то соотношение (3.34) можно записать в виде

$$\sigma = (e^2 n l) / m v_0. \quad (3.35)$$

В действительности же при определении τ надо учитывать полную скорость электрона, которая определяется тепловой скоростью v_0 и скоростью дрейфа v_d , т. е.

$$v = v_0 + v_d, \quad (3.36)$$

$$\tau = l / v. \quad (3.37)$$

Поскольку дрейфовая скорость электрона зависит от напряженности внешнего электрического поля, то его полная скорость $v = v_0 + v_d$ и, следовательно, время свободного пробега τ является функцией энергии частицы. Поэтому для нахождения дрейфовой скорости необходимо усреднять время свободного пробега с учетом функции распределения электронов по энергии.

3.3. Степень заполнения примесных уровней

Рассмотрим полупроводник, содержащий донорную примесь в концентрации N_d . Донор, удерживающий электрон, электрически нейтрален. Это соответствует, например, случаю, когда один из узлов кристаллической решетки кремния занят атомом мышьяка. При этом пятый валентный электрон атома донорной примеси не принимает участия в ковалентной связи и ему соответствует энергетический уровень, расположенный ниже дна зоны проводимости на величину E_d (рис. 3.2, а).

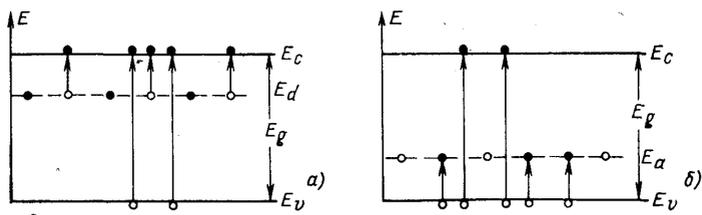


Рис. 3.2. Электронный (а) и акцепторный (б) полупроводники

Поскольку у донорной примеси имеется только один электрон, который может принимать участие в проводимости, то полное число состояний для донорной примеси должно

быть равно количеству атомов введенной примеси на единицу объема кристалла, т. е. равно N_d .

Предположим, что концентрация электронов, находящихся на уровне донорной примеси, равна n_d . Тогда концентрация ионизованных донорных атомов p_d , образовавшихся в результате тепловых переходов электронов с донорных уровней в зону проводимости и имеющих положительный заряд, составит

$$p_d = N_d - n_d. \quad (3.38)$$

Если бы на примесном донорном уровне согласно принципу Паули могли расположиться два электрона с антипараллельными спинами, то вероятность его заполнения определялась бы функцией Ферми - Дирака, в которой вместо E следовало поставить $E_d - F$ – энергию электрона на уровне примеси. Но на уровне E_d может быть только один электрон, который может быть захвачен двояким образом в зависимости от направления спина. Таким образом, нейтральное состояние донорной примеси имеет вдвое больший статистический вес по сравнению с ионизованным состоянием. Так как при отсутствии электрона на уровне донорной примеси вероятность такого состояния равна 1, то, исходя из принципа Больцмана, можно написать:

$$p_d : n_d = 1:2 e^{-(E_d - F) / kT}. \quad (3.39)$$

Используя (3.38), это равенство запишем в виде

$$\frac{N_d - n_d}{n_d} = (2e^{-(E_d - F) / kT})^{-1}, \quad (3.40)$$

тогда концентрация электронов на уровнях донорной примеси, равна:

$$n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2} e^{(E_d-F)/kT} + 1}, \quad (3.41)$$

а концентрация положительных ионов донорной примеси на основании равенств (3.39) и (3.41) будет выражаться соотношением вида

$$p_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2} e^{(F-E_d)/kT} + 1}, \quad (3.42)$$

Предэкспоненциальный множитель в (3.41) в общем случае можно записать через g^{-1} . Тогда вероятность нахождения электрона на уровне E_d будет определяться выражением

$$f_0(E_d) = \frac{1}{g^{-1} e^{(E_d-F)/kT} + 1}, \quad (3.43)$$

а функция распределения для положительных ионов донорной примеси на основании (3.42) будет:

$$f_{0p}(E_d) = \frac{1}{g e^{(F-E_d)/kT} + 1}. \quad (3.44)$$

Из (3.43) следует, что для одновалентной донорной примеси, для которой примесный уровень двукратно вырожден, фактор (степень) спинового вырождения $g=2$.

Рассмотрим акцепторный полупроводник (кремний, легированный бором). Допустим, что концентрация введенной примеси равна N_d . Энергетическая схема такого полупроводника представлена на рис. 3.2, б.

Атом бора образует с соседними атомами кремния три ковалентные связи, четвертая связь одного из четырех сосед-

них атомов кремния остается незавершенной. В эту незавершенную связь может перейти электрон от соседнего атома кремния, и для этого потребуется энергия, равная E_a . В результате образуется свободная дырка, а атом бора превращается в отрицательно заряженный ион бора. Таким образом, на энергетическом уровне акцепторной примеси находится один электрон с произвольным направлением спина (нейтральное состояние акцепторной примеси), либо имеется два электрона с антипараллельными спинами в случае, когда атом акцепторной примеси для укомплектования парной связи захватывает электрон из валентной зоны (ионизованное состояние акцепторной примеси). Следовательно, степень вырождения акцепторного уровня $g = 2$. Поэтому концентрация электронов n_a , на уровнях акцепторной примеси (или концентрация отрицательных ионов) при данной температуре будет определяться соотношением вида

$$n_a = \frac{N_a}{g e^{(E_a - F)/kT} + 1}, \quad (3.45)$$

а концентрация дырок на акцепторной примеси p_a будет равна:

$$p_a = \frac{N_a}{g^{-1} e^{(F - E_a)/kT} + 1}. \quad (3.46)$$

3.4. Концентрации электронов и дырок в зонах

Рассмотрим процесс образования свободных носителей в донорном полупроводнике (рис. 3.2, *a*.) При $T = 0$ К электроны занимают состояния с минимальным значением энергии, т.е. все донорные состояния и в валентной зоне заняты электронами, поэтому в зоне проводимости нет электронов. При

повышении температуры происходит отрыв электронов от донорной примеси и разрыв ковалентных связей основного вещества, вследствие чего появляются свободные электроны и дырки.

Свободные носители заряда, возникающие в результате теплового возбуждения и находящиеся с решеткой в термодинамическом равновесии, называют равновесными или тепловыми, а процесс их образования носит название тепловой генерации (или ионизации).

Следовательно, имеет место переход электронов в зону проводимости с донорных уровней и из валентной зоны, где образуются равновесные дырки. Эти переходы на рис. 3.2, а показаны стрелками. Обратный процесс перехода электрона из зоны проводимости на уровень донорной примеси или в валентную зону называют рекомбинацией.

В случае акцепторного полупроводника равновесные электроны и дырки появляются в результате теплового перехода электронов из валентной зоны на уровень акцепторной примеси и в зону проводимости (рис. 3.2, б).

Определим при термодинамическом равновесии для примесного полупроводника концентрацию электронов в зоне проводимости n_0 и дырок в валентной зоне p_0 . Решение проведем для полупроводника, имеющего в обеих зонах сферические поверхности равной энергии. Равновесную концентрацию электронов можно найти, если в формулу

$$n = \int_{E_1}^{E_2} f(E, T) N(E) dE \quad (3.47)$$

подставить плотность квантовых состояний для случая изоэнергетических поверхностей и воспользоваться функцией распределения Ферми - Дирака

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-F)/kT} + 1}, \quad (3.48)$$

Интегрирование нужно провести от дна зоны проводимости E_d до ее потолка. Если учесть резкую зависимость функции $f_0(E)$ от энергии, то верхний предел интегрирования можно положить равным ∞ . В результате будем иметь:

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} f_0(E) N(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} \frac{4\pi(2m_n^*/h^2)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}}{e^{(E-F)/kT} + 1} dE. \quad (3.49)$$

Введем безразмерные величины

$$(E - E_c) / kT = \varepsilon; (F - E_c) / kT = \eta. \quad (3.50)$$

Величину η называют приведенным уровнем Ферми. При этом (3.49) преобразуется к виду

$$n_0 = 4\pi \left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon-\eta} + 1} = N_c F_{1/2}(\eta). \quad (3.51)$$

$$\text{Здесь } N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (3.52)$$

– эффективная плотность состояний в зоне проводимости.

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\varepsilon-\eta} + 1} \quad (3.53)$$

– интеграл Ферми-Дирака с индексом 1/2. Он представлен на рис. 3.3.

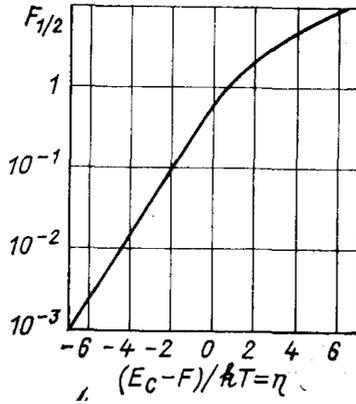


Рис. 3.3. Зависимость интеграла Ферми-Дирака от приведенного уровня Ферми

Эффективная плотность состояний N_c зависит от температуры. Если в (3.52) подставить численные значения универсальных констант, то получим:

$$\begin{aligned}
 N_c &= 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} = 4,82 \cdot 10^{15} (m_n^*/m_0)^{3/2} \cdot T^{3/2} = \\
 &= 2,5 \cdot 10^{19} (m_n^*/m_0)^{3/2} \cdot (T/300)^{3/2}.
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

Определим концентрацию дырок в валентной зоне. В соответствии с (3.48) получаем:

$$p_0 = \int_{E_{v \min}}^{E_v} f_{0p}(E) N(E) dE = 4\pi \left(\frac{2m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{E_v} \frac{(E_v - E)^{1/2} dE}{e^{(F - E)/kT} + 1}. \tag{3.55}$$

В этом равенстве нижний предел интегрирования $E_{a \min}$ заменили на $-\infty$, учитывая резкую зависимость f_{0p} от энергии. Обозначим:

$$\frac{E_v - E}{kT} = \varepsilon_p; \quad \frac{E_c - E_v}{kT} = \frac{E_g}{kT} = \varepsilon_i; \quad \frac{F - E}{kT} = \eta + \varepsilon_i + \varepsilon_p. \quad (3.56)$$

Здесь $E_c - E_v = E_g$ – ширина запрещенной зоны. Теперь выражение для концентрации дырок принимает вид:

$$p_0 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_p^{1/2} d\varepsilon_p}{e^{\varepsilon_p + \eta + \varepsilon_i} + 1} = N_v F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i), \quad (3.57)$$

где
$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.58)$$

– эффективная плотность состояний в валентной зоне;

$$F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_p^{1/2} d\varepsilon_p}{e^{\varepsilon_p + \eta + \varepsilon_i} + 1} \quad (3.59)$$

– интеграл Ферми - Дирака для валентной зоны.

Если положить $m_n^* = m_p^* = m_0$, то $N_c = N_v = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$. Это составляет приблизительно 1/2000 числа атомов в 1 см^3 .

Если ввести обозначение $(E_c - E_d) / kT = \varepsilon_d$, то на основании (3.43) концентрация электронов на уровне донорной примеси будет равна:

$$n_d = f_0(E) N_d = \frac{N_d}{g^{-1} e^{-\varepsilon_d - \eta} + 1}, \quad (3.60)$$

а количество ионов донорной примеси согласно (3.44) составит:

$$p_d = f_{0p}(E_d) N_d = \frac{N_d}{g^{-1} e^{-\varepsilon_d + \eta} + 1}. \quad (3.61)$$

Определим концентрации дырок p_a и электронов n_a на акцепторной примеси. Если обозначить $(E_c - E_a) / kT = \varepsilon_a$, то на основании (3.45) и (3.46) имеем:

$$p_a = \frac{N_a}{g^{-1} e^{\varepsilon_a + \eta} + 1}, \quad (3.62)$$

$$n_a = \frac{N_a}{g e^{-\varepsilon_a - \eta} + 1}. \quad (3.63)$$

3.5. Примесный полупроводник

Для определения равновесных концентраций электронов n_0 и дырок p_0 в зонах приближенно вычислим интегралы Ферми - Дирака (3.53) и (3.59) которые в зависимости от приведенного уровня Ферми можно выразить следующим образом.

$$1. \text{ При } -\infty < \eta < -1 \quad F_{1/2}(\eta) \approx e^\eta, \quad (3.64)$$

$$\text{а при } -\infty < (-\eta - \varepsilon_i) < -1 \quad F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i) \approx e^{-\eta - \varepsilon_i}. \quad (3.65)$$

Такие приближения соответствуют статистике Больцмана, а полупроводник является невырожденным. В этом приближении равновесные концентрации электронов и дырок соответственно равны:

$$n_0 = N_c e^\eta \quad (3.66)$$

$$\text{и } p_0 = N_c e^{-\eta - \varepsilon_i}. \quad (3.67)$$

На рис. 3.4 классическое приближение изображено кривой 1.

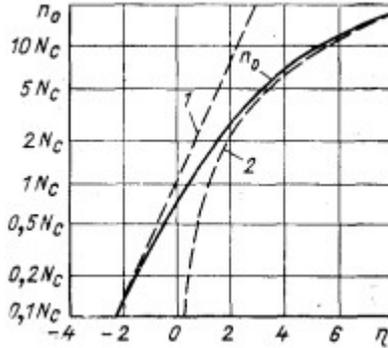


Рис. 3.4. Зависимость концентрации электронов проводимости от положения приведенного уровня Ферми

2. При $5 < \eta < \infty$

$$F_{1/2}(\eta) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \eta^{3/2}, \quad (3.68)$$

а при $5 < (-\eta - \varepsilon_i) < \infty$

$$F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (-\eta - \varepsilon_i)^{3/2}. \quad (3.69)$$

Эти приближения справедливы для случая сильного вырождения донорного и акцепторного полупроводников, соответственно. На рис. 3.4 приближение сильного вырождения донорного полупроводника дано кривой 2.

3. При $-1 < \eta < 5$ для зоны проводимости можно приближенно записать

$$F_{1/2}(\eta) \approx 1 / (0,17 + e^\eta), \quad (3.70)$$

при $-1 < (-\eta - \varepsilon_i) < 5$ для валентной зоны

$$F_{1/2}(-\eta - \varepsilon_i) \approx \frac{1}{0,27 + e^{-\eta - \varepsilon_i}}. \quad (3.71)$$

При этих условиях свойства полупроводника являются переходными от невырожденного вырожденному.

Кривая n_0 (рис. 3.4) соответствует истинному значению концентрации равновесных электронов проводимости, подсчитанному согласно (3.51).

Рассмотрим более подробно крайние случаи.

Невырожденный примесный полупроводник. Согласно рис. 3.4 можно считать, что донорный полупроводник невырожден, если

$$\eta = (F - E_c) / kT < -1 \text{ или } F < (E_c - kT). \quad (3.72)$$

Это означает, что в невырожденном донорном полупроводнике уровень Ферми лежит в запрещенной зоне ниже дна зоны проводимости по крайней мере на kT . В этом случае для электронов, находящихся в зоне проводимости и обладающих энергией $E > E_c$ в функции распределения Ферми - Дирака экспоненциальный член будет намного больше единицы, а поэтому его можно пренебречь, т. е.

$$f_0 = \frac{1}{e^{(E-E_c)/kT} + 1} \approx e^{-(E-F)/kT}. \quad (3.73)$$

Из соотношения (3.73) следует, что в невырожденном донорном полупроводнике носители заряда подчиняются статистике Больцмана. В соответствии с этим интеграл Ферми-Дирака запишется в виде

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{e^{-\eta} + 1}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{\eta} \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = e^{\eta} = e^{-(E_c-F)/kT}. \quad (3.74)$$

Равновесные концентрации электронов n_0 и дырок p_0 для невырожденного полупроводника соответственно равны:

$$n_0 = N_c F_{1/2}(\eta) = N_c e^\eta = N_c e^{-(E_c - E_f)/k} \quad (3.75)$$

$$p_0 = N_v F_{1/2}(-\eta - \epsilon_i) = N_v e^{-\eta - \epsilon_i} = N_v e^{E_f - E_v/k} \quad (3.76)$$

Анализ этих соотношений показывает, что для невырожденного распределения носителей заряда значение интеграла Ферми совпадает с выражением вероятности заполнения уровня энергии E_c . Следовательно, как вытекает из (3.75) и (3.76), в невырожденном примесном полупроводнике концентрация электронов в зоне проводимости такая, какая была бы на N_c уровнях с энергией E_c , а количество свободных дырок такое же, как если бы вместо валентной зоны было N_v уровней и все с энергией E_v .

Акцепторный полупроводник невырожден при $(-\eta - \epsilon_i) < -1$, или $F > (E_v + kT)$. Следовательно, дырочный полупроводник невырожден, если уровень Ферми лежит в запрещенной зоне выше потолка валентной зоны не менее чем на kT , вследствие чего равновесные концентрации электронов и дырок подчиняются статистике Больцмана и определяются равенствами (3.75) и (3.76).

В собственном полупроводнике свободные носители заряда возникают в результате разрыва ковалентных связей, поэтому концентрации свободных электронов и дырок равны: $n_0 = p_0 = n_i$. Величина n_i называется собственной концентрацией носителей заряда. Если для собственного полупроводника обозначить приведенный уровень Ферми через η_i то на основании (3.75) и (3.76) следует:

$$n_i = N_c e^{\eta_i} = N_v e^{-\eta_i - \epsilon_i} \quad (3.77)$$

Выразим теперь равновесные концентрации электронов n_0 (3.75) и дырок p_0 (3.76) для невырожденного примесного полупроводника через n_i . Тогда

$$\left. \begin{aligned} n_0 &= N_c e^{\eta} = n_i e^{\eta - \eta_i}; \\ p_0 &= N_v e^{-\eta - \varepsilon_i} = n_i e^{\eta_i - \eta} \end{aligned} \right\}. \quad (3.78)$$

Отсюда следует:

$$n_0 p_0 = n_i^2. \quad (3.79)$$

Таким образом, в невырожденном примесном полупроводнике произведение концентраций свободных электронов и дырок при термодинамическом равновесии есть *const*, равная квадрату концентрации носителей заряда в собственном полупроводнике при данной температуре.

Зонная диаграмма, плотность состояний $N(E)$, распределение Ферми - Дирака $f_0(E)$ и концентрация носителей заряда в собственном, электронном и дырочном полупроводниках при термодинамическом равновесии показаны на рис. 3.5.

Если носители заряда появляются в результате теплового возбуждения, то вероятность такого процесса пропорциональна $e^{-w/kT}$. Величину w называют энергией активации. Поэтому концентрацию электронов n_0 можно выразить и через энергию активации. Она будет равна:

$$n_0 = C e^{-w/kT}, \quad (3.80)$$

где C – постоянная величина.

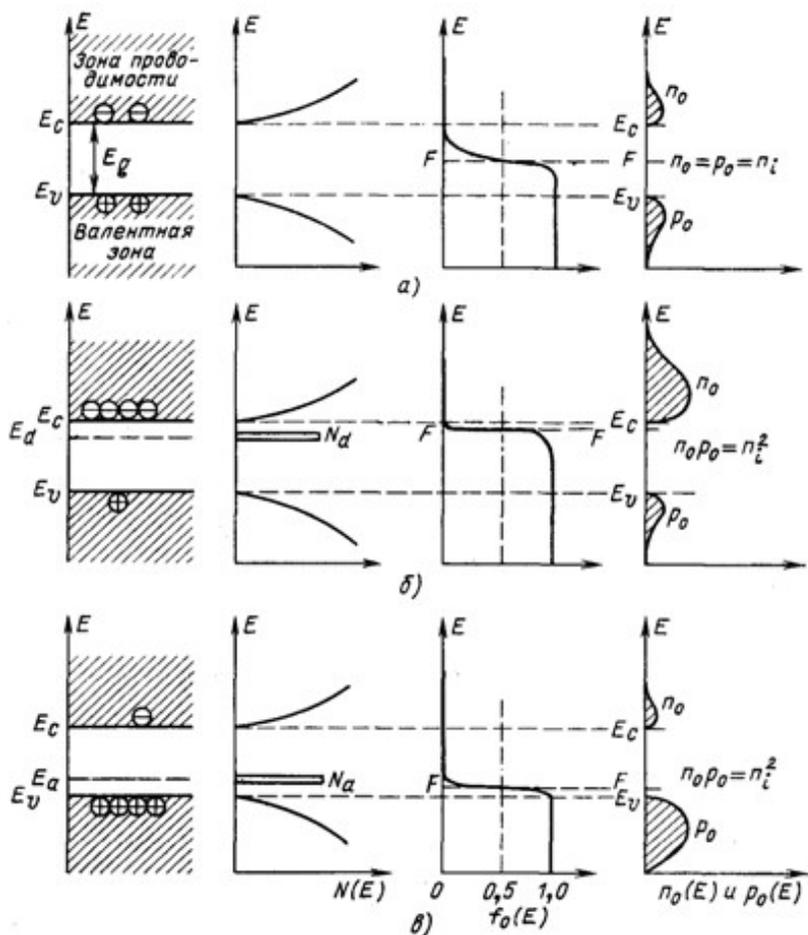


Рис. 3.5. Зонная диаграмма, плотность состояний, распределение Ферми - Дирака и концентрация носителей заряда в собственном (а), донорном (б) и акцепторном (в) полупроводниках при термодинамическом равновесии

Соотношение (3.75) может быть записано как

$$n_0 T^{-3/2} = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_c - E)/kT} = C e^{-(E_c - E)/kT}.$$

Из сравнения этой формулы с (3.80) следует, что

$$w = -k \frac{d}{d(T)^{-1}} \ln(n_0 T^{-3/2}) = E_c - F + T \frac{dF}{dT}, \quad (3.81)$$

т. е. энергия активации зависит от положения уровня Ферми.

4. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В твердом теле атомы непрерывно совершают колебания около их среднего положения равновесия. При небольших амплитудах такие колебания можно считать гармоническими. Так как атомы в твердом теле сильно связаны друг с другом, то возбуждение колебаний одного из атомов передается ближайшим атомам, которые в свою очередь передают это возбуждение своим соседям и т. д. Этот процесс подобен процессу распространения звуковых волн в твердом теле. Все возможные колебания связанных между собой атомов можно представить как совокупность взаимодействующих упругих волн различной длины, распространяющихся по всему объему кристалла. Так как твердое тело ограничено по размерам, то при данной температуре устанавливается стационарное состояние колебаний, представляющее собой суперпозицию стоячих волн (поверхность твердого тела для звуковых волн является узловой).

Очевидно, что изучение динамики произвольной кристаллической решетки является весьма трудной задачей и лишено наглядности. Поэтому мы упростим задачу и рассмотрим сначала малые колебания одноатомной и двухатомной линейной цепочки.

Если смещения малы и справедливо так называемое гармоническое приближение, то собственными независимыми колебаниями являются *нормальные колебания* (моды), каждое из которых вовлекает в движение все атомы кристалла. Нормальное колебание имеет вид плоской волны и характеризуется волновым вектором σ , определяющим направление распространения фронта волны и ее длину $\lambda=2\pi/\sigma$, и вектором поляризации, указывающим направление смещения атомов в волне. В процессе нормального колебания все атомы кристалла колеблются около своих положений равновесия по гармониче-

скому закону с одной и той же частотой ω . Рассмотрим подробнее характер колебаний атомов в одноатомной и двухатомной цепочке.

4.1. Колебания одноатомной линейной цепочки

В качестве одномерной модели считаем, что твердое тело состоит из линейной цепочки N одинаковых атомов, расположенных на расстоянии a друг от друга, масса атома - m . В положении равновесия рассмотрим три соседних атома под номерами $n, n+1, n-1$.

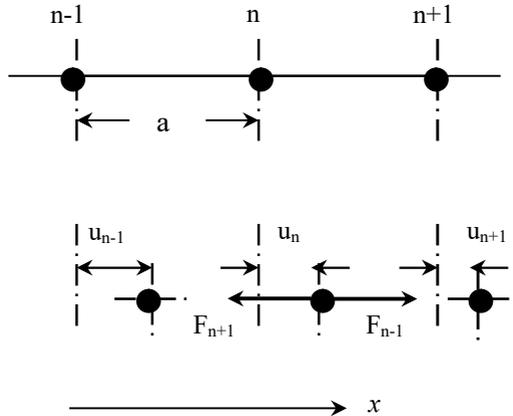


Рис. 4.1. Смещение частиц в одноатомной цепочке

Вдоль этой цепочки атомов будем рассматривать распространение упругой волны, длина которой сравнима с a или больше, чем a . Допустим, что пронумерованные частицы $n, n+1, n-1$ получили смещения u_n, u_{n+1} и u_{n-1} соответственно. Причем $u_{n-1} > u_n > u_{n+1}$. В силу этого расстояния между части-

цами уменьшились, т.е. они приблизились друг к другу. Если смещения атомов из положения равновесия малы по сравнению с расстоянием a , то силы межатомного взаимодействия можно считать *квазиупругими* (согласно закону Гука они пропорциональны смещениям). Атомы в цепочке как бы связаны упругими пружинками, которые стремятся вернуть их в исходное состояние. На атом n действуют две силы противоположного направления. Атом $(n+1)$ действует на частицу n с силой F_{n+1} , а атом $(n-1)$ с силой F_{n-1} .

Найдем уравнение движения n -го атома. Будем считать, что имеют место только короткодействующие силы, т.е. атом n взаимодействует только с ближайшими соседними $(n-1)$ и $(n+1)$ атомами, воздействие на него других атомов пренебрежимо мало. Таким образом, на атом n действуют две квазиупругие силы F_{n+1} и F_{n-1} , которые согласно общей формуле $F = -ku$ записываются в следующем виде, т.е. F_{n-1} и F_{n+1} берутся со знаком (-):

$$\begin{aligned} F_{n+1} &= -k(u_{n+1} - u_n); \\ F_{n-1} &= -k(u_n - u_{n-1}), \end{aligned} \quad (4.1)$$

где k – коэффициент упругой связи.

Результирующая сила, действующая на атом n :

$$\begin{aligned} F_n &= F_{n-1} - F_{n+1} = -k(u_n - u_{n-1}) + k(u_{n+1} - u_n) = \\ &= k(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Уравнение движения атома n под действием этой силы запишется следующим образом

$$m\ddot{u}_n = k(u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n). \quad (4.3)$$

Решение последнего уравнения ищем в виде бегущей волны:

$$u_n = Ae^{i(\omega t \pm \sigma na)}, \quad (4.4)$$

где $\sigma = 2\pi/\lambda$ – волновой вектор, ω – круговая частота, n – текущий индекс, na – переменная величина x , т.е. $x = na$. Для первой частицы $n = 1$, тогда $x = a$, для второй частицы $x = 2a$, и т.д. Здесь A – амплитуда волны, она определяет смещение атома с $n = 0$ в момент времени $t = 0$.

Найдем первую и вторую производные по времени от (4.4), получим

$$\begin{aligned} \dot{u}_n &= Ae^{i(\omega t + \sigma na)} i \omega \\ \ddot{u}_n &= -A \omega^2 e^{i(\omega t + \sigma na)} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Преобразуем правую часть (4.3)

$$\begin{aligned} u_{n-1} + u_{n+1} - 2u_n &= -2Ae^{i(\alpha x + \sigma na)} + Ae^{i[\alpha x + \sigma(n-1)a]} + Ae^{i[\alpha x + \sigma(n+1)a]} = \\ &= -2Ae^{i(\alpha x + \sigma na)} + Ae^{i(\alpha x + \sigma na)} e^{-i\alpha a} + Ae^{i(\alpha x + \sigma na)} e^{i\alpha a} = \\ &= Ae^{i(\alpha x + \sigma na)} [-2 + e^{-i\alpha a} + e^{i\alpha a}] = Ae^{i(\alpha x + \sigma na)} (e^{i\alpha a/2} - e^{-i\alpha a/2})^2 = \\ &= Ae^{i(\alpha x + \sigma na)} \left(2i \frac{e^{i\alpha a/2} - e^{-i\alpha a/2}}{2i} \right)^2 = Ae^{i(\alpha x + \sigma na)} (-4 \sin^2 \alpha a / 2). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Вспомним, что $\sin \varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i}$,

поэтому $4i^2 \left(\frac{e^{i\alpha a/2} - e^{-i\alpha a/2}}{2i} \right)^2 = -4 \sin^2 \left(\frac{\sigma a}{2} \right)$.

Таким образом, получаем для (4.3) после подстановки (4.6)

$$-m\omega^2 A e^{i(\omega t + \sigma n a)} = k A e^{i(\omega t + \sigma n a)} \left(-4 \sin^2 \frac{\sigma a}{2} \right).$$

Откуда имеем $\omega = \pm \sqrt{\frac{4k}{m} \sin^2 \left(\frac{\sigma a}{2} \right)} = \pm 2 \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{\sigma a}{2} \right).$ (4.7)

Мы получили уравнение, связывающее частоту круговых колебаний ω с волновым вектором $\sigma = 2\pi/\lambda$, т.е. с длиной волны λ , оно называется дисперсионным уравнением для волн, распространяющихся в линейной цепочке из одинаковых атомов. Согласно этому уравнению между круговой частотой $\omega = 2\pi f$ и волновым числом σ нет прямой пропорциональности.

Поскольку ω не может быть отрицательной величиной, минус в (4.7) соответствует области отрицательных значений σ . Как видно из (4.7), частота колебаний n -го атома не зависит от n , а это значит, что все атомы в цепочке колеблются с одной и той же частотой.

Уравнение (4.7) можно также записать через частоту f

$$2\pi f = \pm 2 \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{\pi a}{\lambda} \right)$$

$$f = \frac{1}{\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \sin \frac{\pi a}{\lambda}. \quad (4.8)$$

Найдем максимальную частоту колебаний частиц в рассматриваемой одномерной цепочке из уравнения (4.7): очевидно, что $\omega = \omega_{max}$, когда $\sin(\sigma a/2) = 1$, т.е. $\sigma_{max} \cdot a/2 = \pi/2$, это означает, что $\sigma_{max} = \pi/a$. Можно найти значение максимальной длины волны, распространяющейся в цепочке:

$$\sigma = \frac{2\pi}{\lambda}; \dots \sigma_{\max} = \frac{2\pi}{\lambda_{\min}} = \frac{\pi}{a}; \dots \lambda_{\min} = 2a \quad (4.9)$$

$$\omega_{\max} = \sqrt{\frac{4k}{m}}, \dots \omega = \omega_{\max} \cdot \sin\left(\frac{\sigma a}{2}\right)$$

Сравним $\omega_{\max} = 2\sqrt{k/m}$ с формулой для частоты свободного вибратора (колеблющейся точки), т.е. с $\omega = \sqrt{k/m}$. Убеждаемся, что ω_{\max} больше частоты собственных колебаний свободного вибратора в два раза.

Изобразим на рис. 4.2 дисперсионную кривую линейной одноатомной цепочки, а на ней проведем линию $\omega = \text{const} = \omega_{\max}/2 = \sqrt{k/m}$ - частота свободного вибратора.

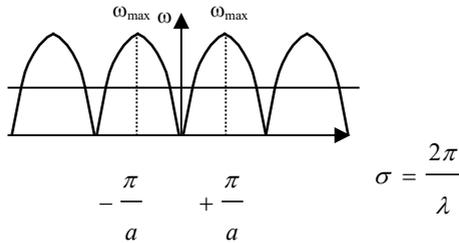


Рис. 4.2. Графическое представление дисперсионного уравнения линейной одноатомной цепочки

Пользуясь выражением (4.7), найдем минимальную и максимальную скорость волн, распространяющихся в цепочке

$$\lambda = vt = \frac{v}{f}; \dots \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi f}{v}, \dots v = \frac{\omega}{\sigma}$$

$$v = \sqrt{\frac{4k}{m}} \cdot \frac{\sin(\sigma a / 2)}{\sigma}. \quad (4.10)$$

Так как атомы имеют массу m , т.е. обладают определенной инерцией, то именно в силу инерции на высокой частоте колебания медленнее распространяются в цепочке, а это означает, что короткие волны распространяются с меньшей скоростью, чем волны длинные, т.е. v_{max} соответствует длинным волнам.

Для длинных волн величина σ минимальна, т.е. $\sigma_{min} = 2\pi/\lambda_{дл}$, поэтому $\sin(\sigma a / 2) \approx \sigma a / 2$ и тогда из (4.10) имеем

$$v_{max} = \sqrt{4k/m} \cdot \frac{\sin(\sigma a / 2)}{\sigma} = 2\sqrt{k/m} \cdot \frac{\sigma a / 2}{\sigma} = a\sqrt{k/m} = \sqrt{\frac{ka}{m/a}} \quad (4.11)$$

что совпадает с формулой для скорости в непрерывной среде, т.к. m/a – соответствует линейной плотности среды, а величина ka – модулю Юнга.

Таким образом, на длинных волнах $v_{max} = v_{непрер.среды}$.

Мы нашли $v_{max} = a\sqrt{k/m}$. Найдём теперь v_{min} , которой соответствует $\lambda_{корот.}$, а σ_{max} :

$$\sigma_{max} = \pi/a; \dots v_{min} = \sqrt{4k/m} \frac{\sin(\sigma_{max} a / 2)}{\sigma_{max}} = \sqrt{4k/m} \cdot a / \pi =$$

$$= (2a/\pi)\sqrt{k/m} = \frac{2}{\pi} v_{max}.$$

Таким образом, $v_{min} \approx 0,64 v_{max}$.

Мы показали, что в одномерной дискретной цепочке скорость v зависит от σ , т.е. от λ , значит, имеет место *дисперсия*. Кроме того, длина волны λ ограничена со стороны коротких волн ($\lambda_{min} = 2a$). Каков же порядок ω_{max} в такой цепочке?

$\omega_{max} = \sqrt{4k/m} = v_{max} \cdot \sigma_{max}$. Подставим в это выражение величину $\sigma_{max} = \pi/a \sim 10^{10} \text{ м}^{-1}$ (если принять $a = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$) и скорость упругой волны в твердом теле $v_{max} = 5 \cdot 10^3 \text{ м/сек}$. В результате получаем $\omega_{max} \sim 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, что по порядку величины соответствует частотам тепловых колебаний атомов в твердых телах.

При малых значениях σ или, что то же, при длинах волн, значительно больших расстояний между атомами в цепочке, частота ω зависит от σ линейно, как и для случая непрерывной упругой струны с линейной плотностью $\rho = m/a$:

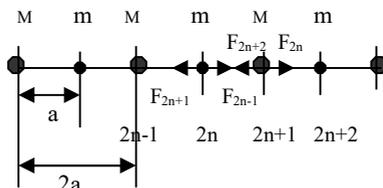
$$\omega = 2 \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{\sigma a}{2} \right) \approx 2 \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \frac{\sigma a}{2} = \left(\frac{ka^2}{m} \right)^{1/2} \sigma = \left(\frac{E_{ю}}{\rho} \right)^{1/2} \sigma = v_{зв} \sigma. \quad (4.12)$$

Здесь k – силовая постоянная, которая связана с упругой постоянной $E_{ю}$ выражением $E_{ю} = ka$.

Таким образом, *отличие дискретной цепочки от непрерывной струны заключается в отсутствии пропорциональности между частотой ω и волновым числом σ* . Это связано с дисперсией волн. Короткие волны, которым соответствует более высокая частота колебаний частиц, вследствие инерции масс частиц распространяются медленнее, чем длинные волны. Наличие дисперсии волн проявляется в отклонении кривой $\omega = \omega(\sigma)$ от линейной зависимости (см. рис. 4.1). Цепочка из одинаковых атомов ведет себя в отношении распространения акустических волн как упругая струна только лишь при длинах волн $\lambda \gg 2a$.

4.2. Колебания двухатомной линейной цепочки

Рассмотрим теперь двухатомную цепочку (рис. 4.3), состоящую из двух сортов частиц, отличающихся по массе – нечетные частицы имеют массу M , четные – m .



$2a$ – период решетки

Рис. 4.3. Смещения атомов в двухатомной линейной цепочке

Весь кристалл длины Na имеет N ячеек, в каждой ячейке 2 частицы. Как и ранее, учитывая только ближайших соседей, получим следующее уравнение для силы, действующей на атом $(2n+1)$:

$$\begin{aligned} F_{2n+1} &= F_{2n+2} - F_{2n} = k(u_{2n+2} - u_{2n+1}) - k(u_{2n+1} - u_{2n}) = \\ &= ku_{2n+2} - ku_{2n+1} - ku_{2n+1} + ku_{2n} = k(-2u_{2n+1} + u_{2n} + u_{2n+2}). \end{aligned} \quad (4.13)$$

Аналогично запишется выражение для силы, действующей на атом $(2n)$:

$$\begin{aligned} F_{(2n)} &= F_{2n+1} - F_{2n-1} = k(u_{2n+1} - u_{2n}) - k(u_{2n} - u_{2n-1}) = \\ &= k(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Уравнения движения этих атомов имеют вид

$$m\ddot{u}_{2n} = k(u_{2n+1} + u_{2n-1} - 2u_{2n}). \quad (4.15)$$

$$M\ddot{u}_{2n+1} = k(u_{2n} + u_{2n+2} - 2u_{2n+1}). \quad (4.16)$$

Решение этих уравнений будем искать в виде:

$$u_{2n+1} = A e^{i[\omega t + \sigma a(2n+1)]}, \quad (4.17)$$

$$u_{2n} = B e^{i[\omega t + \sigma a 2n]}. \quad (4.18)$$

В уравнениях (4.17) и (4.18) коэффициент $A \neq B$ в силу различия масс частиц.

Запишем первые вторые производные по времени от (4.17) и (4.18), получим

$$\dot{u}_{2n+1} = iA\omega e^{i[\omega t + \sigma(2n+1)a]}$$

$$\ddot{u}_{2n+1} = -\omega^2 A e^{i[\omega t + \sigma(2n+1)a]}$$

$$\dot{u}_{2n} = i\omega B e^{i[\omega t + \sigma 2na]}$$

$$\ddot{u}_{2n} = -\omega^2 B e^{i[\omega t + \sigma 2na]}.$$

Теперь подставим выражение для \ddot{u}_{2n} в (4.15):

$$\begin{aligned} -m\omega^2 B e^{i[\omega t + \sigma 2na]} &= kA e^{i[\omega t + \sigma(2n+1)a]} + kA e^{i[\omega t + \sigma(2n-1)a]} - \\ &- 2kB e^{i[\omega t + \sigma 2na]}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Упростим правую часть

$$\begin{aligned} -m\omega^2 B e^{i[\omega t + \sigma 2na]} &= kA e^{i[\omega t + \sigma 2na]} e^{i\sigma a} + kA e^{i[\omega t + \sigma 2na]} e^{-i\sigma a} - 2kB e^{i[\omega t + \sigma 2na]} \\ -m\omega^2 B e^{i[\omega t + \sigma 2na]} &= k e^{i[\omega t + \sigma 2na]} \{ A e^{i\sigma a} + A e^{-i\sigma a} - 2B \} \\ -m\omega^2 B &= kA(e^{i\sigma a} + e^{-i\sigma a}) - 2kB. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Аналогичное уравнение мы получим, если подставим \ddot{u}_{2n+1} в (4.16).

Тогда имеем:

$$-M\omega^2 A = kB(e^{i\sigma a} + e^{-i\sigma a}) - 2kA \quad (4.21)$$

или иначе, поскольку $(e^{ix} + e^{-ix})/2 = \cos x$, то

$$\begin{cases} -m\omega^2 B = 2kA \cos \sigma a - 2kB \\ -M\omega^2 A = 2kB \cos \sigma a - 2kA \end{cases} \quad (4.22)$$

Мы получили систему уравнений относительно А и В, которая имеет ненулевые решения, если детерминант, составленный из коэффициентов при А и В, равен 0:

$$\begin{aligned} 2kA \cos \sigma a - B(2k - m\omega^2) &= 0 \\ -A(2k - M\omega^2) + 2kB \cos \sigma a &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{vmatrix} 2k \cos \sigma a & -(2k - m\omega^2) \\ -(2k - M\omega^2) & 2k \cos \sigma a \end{vmatrix} = 0. \quad (4.23)$$

Раскрываем определитель:

$$\begin{aligned} 4k^2 \cos^2 \sigma a - (2k - M\omega^2)(2k - m\omega^2) &= 0, \\ 4k^2 \cos^2 \sigma a - 4k^2 + 2km\omega^2 + 2kM\omega^2 - mM\omega^4 &= 0, \end{aligned}$$

Перепишем последнее уравнение в виде

$$\omega^4 - 2k \left(\frac{m+M}{mM} \right) \omega^2 + \frac{4k^2(1 - \cos^2 \sigma a)}{mM} = 0. \quad (4.24)$$

Решением биквадратного уравнения (4.24) будет

$$\omega^2 = k \left(\frac{m+M}{mM} \right) \pm \sqrt{k^2 \left(\frac{m+M}{mM} \right)^2 - \frac{4k^2}{mM} \sin^2 \sigma a}$$

или

$$\omega^2 = k \left(\frac{m+M}{mM} \right) \pm \frac{k}{mM} \sqrt{(m+M)^2 - 4Mm \sin^2 \sigma a}. \quad (4.25)$$

Мы получили дисперсионное уравнение, связывающее ω с σ , т.е. с λ . Его можно записать иначе:

$$\omega^2 = k \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm k \left[\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 \sigma a}{Mm} \right]^{1/2}. \quad (4.26)$$

Отрицательные значения σ не имеют физического смысла, поэтому нас будут интересовать только положительные значения. Тогда из (4.25) или (4.26) следует, что каждому волновому числу σ соответствуют два значения ω (вследствие знаков \pm перед корнем), а, следовательно, и две моды колебаний типа (4.17) и (4.18). Как представить (4.25) или (4.26) графически?

Возьмем два значения σ : первое $\sigma = 0$ и второе $\sigma = \pi/2a$:

1) $\sigma = 0$. Первый корень $\omega_+^2 = 2k \frac{m+M}{Mm}$,

Второй корень $\omega_-^2 = 0$.

Ранее для одноатомной цепочки мы имели $\sigma_{max} = \pi/a$. В двухатомной цепочке период решетки $2a$:

2) $\sigma = \pi/2a$. Первый корень

$$\omega_+^2 = \frac{k(M+m)}{Mm} + \frac{k}{Mm} \sqrt{(m+M)^2 - 4Mm}$$

$$\omega_+^2 = \frac{k(M+m)}{Mm} + \omega_+^2 = \frac{k(M-m)}{Mm} = \frac{kM + km + km - kM}{Mm} = \frac{2k}{M}$$

$$\omega_-^2 = \frac{2k}{m}.$$

Таким образом, составляем табличку значений:

σ	0	$\pi/2a$
ω_+	$\left(2k \frac{m+M}{mM}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{2k}{M}\right)^{1/2}$
ω_-	0	$\left(\frac{2k}{m}\right)^{1/2}$

По полученным данным строим график $\omega(\sigma)$.

Не трудно убедиться, что дисперсионная кривая разбивается на две ветви, одна из которых (для ω_-) называется *акустической*, а другая (для ω_+) – *оптической* ветвью (рис. 4.4). При уменьшении σ , т.е. увеличении длины волны, частота колебаний в акустической ветви уменьшается до нуля, а в оптической ветви возрастает до своего максимального значения. Это различие обусловлено различием в характере колебаний соседних частиц.

Заметим, что во всем интервале изменения волновых чисел σ частота оптических колебаний больше частоты акустических колебаний. Обе ветви разделены полосой запрещенных частот, где уравнения движения не имеют решения.

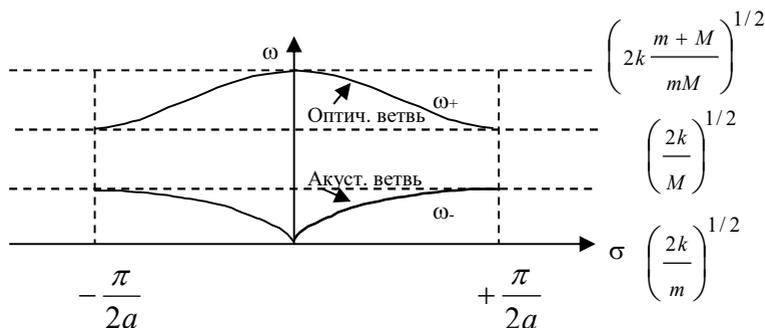


Рис. 4.4. Дисперсионные кривые для двухатомной цепочки

Однако, если в цепочке заменить один или несколько атомов массы M на атомы массы M_1 , т.е. ввести в структуру дефекты, то в запрещенной области частот появятся решения, которые называют *локальными модами*.

Рассмотрим оптическую ветвь. Здесь $\omega = \omega_{max}$ при $\sigma = 0$. Пусть $\sigma = 0$. Тогда $\omega_+^2 = 2k \frac{m+M}{mM}$, подставим ω_+^2 в уравнения движения (4.20) и (4.21), получим отношение амплитуд колебаний частиц с массами M и m .

$$+ \begin{cases} -m2k \frac{m+M}{mM} B = 2kA - 2kB \\ -M2k \frac{m+M}{mM} A = 2kB - 2kA \end{cases}$$

$$-mB - MA = 0 \text{ или } -mB = MA,$$

то есть получаем
$$\frac{A}{B} = -\frac{m}{M}. \quad (4.27)$$

Частицы в оптической ветви колеблются в противофазе, и амплитуды их колебаний обратно пропорциональны их массам. Для случая *поперечных* колебаний и в предположении, что длины волн одинаковы, это выглядит следующим образом (рис. 4.5).

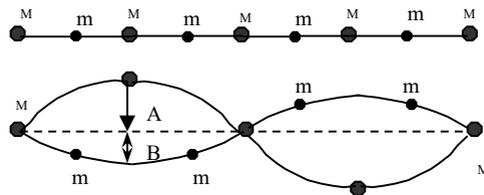


Рис. 4.5. Поперечные колебания атомов в оптической ветви

Колебания частиц можно рассматривать как колебания двух решеток, состоящих из частиц разного сорта.

Теперь рассмотрим акустическую ветвь $\sigma = 0$; $\omega = 0$. Из (4.20) и (4.21) находим

$$\begin{aligned} 0 &= 2kA - 2kB & 2kA &= 2kB \\ 0 &= 2kB - 2kA & A &= B \\ \frac{A}{B} &= \frac{B}{A} = 1. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Это означает, что в акустической ветви амплитуды колебаний частиц одинаковы и частицы колеблются в фазе (рис. 4.6).

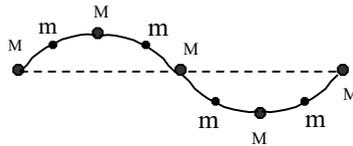


Рис. 4.6. Поперечные колебания атомов в акустической ветви

Откуда произошли названия акустическая и оптическая ветви?

1. При акустических колебаниях частицы движутся в фазе (вместе с их центром масс) и имеют одинаковую амплитуду, поэтому этот тип колебаний был назван *акустическим* (отдельные ионы, даже разноименные, движутся в одну сторону). Такой тип колебаний характерен для акустической волны.

2. В оптической ветви частицы движутся в противофазе, то есть так, как совершали бы колебания ионы разноименные по знаку, возбужденные световой волной, т.е.

электромагнитным полем – по этой причине эти колебания получили название *оптических*.

Существование двух ветвей колебаний в кристаллах подтверждается опытами по рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей.

4.3. Колебания атомов трехмерной решетки

До сих пор мы рассматривали одномерный кристалл. Теперь используем результаты этого рассмотрения для качественного описания колебаний атомов трехмерной решетки. Можно показать, что в коллективе из nN атомов (где n – число атомов в примитивной элементарной ячейке, а N – число элементарных ячеек во всем кристалле) может существовать N продольных акустических колебаний, $2N$ поперечных акустических колебаний, $(n-1)N$ продольных оптических колебаний, $2(n-1)N$ поперечных оптических колебаний. Для двухатомного трехмерного кристалла получим шесть ветвей колебаний, три из которых отвечают оптическим колебаниям, а три другие – акустическим (рис. 4.7). Одна из трех мод L соответствует продольной волне, а две другие T_1 и T_2 – поперечным волнам.

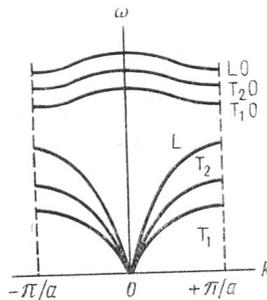


Рис. 4.7. Дисперсионные кривые для трехмерного кристалла

В наиболее общем случае движение атомов может быть представлено как суперпозиция $3nN$ нормальных колебаний, или мод. Каждое нормальное колебание с механической точки зрения представляет собой гармонический осциллятор.

Итак, колебания сильно связанных между собой атомов кристаллической решетки сводится к совокупности слабо связанных волн с волновым вектором σ и частотой ω , распространяющихся во всем объеме кристалла.

Процессы, происходящие в твердом теле, связанные с колебаниями атомов кристаллической решетки, выглядят довольно просто, если обратиться к одному из самых фундаментальных обобщений квантовой механики. Согласно идее Луи де Бройля, каждую волну с частотой ω и волновым вектором σ можно сопоставить с частицей с энергией $E = h\omega$ и импульсом $p = h\sigma$. Так, световые (электромагнитные) волны можно рассматривать как квантовые осцилляторы излучения или считать, что они состоят их частиц – квантов, которые называют *фотонами*. Аналогично звуковую волну с волновым вектором σ и поляризацией s можно рассматривать как совокупность $n(\sigma, s)$ квантов с энергией $h\omega(\sigma, s)$ каждый и плюс основного состояния $\frac{1}{2} h\omega(\sigma, s)$. Эти кванты (или частицы звука) звуковой волны называют *фононами*. Величина $h\omega(\sigma, s)$ очевидно представляет собой наименьшую порцию энергии возбуждения над основным уровнем $\frac{1}{2} h\omega(\sigma, s)$. Так как фонон несет наименьшую энергию, его рассматривают как элементарное возбуждение. «Сложное» возбуждение есть просто возбуждение, содержащее много фононов. *Коллективные движения атомов в кристалле представляют собой звуковые волны, а соответствующие им возбуждения – кванты звука, или фононы.*

В твердом теле возможны как акустические, так и оптические фононы. Поскольку частота колебаний оптических фононов всегда выше частоты колебаний акустических

фононов, то энергия оптических фононов выше энергии акустических. Поэтому при очень низких температурах возбуждаются только акустические фононы.

Введение понятия фононов позволяет во многих случаях рассматривать любое твердое тело как ящик, в котором заключен газ фононов. Фононы, как частицы обычного газа, движутся от стенки к стенке такого ящика, сталкиваются друг с другом. В результате взаимодействия фононы могут рождаться и исчезать. Газ фононов – это не обычный газ. Число фононов в твердом теле не постоянно. Фононов тем больше, чем выше температура, а при приближении к нулю их число также стремится к нулю.

В заключение отметим, что в настоящее время наиболее мощным средством экспериментального наблюдения волн в решетке является неупругое рассеяние тепловых нейтронов на фононах. Для примера на рис. 4.8 приводятся дисперсионные кривые для кристаллов иодистого натрия и алмаза.

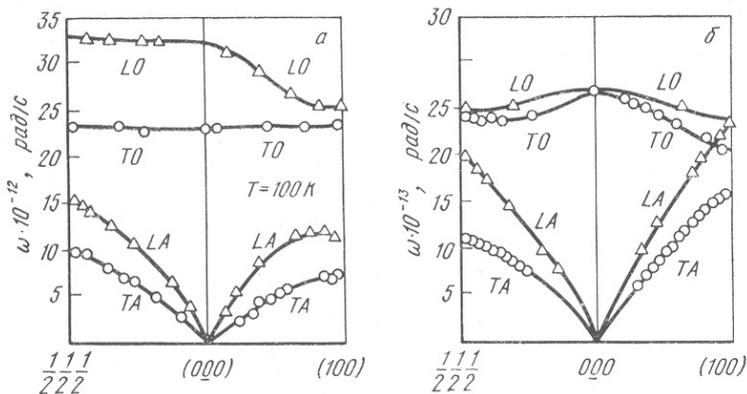


Рис. 4.8. Дисперсионные кривые для иодистого натрия (а) и алмаза (б)

5. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

5.1. Теплоемкость твердых тел

5.1.1. Основные величины и зависимости

Атомы в твердом теле при любой температуре совершают колебания около своих средних положений равновесия. Если твердое тело нагревать, что поглощаемое им тепло расходуется на увеличение интенсивности теплового движения. Основные особенности теплового движения в твердых телах можно понять, рассматривая поведение теплоемкости с изменением температуры. По определению, *теплоемкость* вещества – это энергия E , которую необходимо сообщить веществу, чтобы повысить его температуру на один градус. Отсюда формула теплоемкости C_V при постоянном объеме будет иметь вид:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (5.1)$$

Различают атомную, молярную и удельную теплоемкости. Теплоемкость, отнесенная к одному грамм-атому, называется атомной, к одному моллю - молярной. Очевидно, что молярная (мольная) теплоемкость $C = Mc$, а атомная $C = Ac$, где M – молярная, A – атомная масса, c – удельная теплоемкость.

На основании опытов принято считать, что количество тепла ΔQ , переданное телу при постоянном давлении, пропорционально изменению температуры тела ΔT и его массе $m = V\rho$:

$$\Delta Q = c_p V \rho \Delta T, \quad (5.2)$$

где ρ – плотность вещества; V – объем тела; c_p – удельная теплоемкость (отнесенная к единице массы).

Термодинамика устанавливает связь между молярными значениями теплоемкостей C_p , и C_v .

$$C_p = C_v + \frac{TV\alpha^2}{\beta}, \quad (5.3)$$

где α – коэффициент объемного теплового расширения; β – изотермическая сжимаемость.

Величина C_p для обычных твердых веществ при нормальных условиях ($p = 1$ атм, $V = 300$ К) на 3 -5% больше C_v .

При нормальных условиях теплоемкость всех элементов, рассчитанная на грамм-атом, имеет примерно одинаковое значение $C_v \approx 25$ Дж/моль·К.

Молекулярная теплоемкость твердого соединения примерно равна сумме атомных теплоемкостей его составных частей в твердом состоянии (правило Неймана—Реньо).

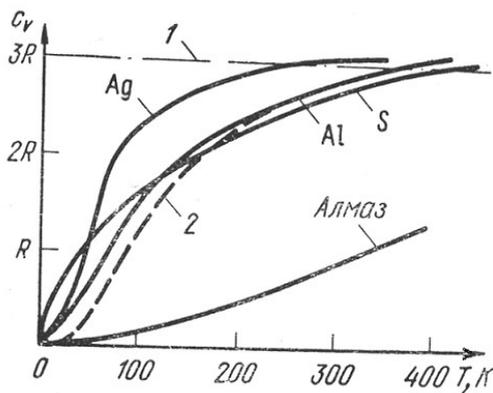


Рис. 5.1. Зависимости теплоемкости твердых тел от температуры

Экспериментальные данные о зависимости теплоемкости твердых тел от температуры (рис. 5.1) показывают, что только при достаточно высоких температурах теплоемкость не зависит от температуры и имеет значение ≈ 25 Дж/моль·К (закон Дюлонга и Пти).

5.1.2. Решеточная теплоемкость

Классическая модель.

В 1819 году французские ученые Дюлонг и Пти экспериментально установили закон, согласно которому удельная теплоемкость всех твердых тел при достаточно высоких температурах есть величина постоянная, не зависящая от температуры, и составляет около 25 Дж/моль·К. т.е. *при нагревании любого твердого тела на один градус каждый его атом поглощает одно и то же количество энергии.*

Объяснение этому факту можно найти в рамках классической физики, исходя из известного закона равномерного распределения энергии по степеням свободы.

В этом случае в качестве модели можно рассматривать твердое тело, атомы которого совершают малые колебания около положений равновесия в узлах кристаллической решетки. Каждый атом независимо от соседей колеблется в трех взаимно перпендикулярных направлениях, т.е. он имеет три независимые колебательные степени свободы. Такой атом можно уподобить совокупности трех линейных гармонических осцилляторов. При колебаниях осциллятора последовательно происходит преобразование кинетической энергии в потенциальную и потенциальной в кинетическую. Поскольку средняя кинетическая энергия, составляющая $k_B T/2$ на одну степень свободы, остается неизменной, а средняя потенциальная энергия точно равна средней кинетической, то средняя полная

энергия осциллятора, равная сумме кинетической и потенциальной энергий, будет составлять $k_B T$.

Если кристалл состоит из N одинаковых (N – число Авогадро) атомов, то при наличии для каждого атома трех колебательных степеней свободы кристалл будет представлять собой систему с $3N$ степенями свободы. Тогда полная средняя энергия такой системы:

$$E_{cp} = 3Nk_B T = 3RT, \quad (5.4)$$

а теплоемкость

$$C_V = \left(\frac{\partial E_{cp}}{\partial T} \right)_V = 3R \approx 25 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Это и есть известный *закон Дюлонга - Пти*. Закон Дюлонга и Пти является, как видим, следствием закона равномерного распределения энергии по степеням свободы. Поэтому тот факт, что теплоемкость твердых тел в действительности не следует закону Дюлонга - Пти при низких температурах, показывает, что гипотеза о равномерном распределении энергии по степеням свободы является слишком приближенной. К тому же при этих температурах движение атомов уже не подчиняется законам классической механики.

Модель Эйнштейна.

Первые попытки объяснить уменьшение теплоемкости решетки при понижении температуры были осуществлены А. Эйнштейном (1906 г.). Он предположил, что твердое тело представляет собой совокупность атомов, которые колеблются как не зависящие друг от друга гармонические осцилляторы с одной единственной частотой ω . Далее он отошел от классической теории и допустил, что выполняется правило Планка, т. е. энергия осциллятора принимает значение

$$\varepsilon = n\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Вероятность того, что данный атом колеблется с такой амплитудой, которая соответствует энергии ε , дается больцмановским множителем $\exp(-\varepsilon/k_B T)$. Поэтому относительная вероятность для осциллятора находиться в квантовом состоянии, характеризуемом квантовым числом n , равна:

$$\psi = \frac{\exp(-nh\omega/k_B T)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\omega/k_B T)}.$$

Тогда средняя энергия осциллятора

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum nh\omega \exp(-nh\omega/k_B T)}{\sum \exp(-nh\omega/k_B T)}. \quad (5.5)$$

Введем переменную $x \equiv \exp(-h\omega/k_B T)$. Выражение (5.5) при этом примет вид

$$\bar{\varepsilon} = h\omega x \frac{\sum nx^{n-1}}{\sum x^n} = h\omega x \left[\frac{d}{dx} \ln \sum_0^{\infty} x^n \right] = h\omega x \left[\frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1-x} \right] = \frac{h\omega}{x^{-1} - 1}.$$

Соответственно средняя энергия осциллятора

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\omega}{e^{h\omega/k_B T} - 1}, \quad (5.6)$$

а средняя энергия одного моля одноатомного вещества

$$E_{\text{ср}} = 3N \frac{h\omega}{e^{h\omega/k_B T} - 1}. \quad (5.7)$$

Иначе можно сказать, что колебанию с угловой частотой ω при температуре T в среднем соответствует

$$n_\omega = \left[\exp\left(\frac{h\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (5.8)$$

фононов. Величины n_ω называют числами заполнения фононов.

Чтобы получить выражение для теплоемкости, продифференцируем E_{cp} по T :

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{h\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{h\omega/k_B T}}{(e^{h\omega/k_B T} - 1)^2}. \quad (5.9)$$

Это выражение очень удобно записать с помощью нового параметра $\theta_E \equiv h\omega/k_B$ – характеристической *эйнштейновской температуры*:

$$C_V = 3R \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}. \quad (5.10)$$

Для большинства твердых тел эйнштейновская температура, т. е. значение θ_E , при котором выражение (5.10) наилучшим образом аппроксимирует экспериментальные результаты, при температурах, близких к комнатной температуре, оказывается порядка 300 К. Характерная частота ω_E при этом порядка 10^{13} Гц. Следовательно, подгоночный параметр, появляющийся в результатах Эйнштейна, имеет правильный порядок величины.

Переходя в выражении (5.10) к пределам $T \gg \theta_E$ и $T \ll \theta_E$, найдем поведение теплоемкости при высоких и низких

температурах. В первом случае $C_V \approx 3R$, и, следовательно, при высоких температурах результат Эйнштейна переходит в классический результат. Во втором случае

$$C_V \approx 3R \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T}. \quad (5.11)$$

Таким образом, с уменьшением температуры до нуля теплоемкость стремится к нулю. Более того, при $T \ll \theta_E$ главным в выражении (5.11) оказывается экспоненциальный фактор, и именно он определяет поведение C_V : когда T падает ниже $0,2 \theta_E$, теплоемкость C_V начинает убывать очень быстро (см. рис. 5.2). В этом температурном интервале как раз наблюдается расхождение теории Эйнштейна и экспериментальных данных. Рассчитанная по Эйнштейну теплоемкость падает с температурой быстрее, чем это имеет место в действительности. Эксперимент показал, что теплоемкость, по крайней мере, для диэлектриков, изменяется при низких температурах (при $T \rightarrow 0$) не экспоненциально, а как T^3 . Расхождение эксперимента с теорией связано с тем, что в модели Эйнштейна предполагалось, что каждый отдельно взятый атом совершает гармонические колебания независимо от других атомов с частотой ω . На самом деле атомы в твердом теле не могут колебаться с одной и той же частотой, поскольку они сильно связаны между собой.

Характеристическая температура θ_E является одной из важнейших характеристик кристалла. При температурах ниже характеристической $T \ll \theta_E$ необходимо квантовое рассмотрение. При $T \gg \theta_E$ квантование энергии можно не учитывать и рассмотрение вести, исходя из обычных классических представлений.

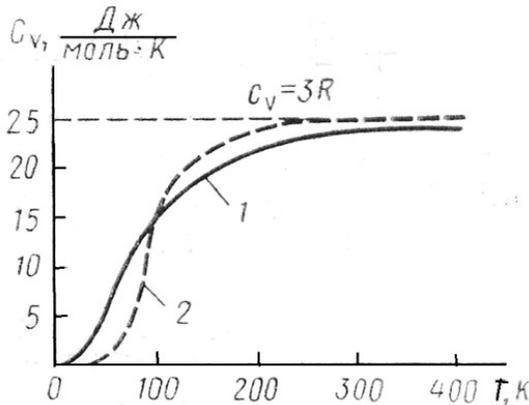


Рис. 5.2. Зависимость теплоемкости от температуры: 1 – экспериментальная кривая, 2 – кривая, рассчитанная по формуле Эйнштейна

Модель Дебая

Согласно теории Дебая (1912 г.), твердое тело представляется как совокупность $3N$ нормальных («гармонически» связанных) осцилляторов с разными частотами ω , причем средняя энергия каждого такого осциллятора по-прежнему определяется по формуле (5.6). Таким образом, средняя энергия твердого тела, состоящего из N атомов, запишется как

$$E_{\text{ср}} = V \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \bar{\epsilon} f(\omega) d\omega, \quad (5.12)$$

где $f(\omega)$ – спектральная плотность, т. е. $f(\omega)d\omega$ – число мод колебаний в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$.

Нижний предел ω_{\min} должен соответствовать частоте самого длинноволнового колебания, которое может распространяться в кристалле. Для кристаллов обычных размеров частота

ω_{min} так мала, что величиной $h\omega_{min}$ – энергией одного кванта – можно пренебречь по сравнению с $k_B T$ даже при температурах порядка 0,01 К. Поэтому можно положить $\omega_{min} \approx 0$.

Дебай предположил, что кристалл представляет собой изотропный континуум, в котором отсутствует дисперсия. В этом случае для кристалла единичного объема

$$f(\omega) \approx \left(\frac{3}{v^3} \right) \left(\frac{\omega^2}{2\pi^2} \right), \quad (5.13)$$

где v – некоторая средняя скорость.

Верхний предел в интеграле (5.12) в этом случае определяется из условия, что полное число мод должно быть равно числу степеней свободы $3N$. Это требование дает для ω_{max} следующее выражение:

$$\omega_{max} \equiv \omega_D = [6\pi^2 N/V]^{1/3} v = [6\pi^2 n_0]^{1/3} v, \quad (5.14)$$

где n_0 – число атомов в единице объема.

Подставляя (5.13) в (5.12) и, принимая во внимание сказанное выше о пределах интегрирования, найдем

$$E_{cp} = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{3}{2\pi^2} \right) \left(\frac{h\omega}{v} \right)^3 V \frac{d\omega}{e^{h\omega/k_B T} - 1} = \frac{3k_B^4 T^4 V}{2\pi^2 h^3 v^3} \int_0^{y_{max}} \frac{y^3 dy}{e^y - 1} = 9R\theta_D \left(\frac{T^4}{\theta_D} \right) \int_0^{\theta_D/T} \frac{y^3 dy}{e^y - 1}, \quad (5.15)$$

где $y = h\omega/k_B T$, $y_{max} = h\omega_D/k_B T = \theta_D/T$.

Параметр θ_D называется *температурой Дебая*. При этой температуре тепловая энергия $k_B \theta_D$ как раз равна максимальной энергии кванта колебаний, т.е. $h\omega_D = k_B \theta_D$.

Продифференцировав (5.15) по T , найдем

$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy. \quad (5.16)$$

Интегралы, фигурирующие в формулах (5.15) и (5.16), нельзя вычислить в явном (замкнутом) виде. Они и связанные с ними термодинамические функции были найдены численно и протабулированы как функции T/θ_D .

Мы можем, однако, найти аналитическое выражение для теплоемкости в пределах $T \gg \theta_D$ и $T \ll \theta_D$. При высоких температурах переменная y всегда значительно меньше единицы и адекватную аппроксимацию можно получить, разлагая экспоненты по возрастающим степеням y . Знаменатель в подынтегральном выражении можно записать $e^y - 1 \approx 1 + y - 1 = y$. Тогда выражение (5.16) при $T \gg \theta_D$ упрощается, и мы получаем $C_V \approx 3R$, т. е. классический результат, соответствующий закону Дюлонга и Пти.

При низких температурах верхний предел интегралов θ_D/T стремится к бесконечности. Мы можем тогда аппроксимировать интеграл (5.15) в конечных пределах интегралом с пределом от нуля до бесконечности. Этот определенный интеграл равен:

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

Таким образом, при $T \ll \theta_D$ энергия акустических колебаний будет:

$$E_{\text{cp}} \approx \frac{3R\pi^4 T^4}{5\theta_D^3} \quad (5.17)$$

и

$$C_V \approx \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3.$$

Мы видим, что вместо экспоненциального поведения теплоемкости, которое следует из эйнштейновской модели, теория Дебая предсказывает при низких температурах убывание теплоемкости по закону $\sim T^3$. Такая более плавная зависимость C_V от T появляется вследствие учета низкочастотных мод колебаний, которые могут возбуждаться при низких температурах.

Параметр θ_D можно экспериментально определить с помощью разнообразных независимых методов измерения. Одним из них является калориметрический метод; при этом определяется теплоемкость как функция температуры, а затем дебаевская кривая подгоняется под экспериментальную кривую.

Согласно теории Дебая, теплоёмкость, выраженная как функция приведенной температуры T/θ_D , для всех веществ должна изображаться одной и той же кривой. Вид этой кривой показан на рис. 5.3.

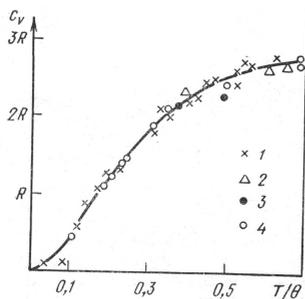


Рис. 5.3. Сравнение формулы Дебая с опытными данными для Ag (1), алмаза (2), NaCl (3) и CaF₂ (4)

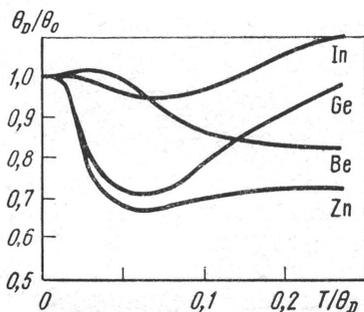


Рис. 5.4. Экспериментальные кривые зависимости $\theta_D(T)$ для ряда элементов

Из рисунка видно, что экспериментальные точки для ряда различных веществ действительно ложатся на одну и ту же теоретическую кривую, изображенную сплошной линией.

Несмотря на значительный успех теории Дебая, при более детальном сравнении ее результатов с экспериментальными данными обнаружился ряд существенных трудностей. В модели Дебая θ_D должно быть постоянной, не зависящей от T величиной. Кроме того, если верна теория Дебая, то θ_D должна быть одной и той же величиной при ее определении из температурной зависимости теплоемкости и из значений упругих постоянных, определяющих скорость упругих волн (5.14); однако опыт показывает, что $(\theta_D)_{c_v}$ зависит от температуры и что $(\theta_D)_{c_v}$ и $(\theta_D)_v$ разные. Так, например, для алюминия при низких температурах эти значения соответственно равны 399 и 502 К. К тому же, сами упругие постоянные зависят от температуры, что тоже должно приводить к зависимости θ_D от T . На рис. 5.4 приведены экспериментальные кривые зависимости θ_D / θ_0 от T/θ_D для ряда элементов, где θ_0 - значение θ_D при наименьшей достигнутой температуре. Значения, обусловленные электронной теплоемкостью (см. ниже), вычтены из экспериментальных данных. Мы видим, что имеется значительное отклонение кривых $\theta_D(T)$ от прямой, параллельной оси T , которая должна была бы получиться по теории Дебая. Лишь при низких температурах, когда теория Дебая лучше соответствует характеру колебательного спектра реального кристалла, получится горизонтальный участок.

Наиболее сильное несоответствие теории Дебая с экспериментом имеет место для твердых тел со сложными решетками, так как в этом случае колебательный спектр содержит много ветвей, и функция распределения $f(\omega)$ оказывается весьма сложной, особенно сильно отличающейся от параболической дебаевской зависимости (5.13).

До сих пор мы рассматривали лишь акустические колебания решетки, элементарные ячейки которой примитивны. В

случае решеток с базисом необходимо в формуле для тепловой энергии кроме вклада акустических колебаний учитывать вклад оптических колебаний. Частота оптических колебаний слабо зависит от волнового вектора, поэтому к оптическим колебаниям лучше всего применима модель Эйнштейна, в которой всем модам колебаний приписывается одна и та же частота ω_E . В этом приближении каждая i -я оптическая ветвь вносит в тепловую энергию вклад:

$$E_i = \frac{(N/r)\hbar\omega_E}{e^{h\omega_E/(k_B T)} - 1}.$$

Множитель N/r равен полному числу состояний в каждой ветви спектра, N – число элементарных ячеек, r – число атомов, приходящихся на элементарную ячейку. В общем случае имеется $(3r - 3)$ оптических ветвей, поэтому в удельной теплоемкости, обусловленной акустическими колебаниями, появится дополнительный член [ср. с формулой (5.9)]

$$C_V^{\text{опт}} = (3r - 3) \frac{N}{r} k_B \frac{[h\omega_E/(k_B T)]^2 e^{h\omega_E/(k_B T)}}{(e^{h\omega_E/(k_B T)} - 1)^2},$$

который при температуре много большей температуры Эйнштейна ($T \gg \theta_E$), когда возбуждены все моды оптических колебаний, дает постоянный, не зависящий от температуры вклад в теплоемкость. При температурах $T \ll \theta_E$ вклад оптических колебаний в теплоемкость экспоненциально исчезает и при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю, оптические колебания можно вообще не учитывать, поскольку они не возбуждаются и не дают вклада в тепловую энергию решетки.

5.1.3. Электронная теплоемкость

Когда совокупность атомов образует металл, валентные электроны становятся электронами проводимости металла. Если бы электроны проводимости вели бы себя действительно как свободные классические частицы, то их полная энергия была бы равна $3RT/2$, а их вклад в молекулярную теплоемкость составлял бы $3R/2$. Если в случае одноатомных диэлектриков при $T \gg \theta_D$ полная теплоемкость равна $3R$, то для металлов надо ожидать величины $9R/2$. Однако в действительности теплоемкость металлов при высоких температурах мало отличается от теплоемкости диэлектриков (см. рис. 5.3).

Причина этого противоречия, как увидим, заключается в том, что тепловые флуктуации могут привести к возбуждению лишь тех электронов, которые располагаются в тонком слое ($\delta\varepsilon \approx k_B T$) вблизи уровня Ферми.

Энергия электронного газа, содержащего n_0 электронов в единице объема

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{(2m)^{3/2} V}{2\pi^2 \hbar^3} \left[\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \mu^{1/2} \right], \quad (5.18)$$

где μ – энергия Ферми при произвольной (но удовлетворяющей требованию $k_B T \ll \mu$) температуре:

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right],$$

где μ_0 – энергия Ферми при $T \rightarrow 0$.

Дифференцируя теперь выражение (5.18) по T и учитывая в первом приближении зависимость μ от T , находим

$$\begin{aligned}
 C_V &\cong \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \mu_0^{3/2} \frac{\pi^2}{3} k_0^2 T = \\
 &= zR \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_0 T}{\mu_0} = \gamma T,
 \end{aligned}
 \tag{5.19}$$

где z – число валентных электронов на атом; здесь $k_0 = k_B$;

$$\gamma \equiv zR \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_0}{\mu_0}.$$

Для большинства металлов энергия μ_0 примерно равна 5 эВ. Соответственно при комнатной температуре $k_B T / \mu_0 \approx 0,005$. Поэтому не удивительно, что вклад электронного газа в теплоемкость металлов не был обнаружен. Электронная теплоемкость, изменяющаяся пропорционально T , оказывается существенной только при низких температурах, так как теплоемкость решетки пропорциональная T^3 , убывает при уменьшении T в этой области быстрее, чем электронная теплоемкость. Они оказываются одного порядка обычно при температурах ~ 5 К (рис. 5.5).

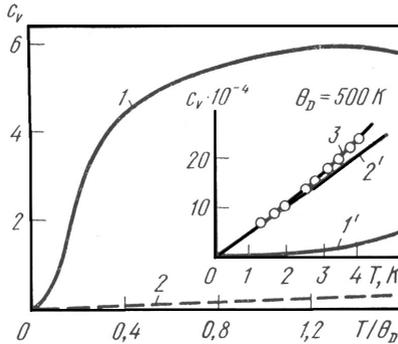


Рис. 5.5. Температурная зависимость решеточной (1, 1') и электронной (2, 2') теплоемкостей сплава V – 20% Cr; 3 – для $c_{эл} + c_{реш}$

5.2. Тепловое расширение твердых тел

При рассмотрении колебаний атомов кристаллической решетки, а также теплоемкости твердых тел, связанной с этими колебаниями, предполагалось, что силы, действующие между атомами, упругие и атомы совершают гармонические колебания с малыми амплитудами около их средних положений равновесия. Это позволило разделить весь спектр колебаний на независимые моды, рассчитать в этом приближении тепловую энергию кристалла и получить формулу для теплоемкости, хорошо описывающую ее поведение при низких и высоких температурах. Однако для объяснения ряда явлений, таких, например, как тепловое расширение твердых тел и теплопроводность сделанных предположений уже недостаточно. Необходимо принимать во внимание тот факт, что силы взаимодействия между ионами в решетке не совсем упругие, т. е. они зависят от смещения атомов из положения равновесия не линейно, а содержат ангармонические члены второй и более высоких степеней, влияние которых возрастает с ростом температуры.

Прежде всего, покажем, что, если бы силы, удерживающие в этом состоянии равновесия, линейно зависели от его смещения, то тепловое расширение отсутствовало бы вовсе, т. е. размеры твердого тела не зависели бы от температуры.

Рассмотрим простую модель двух атомов, расположенных по соседству. Допустим, что между этими атомами имеет место упругая сила взаимодействия. Тогда линейной зависимости силы от смещения x атома из положения равновесия при $x = x_0$ будет соответствовать параболический ход потенциальной энергии (рис. 5.6):

$$U(x) = Cx^2/2 = \beta x^2, \quad (5.20)$$

где $C = 2\beta$ – коэффициент квазиупругой силы,

$$F(x) = -\frac{\partial U}{\partial x} = -Cx. \quad (5.21)$$

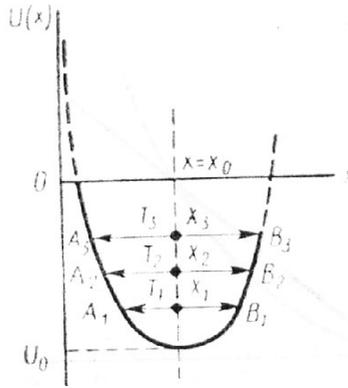


Рис. 5.6. Зависимость потенциальной энергии от смещения атома. Учтен только гармонический член; $T_1 < T_2 < T_3$.

Как видно из рис. 5.6, при температуре T_1 атомы колеблются так, что межатомное расстояние изменяется от A_1 до B_1 со средним значением $\langle x_1 \rangle = x_0$, при T_2 межатомное расстояние меняется от A_2 до B_2 со средним значением $\langle x_2 \rangle = x_0$ и т. д. Поскольку кривая потенциальной энергии симметрична относительно прямой $\langle x \rangle = x_0$, то среднее межатомное расстояние $\langle x \rangle$ не зависит от амплитуды колебаний атомов и остается равным x_0 при любой температуре.

Таким образом, расстояние между атомами, совершающими гармонические колебания, при нагревании не изменяется, так как их среднее смещение $\langle x \rangle = 0$, а, следовательно, и тепловое расширение должно отсутствовать, что противоречит реальной ситуации. Все твердые тела от нагревания расширяются. Относительная величина этого расширения на один градус для большинства твердых тел порядка 10^{-5} .

Тепловое расширение решетки или изменение равновесного объема V_0 при изменении температуры, характеризуемого температурным коэффициентом объемного расширения $\beta = dV/(V_0dT)$, обусловлено асимметрией взаимодействия между атомами, вызванной тем, что сила отталкивания возрастает быстрее при сближении атомов, чем сила притяжения при их удалении друг от друга. Это приводит к непараболическому виду кривой потенциальной энергии взаимодействия (рис. 5.7).

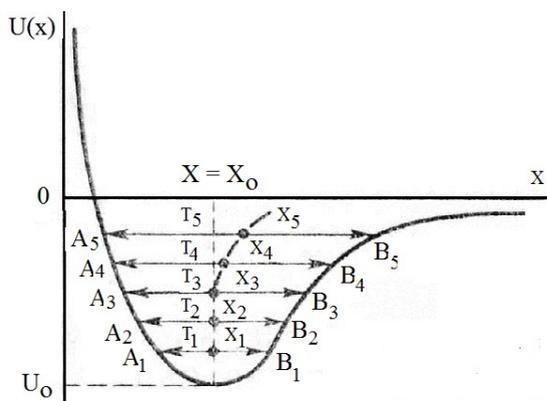


Рис. 5.7. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия между двумя атомами с учетом ангармонических членов; $T_1 < T_2 < T_3$

При T_1 атомы колеблются так, что межатомное расстояние изменяется от A_1 до B_1 со средним значением $\langle x \rangle$ (рис. 5.7). При более высокой температуре T_2 межатомное расстояние меняется от A_2 до B_2 , со средним значением $\langle x_2 \rangle > \langle x_1 \rangle$ и т. д. Так как $\langle x_1 \rangle < \langle x_2 \rangle < \langle x_3 \rangle$, то твердое тело с повышением температуры расширяется.

В расчетах коэффициента теплового расширения факт асимметрии учитывается введением в формулу для потенциальной энергии взаимодействия ангармонических членов. Это

делается так. Поскольку при колебаниях решетки ее атомы испытывают небольшие отклонения от положений равновесия, то энергию раскладывают в ряд, ограничиваясь членами до четвертого порядка включительно:

$$U(x) = -U_0 + \beta x^2 - gx^3 + \dots \quad (5.22)$$

где

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dx^2} \right)_{x=x_0}, \quad g = \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 U}{dx^3} \right)_{x=x_0}.$$

Для среднего расстояния между атомами $\langle x \rangle$ получено выражение:

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4\beta^2} k_B T. \quad (5.23)$$

Таким образом, при учете ангармонических членов в формуле для потенциальной энергии при повышении температуры увеличивается не только амплитуда колебаний атомов, но также происходит увеличение средних расстояний между ними, что ведет к расширению твердого тела.

Воспользовавшись формулой (5.23), легко вычислить коэффициент линейного теплового расширения:

$$\alpha = \frac{1}{x_0} \frac{d \langle x \rangle}{dT} = \frac{3k_B g}{4\beta^2 x_0}, \quad (5.24)$$

т.е. температурный коэффициент теплового расширения для данного вещества является постоянной величиной и пропорционален коэффициенту ангармоничности g .

5.3. Теплопроводность твердых тел

Все твердые тела в той или иной степени способны проводить тепло. Одни тела проводят тепло лучше, другие — хуже. В изотропном твердом теле распространение тепла подчиняется *закону Фурье* (1822 г.):

$$\vec{q} = -K \text{grad} T = -K \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_n, \quad (5.25)$$

где q — вектор, модуль которого равен потоку тепла через единичное сечение, перпендикулярное q , T — температура, dT/dn — градиент температуры вдоль нормали n к изотермической поверхности, K — коэффициент теплопроводности. Знак «минус» в правой части выражения (5.25) связан с тем, что тепло течет в направлении противоположном градиенту температуры, т. е. от горячей области к холодной.

Для анизотропных твердых тел q , в общем случае: не совпадает с направлением нормали к изотермической поверхности и уравнение (5.25) заменяется следующим:

$$q_i = -K_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (5.26)$$

где коэффициенты K_{ij} образуют симметричный тензор 2-го ранга.

Анизотропные кристаллы обычно характеризуются коэффициентами теплопроводности в направлениях главных осей. В системе СИ коэффициент теплопроводности имеет размерность Вт/(м.К).

5.3.1. Теплопроводность, обусловленная атомными колебаниями

В общем случае в твердых телах имеют место два основных механизма переноса тепла: перенос тепловой энергии свободными электронами и перенос тепловой энергии атомными колебаниями. В металлах действуют оба механизма одновременно.

Сначала рассмотрим механизм распространения тепла атомными колебаниями в кристаллах, в которых нет свободных электронов, т. е. в диэлектриках. Поскольку атомы в твердом теле связаны между собой, то при нагревании какого-либо участка тела амплитуда колебаний атомов этого участка увеличивается, и атомы при своем движении толкают соседние атомы, которые, в свою очередь, передают это движение своим соседям и т. д. Кинетическая энергия колебаний атомов переносится, таким образом, от нагретого участка к более холодному.

Макроскопически поток кинетической энергии атомов выглядит как поток тепла. Этот процесс одинаков с процессом распространения упругих звуковых волн в твердом теле.

При объяснении явления теплопроводности мы уже не можем считать, что атомы совершают строго гармонические колебания, распространяющиеся в кристаллической решетке в виде системы не взаимодействующих между собой упругих волн. Такие волны распространялись бы в кристалле свободно без затухания и, следовательно, имели бы неограниченный свободный пробег; поток тепла, даже при малых градиентах температуры, мог бы существовать неопределенно долго, прежде чем установилось бы тепловое равновесие, а теплопроводность была бы бесконечна.

В реальных твердых телах, как показывает эксперимент, теплопроводность оказывается конечной. Конечное значение теплопроводности связано с тем обстоятельством,

что в реальном кристалле колебания атомов кристаллической решетки не являются чисто гармоническими из-за того, что силы взаимодействия между атомами нелинейно зависят от смещений атомов.

Ангармонический характер колебаний обычно учитывается в разложении потенциальной энергии [см. (5.22)] ангармоническим членом gx^3 . Вводя в разложение потенциальной энергии ангармонические члены, мы тем самым учитываем наличие в реальной ситуации взаимодействия между модами колебаний, которое проще всего можно описать как рассеяние фононов друг на друге. Вероятность рассеяния фононов моды (\mathbf{k}_1, ω_1) , характеризуемых волновым вектором \mathbf{k}_1 и частотой ω_1 , при учете в потенциальной энергии ангармонического члена gx^3 , зависит от процессов, которые включают взаимодействия трех мод. Например, энергия мод (\mathbf{k}_1, ω_1) и (\mathbf{k}_2, ω_2) может перейти за счет взаимодействия в моду (\mathbf{k}_3, ω_3) . Этот процесс может протекать и в обратном направлении – энергия моды (\mathbf{k}_3, ω_3) может перейти в энергию мод (\mathbf{k}_1, ω_1) и (\mathbf{k}_2, ω_2) или энергия моды (\mathbf{k}_1, ω_1) – в энергию мод (\mathbf{k}_2, ω_2) и (\mathbf{k}_3, ω_3) . Таким образом, рассеяние фононов на фононах сопровождается рождением и исчезновением фононов – либо два фонона превращаются в один, либо фонон распадается на два (рис. 5.8).

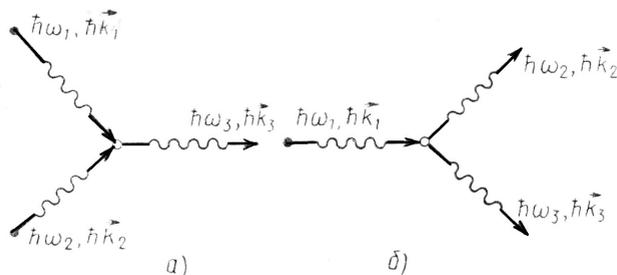


Рис. 5.8. Схематическое изображение возможных типов столкновений фононов: *а* – два фонона превращаются в один; *б* – один фонон распадается на два

Пайерлс (1929 г.) показал, что вероятность указанных переходов в случае трехфононных процессов будет отлична от нуля, если выполняются два условия:

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \quad (5.27)$$

$$\hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2 = \hbar\mathbf{k}_3 + \mathbf{G}, \quad (5.28)$$

где $\mathbf{G} = 2\pi \mathbf{H}$, $\mathbf{H} = \mathbf{h}\mathbf{a}^* + \mathbf{k}\mathbf{b}^* + \mathbf{l}\mathbf{c}^*$ — вектор обратной решетки.

Выражение (5.27) представляет собой закон сохранения энергии для трехфононного процесса. Величина $\hbar\mathbf{k}$, называемая квазиимпульсом, во многом сходна с импульсом. Выражение (5.28) при $\mathbf{G} = 0$ соответствует закону сохранения импульса. Взаимодействие, при котором $\mathbf{G} = 0$ называется *нормальным*, или *N-процессом*. Название нормальный процесс происходит от того, что он аналогичен процессу взаимодействия обычных частиц (например, электронов), в котором выполняются законы сохранения энергии и импульса.

Проанализируем с точки зрения вышеописанных процессов зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. Для этого воспользуемся выражением для коэффициента теплопроводности, полученным в кинетической теории газов, предполагая, что вместо движения молекул имеет место движение фононов:

$$K_{\text{реш}} = 1/3 C_v \langle v_{3B} \rangle \langle \lambda_{\text{ф}} \rangle = C_v \langle v_{3B} \rangle^2 \tau, \quad (5.29)$$

где C_v — теплоемкость единицы объема кристалла, связанная с колебаниями решетки, $\langle v_{3B} \rangle$ — средняя скорость фононов, приблизительно равная скорости звука в кристалле, которую можно считать слабо зависящей от температуры, $\langle \lambda_{\text{ф}} \rangle$ — средняя длина свободного пробега фононов, равная среднему расстоянию, которое они проходят между двумя последовательными актами рассеяния, $\tau = \langle \lambda_{\text{ср}} \rangle / \langle v_{3B} \rangle$ — эффективное время ре-

лаксации, обратная величина которого τ^{-1} соответствует частоте столкновений фононов. В (5.29) C_v и $\langle \lambda_{\phi} \rangle$ являются величинами, которые, в основном, определяют зависимость теплопроводности от температуры. При высоких температурах ($T \gg \theta_D$) удельная теплоемкость приближается к предельному значению, определяемому законом Дюлонга и Пти ($3Nk_B$), т. е. становится не зависящей от температуры, поэтому зависимость теплопроводности от температуры будет определяться преимущественно температурными изменениями длины свободного пробега фононов. Поскольку при этих температурах число фононов очень велико и изменяется с температурой линейно

$$\langle n(k, s) \rangle = \frac{1}{e^{h\omega(k, s)/(k_B T)} - 1} \approx \frac{k_B T}{h\omega(k, s)}, \quad (5.30)$$

то вероятность возникновения процессов переброса будет увеличиваться с ростом температуры и следует ожидать, что частота столкновений τ^{-1} будет расти пропорционально температуре T , а, следовательно, длина свободного пробега фонона будет изменяться обратно пропорционально температуре:

$$\lambda_{\phi} \sim 1/T. \quad (5.31)$$

Тогда при $T \gg \theta_D$

$$K_{\text{реш}} \sim 1/T. \quad (5.32)$$

При понижении температуры ($T < \theta_D$) среднее число фононов, способных принять участие в процессах переброса, спадает по экспоненте:

$$\langle n(k, s) \rangle = \frac{1}{e^{h\omega(k, s)/(k_B T)} - 1} \approx e^{-\theta_D / T}. \quad (5.33)$$

Отсюда вероятность процесса переброса уменьшается тоже по экспоненте, а это означает, что и длина свободного пробега (как и время релаксации) фонона будет экспоненциально увеличиваться с понижением температуры:

$$\langle \lambda_\phi \rangle \sim e^{-\theta_D / T}. \quad (5.34)$$

Удельная теплоемкость с понижением температуры будет уменьшаться в соответствии с законом Дебая как T^3 , но рост теплопроводности преимущественно будет происходить за счет резко возрастающего экспоненциального члена для $\langle \lambda_\phi \rangle$, тогда

$$K_{\text{реш}} \sim T^3 \exp(\theta_D / T). \quad (5.35)$$

При приближении температуры к абсолютному нулю, когда вероятность процесса переброса становится малой, длина свободного пробега становится сравнимой с размерами образца и не зависит от температуры. При дальнейшем понижении температуры коэффициент теплопроводности вплоть до нуля будет резко спадать так же, как и теплоемкость, т. е. как T^3 .

Заметим, что дефекты кристаллической решетки также влияют на величину длины свободного пробега $\langle \lambda_\phi \rangle$, но это влияние уменьшается с понижением температуры, поскольку в этом случае наиболее важными являются длинноволновые фононы, длины волн которых при 1 К достигают значений порядка 100 межатомных расстояний. На такие волны не влияют дефекты порядка средних межатомных расстояний, но зато

они рассеиваются на поверхности кристалла, поэтому-то $\langle \lambda_{\phi} \rangle$, в основном, и определяются размерами образца.

Описанное выше поведение теплопроводности с температурой хорошо подтверждается многочисленными экспериментальными данными. На рис. 5.9 приведена типичная зависимость теплопроводности от температуры.

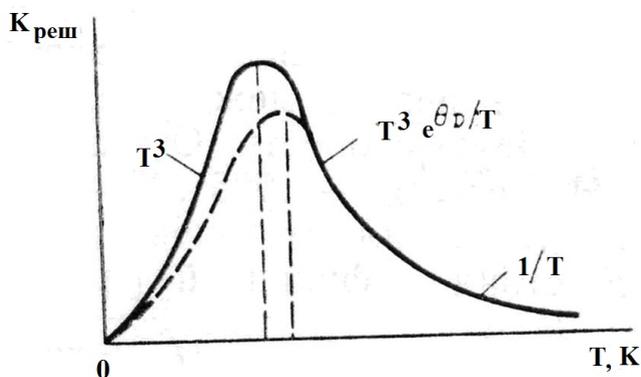


Рис. 5.9. Типичная зависимость теплопроводности от температуры для диэлектриков. Пунктирная кривая – теплопроводность образца меньших размеров, для которого максимум достигается при более высокой температуре.

5.3.2. Теплопроводность металлов. Учет вклада свободных электронов

Металлы, в отличие от других твердых тел, как правило, являются хорошими проводниками тепла и электричества. В 1853 г. Видеман и Франц установили, что отношение теплопроводности к электропроводности для большинства металлов прямо пропорционально температуре:

$$K / \sigma = LT. \quad (5.36)$$

Эта зависимость получила название закона Видемана - Франца. Позднее, в 1881 г. Л. Лоренц (L. Lorenz) заметил, что отношение $K/\sigma T$ имеет одинаковую величину для многих металлов, т.е. является константой, получившей впоследствии название числа Лоренца. Первой теорией, объяснявшей механизм передачи тепла в металлах, а также давшей обоснование закону Видемана - Франца, была теория Друде (1900 г.). Друде предположил, что передача теплоты в металлах осуществляется свободными электронами, являющимися одновременно носителями электричества. По Друде металл представляется в виде ящика, заполненного свободными электронами, для которых справедливы законы кинетической теории газов. Для того, чтобы металл был электронейтральным, считалось, что ящик заполнен соответствующим количеством положительно заряженных и более тяжелых частиц (ионов), которые неподвижны.

Друде использовал еще одно упрощение, считая, что все электроны в период между столкновениями имеют одну и ту же тепловую скорость. От этого упрощения отказался Х. Лоренц (H. Lorentz, 1905 г.) (не путать с Л. Лоренцем), который предположил, что электроны распределены по скорости в соответствии с функцией распределения Максвелла - Больцмана:

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/(2k_B T)}, \quad (5.37)$$

где n – концентрация электронов, m – масса электрона, v – скорость. В соответствии с этим распределением электроны при температуре T обладают всеми возможными значениями скоростей от 0 до $+\infty$, причем при отсутствии внешних сил все направления скоростей равновероятны и постоянно изменяются вследствие столкновений с положительно заряженными ча-

стицами. В промежутках между столкновениями взаимодействие электрона с другими электронами и ионами не учитывалось.

Для вычисления коэффициента электропроводности, следуя Друде, будем предполагать, что за единицу времени электрон испытывает столкновения, т. е. изменяет направление скорости с вероятностью, равной $1/\tau$, где τ – время релаксации или время свободного пробега электрона. За время τ электрон проходит расстояние между столкновениями, равное средней длине свободного пробега $\langle \lambda_{эл} \rangle = v \tau$.

Если к двум противоположным концам металла приложить разность потенциалов, создающую в каждой точке металла электрическое поле напряженности E , то между двумя столкновениями электрон под действием силы $F = eE$ (e – заряд электрона) будет двигаться равномерно-ускоренно. К концу промежутка времени τ , слагающая скорости по направлению вектора E изменится на величину, равную $(eE/m)\tau$. Поскольку в теории Друде предполагается, что после столкновения скорость электрона может иметь любые направления, то вклад от v в среднюю скорость электронов будет равен нулю, а средняя скорость электронов в направлении поля E будет равна среднему значению величины $(eE/m)\tau$, т. е.

$$\langle v_{ср} \rangle = (eE/m)\tau. \quad (5.38)$$

Это среднее значение скорости в ускоренном движении получило название дрейфовой скорости (отношение $\langle v_{ср} \rangle / E = b$ называется *подвижностью электронов*, размерность $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Существование у всех электронов этой слагающей скорости с постоянным направлением выражается в том, что в направлении, обратном вектору E , в металле будет происходить перемещение отрицательного электричества. При этом плотность тока можно вычислить, пользуясь известным выражением

$$j = ne \langle v_{cp} \rangle = \frac{ne^2 \tau}{m} E. \quad (5.39)$$

С другой стороны, плотность тока, согласно закону Ома, равна

$$j = \sigma E. \quad (5.40)$$

Сравнив выражения (5.39) и (5.40), видим, что

$$\sigma = ne^2 \tau / m = ne^2 \langle \lambda_{эл} \rangle / (mv). \quad (5.41)$$

При расчете коэффициента теплопроводности предполагается, что при наличии градиента температуры электроны от столкновения до столкновения проходят то же самое расстояние, равное средней длине свободного пробега $\langle \lambda_{эл} \rangle$, прежде чем передадут свою избыточную тепловую энергию атомам. Применяя к электронному газу представление кинетической теории газов, получим для коэффициента теплопроводности выражение, аналогичное найденному для фононов:

$$K_{эл} = 1/3 C_v^{эл} \langle v \rangle \langle \lambda_{эл} \rangle = 1/3 C_v^{эл} \langle v \rangle^2 \tau, \quad (5.42)$$

где $C_v^{эл}$ – теплоемкость электронного газа, $\langle \lambda_{эл} \rangle$ – длина свободного пробега электронов, $\langle v \rangle$ – средняя скорость электронов. Зная выражения (5.41) и (5.42) для $K_{эл}$ и σ , найдем их отношение

$$\frac{K_{эл}}{\sigma} = \frac{C_v^{эл} m v^2}{ne^2}. \quad (5.43)$$

Далее Друде, воспользовавшись результатами кинетической теории и положив $C_v^{\text{эл}} = 3/2 nk_B$, а $mv^2/2 = 3/2 k_B T$, получил из (5.43) выражение

$$\frac{K_{\text{эл}}}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T. \quad (5.44)$$

Это и есть закон Видемана и Франца, где постоянная $L = 3/2 (k_B/e)^2 = 1,11 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К² независимо от сорта металла. Постоянная L носит название – число Лоренца. Если сравнить число Лоренца, полученное в теории Друде – Лорентца, с экспериментальным числом, усредненным по многим металлам, равным $2,44 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К², то, как видим, согласие получается очень плохим. Это обстоятельство явилось весьма серьезным затруднением для электронной теории металлов.

Как видно из сказанного выше, для объяснения электропроводности и теплопроводности необходимо считать число свободных электронов в единице объема очень большим, но в таком случае тепловая энергия электронного газа ($mv^2/2 = 3/2 k_B T$) должна иметь значительную величину, а, следовательно, теплоемкость $C_v^{\text{эл}}$ должна приближаться к значению $3/2 nk_B$, чего в эксперименте никогда не наблюдается. Более того, при объяснении теплоемкости твердых тел в области температур $T > \theta_D$ приходится допустить, что электроны вообще не вносят вклада в теплоемкость и, как мы видели, электронный вклад в теплоемкость при комнатных температурах примерно в 100 раз меньше классического значения $3/2 nk_B$. Таким образом, классическая теория Друде—Лорентца приходит к противоречию, т. к. она требует большого числа электронов для объяснения электропроводности и малого числа электронов — для объяснения величины теплоемкости.

В 1927 г. Зоммерфельд для устранения указанного противоречия, сохранив основные исходные положения теории, перенес в нее приемы новой квантовой статистики Ферми -

Дирака, указав, что для электронов, подчиняющихся принципу запрета Паули, распределение Максвелла - Больцмана должно быть заменено распределением Ферми - Дирака:

$$f = \frac{(m/h)^3}{4\pi^3} \frac{1}{e^{(mv^2/2 - E_F)/(k_B T)} + 1}. \quad (5.45)$$

Заменив всюду распределение Максвелла - Больцмана на распределение Ферми - Дирака, Зоммерфельд получил для $K_{эл}$ и σ выражения

$$K_{эл} = \frac{2\pi^2}{9} \frac{\lambda_{эл} k_B T}{h} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (5.46)$$

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{e^2 \lambda_{эл}}{h} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (5.47)$$

Тогда из (5.46) и (5.47) найдем

$$\frac{K_{эл}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT. \quad (5.48)$$

где $L = \pi^2/3 \cdot (k_B/e)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К², что находится в превосходном согласии с экспериментальными данными. Заметим, что в реальной ситуации $K_{эл}/\sigma$ оказывается постоянной величиной, не зависящей ни от сорта металла, ни от температуры, только при обычных (комнатных) и более высоких тем-

пературах. В промежуточной области температур (между низкими и обычными) указанное отношение зависит от сорта металла и от температуры, поскольку теплопроводность в этой области меняется с температурой не так быстро, как это следует из закона Видемана - Франца, если определять теплопроводность металлов по их электропроводности. Это отклонение от закона Видемана - Франца связано с тем, что средние длины свободного пробега электронов, соответствующие тепло- и электропроводности, вообще говоря, различны, а не одинаковы как это предполагается в теории. Они с достаточно большой точностью равны только при высоких температурах.

Для качественной оценки поведения теплопроводности металлов в зависимости от температуры снова воспользуемся формулой

$$K_{\text{эл}} = 1/3 C_v^{\text{эл}} v_F \langle \lambda_{\text{эл}} \rangle. \quad (5.49)$$

Только здесь мы должны подставить вместо средней классической скорости теплового движения скорость, соответствующую энергии Ферми:

$$v_F = (h/m) (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (5.50)$$

а вместо классической удельной теплоемкости C_v взять теплоемкость электронного газа, полученную, исходя из квантовых представлений:

$$C_v^{\text{эл}} = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) n k_B. \quad (5.51)$$

Тогда формула (5.49) для коэффициента теплопроводности переписется в виде

$$K_{\text{эл}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{nk_B}{mv_F} \langle \lambda_{\text{эл}} \rangle > T. \quad (5.52)$$

В формуле (5.52) от температуры зависит только $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle$, которая определяется рассеянием электронов на фононах, при этом она будет тем меньше, чем плотнее фононный газ. Процесс рассеяния соответствует передаче импульса и энергии от электрона колебаниям решетки или наоборот, т.е. процесс рассеяния сводится к тому, что электрон испускает или поглощает фононы.

В случае высоких температур ($T > h\omega_D$) наиболее вероятно испускание и поглощение фононов с большими энергиями порядка $h\omega_D$. Но $h\omega_D \ll T$, поэтому из формулы (5.30) получаем что концентрация фононов $\langle n_\phi \rangle \approx T(h\omega_D)$. Как показано в квантовой теории твердого тела, взаимодействие фононов с электронами описывается матричным элементом гамильтониана взаимодействия, зависящим от импульса рассеяния, и полная вероятность W рассеяния с испусканием или, аналогично, с поглощением фонона оказывается пропорциональной T/h . Отсюда время релаксации (или все равно, что $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle$) будет $\tau \sim 1/W \sim h/T$. Поэтому $K_{\text{эл}} = \text{const}$, т.е. не зависит от температуры.

При низких температурах ($T \ll h\omega_D$) наибольшую роль в рассеянии электронов играют фононы с энергией $h\omega \sim T$. Поэтому энергия электронов существенно изменяется в каждом столкновении. Так как при каждом столкновении энергия меняется на величину порядка T , то для теплопроводности каждое столкновение эффективно. Соответствующее τ находится как $1/W$. Расчеты показывают, что W при низких температурах пропорциональна $(T/h) \cdot (T/h\omega_D)^2$. Отсюда

$$\tau \sim \langle \lambda_{\text{эл}} \rangle \sim \frac{h}{T} \left(\frac{h\omega_D}{T} \right)^2 \sim \frac{1}{T^3}. \quad (5.53)$$

Поэтому для металлов с понижением температуры коэффициент теплопроводности (формула 5.52), начиная с постоянной величины, при более высоких температурах будет возрастать пропорционально $1/T^2$.

При самых низких температурах вблизи абсолютного нуля, когда концентрация фононов становится малой, предельная длина свободного пробега $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle$ определяется дефектами и примесями и не зависит от температуры, тогда теплопроводность будет пропорциональна теплоемкости электронного газа, т.е. T .

В отличие от диэлектриков, где длина свободного пробега фононов при низких температурах, в основном, определяется размерами образца, в металлах длина свободного пробега электронов при этих температурах будет определяться дефектами и примесями. Это связано с тем, что энергия электронов (вблизи энергии Ферми), переносящих тепло, слабо зависит от температуры. Длина волны Де Бройля $\lambda = \hbar/(mv_F)$ таких электронов порядка средних межатомных расстояний. Поэтому электроны сильно рассеиваются на дефектах атомных размеров, и средняя длина свободного пробега $\langle \lambda_{\text{эл}} \rangle$ будет ограничена этими размерами.

Описанное поведение теплопроводности, связанной с переносом тепла свободными электронами, хорошо подтверждается экспериментальными данными. Типичная зависимость $K_{\text{эл}} = K_{\text{эл}}(T)$ в широком интервале температур имеет вид, показанный на рис. 5.10.

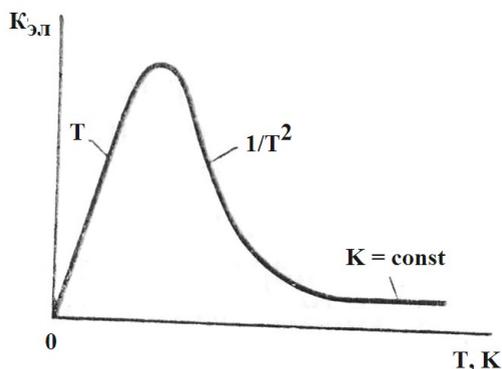


Рис. 5.10. Типичная зависимость теплопроводности от температуры для металлов

В заключение отметим, что теплопроводность металлов, в общем случае, складывается из теплопроводности, обусловленной фононами, и теплопроводности, обусловленной свободными электронами:

$$K = K_{\text{реш}} + K_{\text{эл}}. \quad (5.54)$$

Однако приведенное ниже сравнение теплопроводности диэлектриков и металлов говорит о том, что в металлах механизм теплопроводности, обусловленный фононами, «затушеван» гораздо более эффективным электронным механизмом переноса тепла. В диэлектрике длина свободного пробега фона при комнатной температуре $\lambda_{\phi} = 3 \cdot 10^{-6}$ см, скорость звука $v_{\text{зв}} = 10^5$ см/с и теплоемкость $C_v = 3R$, тогда

$$K_{\text{реш}} = 1/3 C_v \langle v_{\text{зв}} \rangle \langle \lambda_{\phi} \rangle = 1/3 \cdot 3R \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-6} = 0,3 R.$$

В металле, если считать, что тепло переносится электронами, то для одновалентных металлов $\langle \lambda_{эл} \rangle = 10^{-5}$ см, $v_F = 10^8$ см/с, $C_v^{эл} = 0,1$ R. Тогда

$$K_{эл} = 1/3 \cdot 0,1 \text{ R} \cdot 10^8 \cdot 10^{-5} = 0,3 \cdot 10^2 \text{ R}.$$

Если принять, что фононный вклад в теплопроводность металла сравним с величиной теплопроводности в диэлектрике, то

$$K_{эл} / K_{реш} = 10^2,$$

т. е. теплопроводность, обусловленная электронами, в 100 раз выше теплопроводности, обусловленной фононами. Заметим также, что для чистых веществ величины теплопроводности в максимуме зависимости $K = K(T)$ различаются не слишком сильно [от 1000 до 20000 Вт/(м·К)] для многих металлов и неметаллических кристаллов, но теплопроводность по обе стороны от максимума (ср. рис. 5.9 и 5.10) спадает с температурой для неметаллов более быстро, чем для металлов. Поэтому при достаточно низких и достаточно высоких температурах неметаллы проводят тепло хуже, чем металлы. Правда, имеются исключения из этого правила. Так, алмаз ($K_{реш} = 550$ Вт/(м·К)) при комнатной температуре проводит тепло лучше, чем самый хороший проводник тепла серебро ($K_{эл} = 407$ Вт/(м·К)). Эта аномалия, как показал анализ, связана с жесткостью межатомной связи и с массой частиц, составляющих кристалл. Чем жестче связь и чем меньше масса частиц, тем выше коэффициент теплопроводности.

6. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Введение

Магнетизм – это особая форма физического взаимодействия между *движущимися электрическими зарядами* или между телами с существующим магнитным моментом. Передача магнитного взаимодействия осуществляется *магнитным полем*. Источником магнитного поля являются движущиеся электрические заряды. Только такие заряды создают магнитный момент, представляемый иначе *магнитным диполем*.

Для количественного описания магнитных явлений в твердых телах вводятся аксиальные векторы: вектор напряженности магнитного поля \mathbf{H} , вектор магнитной индукции \mathbf{B} и вектор намагниченности \mathbf{J} .

Напряженность магнитного поля \mathbf{H} , определяемая на расстоянии a от проводника, по которому протекает ток \mathbf{I} , равна: $\mathbf{H} = I / 2\pi a$; что и определяет размерность напряженности $[\mathbf{H}] = \text{А/м}$. Таким образом, напряженность магнитного поля не зависит от магнитных свойств среды. (В центре кругового тока – витка с радиусом R – напряженность $\mathbf{H} = I / 2R$).

Магнитная индукция \mathbf{B} – основная характеристика магнитного поля в веществе – представляет собой среднее значение суммарной напряженности микроскопических магнитных полей, создаваемых отдельными электронами и другими элементарными частицами. В вакууме величина \mathbf{B} определяется только величиной напряженности поля: $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$. Здесь магнитная постоянная $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$ необходима для описания магнетизма в системе единиц СИ. Размерность магнитной индукции в системе СИ: $[\mathbf{B}] = \text{Т}$ (тесла), а в системе СГС - $[\mathbf{B}] = \text{Гс}$ (гаусс); $1 \text{ Т} = 10^4 \text{ Гс}$.

Магнитный момент \mathbf{M} – одна из важных характеристик магнитных свойств тела. Источником магнетизма, как указы-

валось выше, являются как макро-, так и микроскопические токи. Вектор магнитного момента записывается по аналогии с электрическим дипольным моментом, только имеются в виду не электрические диполи, а магнитные (образованные токами в замкнутых контурах). Магнитный момент имеет размерность $[M] = A \cdot m^2$ и является суммой всех элементарных магнитных откликов, индуцированных в веществе под действием магнитного поля, или же образующихся спонтанно.

Намагниченность J представляет собой плотность магнитного момента M , т. е. магнитный момент единицы объема V вещества: $J = M / V$. Это – макроскопическая характеристика магнитного состояния тела. В системе СИ размерность J совпадает с размерностью напряженности поля: $[J] = A/m$.

Векторы B , H и J связывают между собой материальные тензоры второго ранга – *магнитная проницаемость μ* и *магнитная восприимчивость \varkappa* :

$$B = \mu_0 \mu H = \mu_0 H + J, \quad (6.1)$$

$$J = \mu_0 \varkappa H, \quad (6.2)$$

$$\mu = 1 + \varkappa. \quad (6.3)$$

Как магнитная проницаемость, так и магнитная восприимчивость – относительные величины, т.е. безразмерные. В вакууме относительная магнитная проницаемость $\mu = 1$, поскольку при отсутствии вещества магнитная восприимчивость равна нулю: $\varkappa = 0$.

Однако аналогия между электрическими и магнитными явлениями является чисто формальной. Это следует, например, из рис. 6.1, где сравниваются электрический диполь и магнитный диполь.

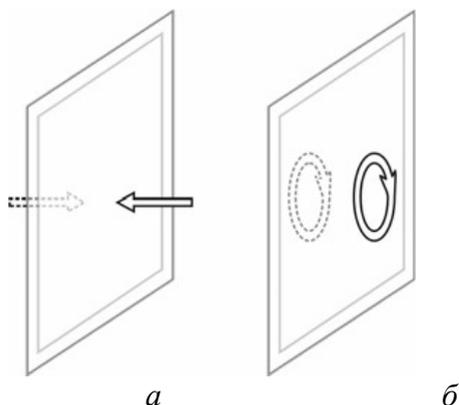


Рис. 6.1. Зеркальное отражение: *а* – от электрического диполя; *б* – от магнитного диполя.

Электрический диполь представляет собой систему двух разделенных в пространстве электрических зарядов, одинаковых по величине и противоположных по знаку. Условно электрический диполь может быть обозначен стрелкой (полярным вектором). *Магнитный диполь* образован движением электрических зарядов и условно может быть представлен круговым электрическим током; он является аксиальным вектором.

Для обоих диполей потенциал электрического (магнитного) поля уменьшается с расстоянием как $1/r^2$. Однако на этом их сходство кончается. Существенное различие между диполями можно увидеть, отразив их в зеркале, рис. 6.1. При этом электрический диполь изменяет свое направление на обратное, а магнитный диполь свое направление сохраняет. Напротив, при операции, называемой «инверсией времени» (при которой мысленно ход времени изменяется на обратный), электрический диполь не изменится, а магнитный диполь изменит свой знак на противоположный, поскольку порождаю-

щие его движущиеся заряды при инверсии времени должны были бы двигаться в противоположном направлении.

В макроскопическом случае «магнитным диполем» является замкнутый контур электрического тока в проводниках или полупроводниках. При микроскопических процессах причиной магнитных свойств вещества являются внутренние («скрытые») формы движения электрических зарядов, которые можно описать только в квантовой механике. Считается, что микроскопический магнитный диполь создается:

- *изменением орбитального момента электронной оболочки атома (иона, молекулы);*

- *наличием «собственного вращения» = спина самих электронов;*

- *наличием орбитального момента количества движения, обусловленного движением электронов вокруг ядра.*

Первое обстоятельство приводит к диамагнитной составляющей намагниченности, а второе и третье – к образованию парамагнитной и ферромагнитной составляющих намагниченности.

В атомных масштабах для электронов имеются два типа «микроскопического тока» – орбитальные, связанные с переносом центра тяжести электронов в атоме, и спиновые, связанные с внутриатомным (ионным, молекулярным) движением электронов. Соответственно, характеристикой магнетизма является орбитальный и спиновый магнитные моменты электронов.

Протоны и нейтроны также обладают магнитными моментами, но ядерный магнетизм крайне мал (10^{-3}) по сравнению с электронным магнетизмом, так как магнитные моменты обратно пропорциональны массам частиц. Поэтому магнитные свойства в основном определяются электронами, так как электрон примерно на три порядка легче самого лёгкого атомного ядра – протона.

6.1. Классификация магнитных эффектов

В девятнадцатом веке Фарадеем были установлены два основных типа воздействия внешнего магнитного поля на вещества.

Во-первых, в соответствии с законом электромагнитной индукции, внешнее магнитное поле **всегда** создаёт в веществе такой индукционный электрический ток, магнитное поле которого направлено **против** начального поля. Таким образом, в веществе всегда возникает создаваемый внешним полем магнитный момент, направленный противоположно внешнему полю. Фарадей назвал этот эффект **диамагнетизмом**. Магнитное поле стремится «огнуть» диамагнетик (рис. 6.2а). Диамагнетик **отталкивается от любых полюсов постоянного магнита** и выталкивается из неоднородного магнитного поля (однако, с небольшой силой, поскольку эффект обычно является слабым).

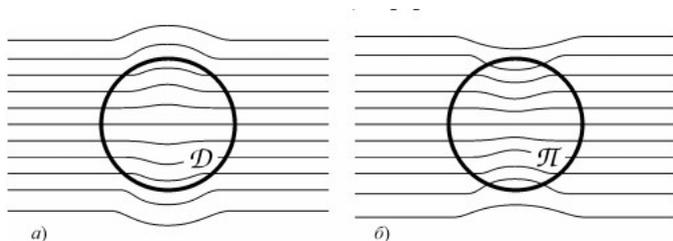


Рис. 6.2. Поведение диамагнетика (D) и парамагнетика (π) в магнитном поле

Во-вторых, если атом изначально обладает отличным от нуля магнитным моментом (или спиновым, или орбитальным, или и тем, и другим), то внешнее магнитное поле будет стремиться ориентировать его **вдоль** своего направления. В результате возникает параллельный внешнему полю магнит-

ный момент, который был назван Фарадеем *парамагнитным*. Магнитное поле как бы «втягивается» в парамагнетик (рис. 6.2 б). Парамагнетики *притягиваются к любым полюсам постоянного магнита*. Поскольку явление диамагнетизма существует всегда, то такое притяжение указывает на преобладание парамагнетизма над диамагнетизмом в данном веществе.

Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля ($J = \mu_0 \chi H$) для некоторых типичных случаев показана на рис. 6.3. Индуцированный в веществе внешним полем магнитный момент может быть как положительным, так и отрицательным. На рис. 6.3а сравнивается зависимость индуцированной магнитным полем намагниченности диа- и парамагнетиков. Для этих слабых магнетиков для получения заметного эффекта нужны большие поля (сотни эрстед).

Существенное влияние на магнитные свойства вещества могут оказать также внутренние взаимодействия (как электрической, так и магнитной природы) между частицами – носителями магнитного момента (атомами, ионами, молекулами). Благодаря этим взаимодействиям иногда оказывается энергетически выгоднее ситуация, при которой в веществе существует самопроизвольная (существующая в отсутствие внешнего магнитного поля) упорядоченность в ориентации магнитных моментов частиц: атомный магнитный порядок. В этих ситуациях обычно говорят о сильном магнетизме. На рис. 6.3б показана зависимость индуцированной намагниченности ферромагнетика от магнитного поля. В этом случае уже при напряженности поля в несколько эрстед намагниченность оказывается в тысячи раз большей, чем в диа- и парамагнетиках.

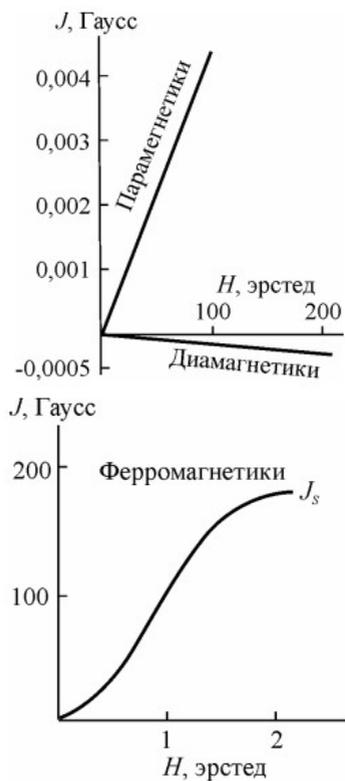


Рис. 6.3. Зависимость индуцированного магнитного момента от приложенного внешнего магнитного поля:
а – диа- и парамагнетики, *б* – ферромагнетик

В диамагнетиках собственные магнитные моменты отсутствуют – намагничение индуцируется внешним полем. Парамагнетизм обязан именно существованию собственных магнитных моментов, но они в отсутствие магнитного поля не упорядочены, как показано на рис. 6.4 *а*. Намагничение в парамагнетиках, также, как и в диамагнетиках, индуцируется

внешним магнитным полем (рис. 6.3а), но путем ориентации уже существующих собственных магнитных моментов.

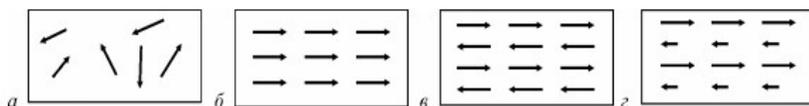


Рис. 6.4. Схемы упорядочивания магнитных моментов отдельных атомов, составляющих: *а* - парамагнетик, *б* - ферромагнетик, *в* - антиферромагнетик и *г* – ферримагнетик.

В ряде случаев магнитная структура твердого тела характеризуется разного вида самопроизвольным (спонтанным) упорядочением. Кристаллы и поликристаллы, в которых собственные атомные магнитные моменты ориентированы параллельно друг другу, называются **ферромагнетиками**, рис. 6.4 б. Соответственно, **антиферромагнетиками** называются вещества, в которых соседние атомные магнитные моменты расположены антипараллельно, рис. 6.4 в. Антиферромагнетизм и ферромагнетизм могут сосуществовать в одном кристалле – это означает, что антиферромагнитная компенсация атомных магнитных моментов оказывается неполной, рис. 6.4 г. Такой важный для технических применений случай магнетизма называют **ферримагнетизмом**, а соответствующие вещества – **ферритами**. Кроме сравнительно простых коллинеарных ферро- и антиферро- и ферримагнитных атомных структур, показанных на рис. 6.4 б,в,г, наблюдаются и более сложные – неколлинеарные магнитные структуры (винтовые, треугольные и др.).

Таким образом, магнитные свойства вещества можно условно разделить на **слабый магнетизм** (диамагнетизм, парамагнетизм), и **сильный магнетизм** (ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм).

При намагничивании вещества в зависимости от природы магнетизма величина статической магнитной восприимчи-

ности μ может быть как положительной, так и отрицательной. Поэтому в веществах *величина μ может быть как больше 1, так и меньше 1*. Сверхпроводники (в которых удельное электрическое сопротивление $\rho = 0$) характеризуются также величиной $\mu = 0$, они являются как бы «идеальными диамагнетиками».

Сложность атомной структуры веществ, построенных из огромного числа разнообразных частиц, приводит к практически неисчерпаемому разнообразию их магнитных свойств. При рассмотрении твердых тел в магнитном поле для них употребляют общий термин «*магнетики*».

6.2. Ферромагнетизм

В кристалле каждый атом, обладающий магнитным моментом (к ним относятся в основном кристаллы, содержащие d - и f -металлы), создает вокруг себя магнитное поле. Если магнитный момент атома достаточно велик, то создаваемое им постоянное магнитное поле может вынудить магнитные моменты ближайших соседей сориентироваться так же, как и он сам. Это может произойти в том случае, если энергия взаимодействия магнитных моментов атомов больше, чем энергия тепловых колебаний ($k_B T$) кристаллической решетки. Взаимодействие между магнитными моментами атомов может быть двух типов: обменное и дипольное. Обменное взаимодействие является чисто квантовым эффектом и обычно сильнее, чем дипольное.

Тем не менее, расчеты показывают, что только магнитное взаимодействие спинов не способно обеспечить их параллельную ориентацию, характерную для ферромагнетиков при температуре ниже точки Кюри. Вейсс предположил, что к устойчивой ориентации спинов приводит молекулярное поле, которое имеет немагнитную природу. Френкелем было показано, что силы, заставляющие магнитные моменты атомов

определенным образом ориентироваться друг относительно друга, имеют электростатическую природу. Они возникают в результате *обменного взаимодействия* электронов внутренних недостроенных оболочек атомов.

Обменное взаимодействие является электростатическим, но это не простое (кулоновское), а квантовое взаимодействие. В механизме обменного взаимодействия электронов важная роль отводится направлению спинов соседних атомов. Обменным его назвали потому, что в процессе данного взаимодействия электроны соседних магнитных атомов как бы обмениваются своими местами. Результатом обменного взаимодействия электронов является то, что спиновые моменты электронов устанавливаются параллельно друг другу, так что возникает спонтанная намагниченность (без участия внешнего поля H). Поскольку спиновый и орбитальный моменты электронов взаимосвязаны, то можно говорить, что спонтанная намагниченность создается упорядочением магнитных моментов атомов. При температуре Кюри тепловое движение разрушает упорядоченное расположение моментов атомов, созданное обменным взаимодействием. Отсюда следует, что чем больше обменное взаимодействие в ферромагнетике, тем выше должна быть температура Кюри, при которой разрушается магнитный порядок.

В обменный интеграл входят как положительные, так и отрицательные члены, поэтому его знак может быть как положительным, так и отрицательным. Этот знак определяет, какая ориентация спинов электронов, участвующих в обменной связи, является энергетически выгодной: параллельная или антипараллельная. Первый случай соответствует ферромагнетизму, а второй – антиферромагнетизму.

Таким образом, разницу кулоновской энергии между случаями параллельных и антипараллельных спинов описывает обменное взаимодействие. Для ферромагнетиков и антиферромагнетиков этот параметр имеет противоположный знак.

Из-за того, что обменное взаимодействие наблюдается для перекрывающихся орбиталей, следует, что это взаимодействие является *близкодействующим* – преимущественно между ближайшими соседями. Напротив, взаимодействие спинов – собственных магнитных диполей, имеющих место в решетке магнитных ионов, – является *дальнодействующим* и называется диполь-дипольным. Поэтому основными магнитными взаимодействиями являются обменное и диполь-дипольное.

Ферромагнетизм обнаруживают кристаллы только 9 химических элементов: это три *3d*-металла (Fe, Co, Ni) и шесть *4f*-металлов (Ga, Dy, Tb, Ho, Er, Tm). Однако имеется огромное число ферромагнитных сплавов и химических соединений. Общим признаком для всех ферромагнетиков является наличие в атомах внутренних недостроенных *d*- или *f*-электронных оболочек и положительный знак обменного интеграла, обуславливающего параллельную ориентацию спинов. Они являются теми необходимыми и достаточными условиями, при которых возникает ферромагнетизм.

6.3. Температурная зависимость магнитной проницаемости

Намагниченность J объемного образца определяется как полный магнитный момент единицы объема, индуцированный внешним полем H . Магнитный «отклик» кристалла на приложенное поле H характеризуется магнитной восприимчивостью χ , поскольку $J = \mu_0 \chi H$. В ферромагнитных материалах величина $\chi \gg 1$ и практически равна магнитной проницаемости, определяемой из соотношения $B = \mu_0 \mu H$. Таким образом, в ферромагнетиках $\chi \approx \mu$, а $B \approx J$.

По мере охлаждения от высоких температур (т.е. охлаждения из неупорядоченной парамагнитной фазы) магнитная проницаемость возрастает и достигает максимума при температуре Кюри (T_K), рис. 6.5. В парамагнитной фазе вдали от

точки перехода в ферромагнитную фазу выполняется закон Кюри-Вейсса:

$$\chi \approx \mu = C / (T - \theta), \quad (6.4)$$

где C – постоянная Кюри-Вейсса и θ – температура Кюри-Вейсса, несколько отличающаяся от температуры фазового превращения – температуры Кюри T_K .

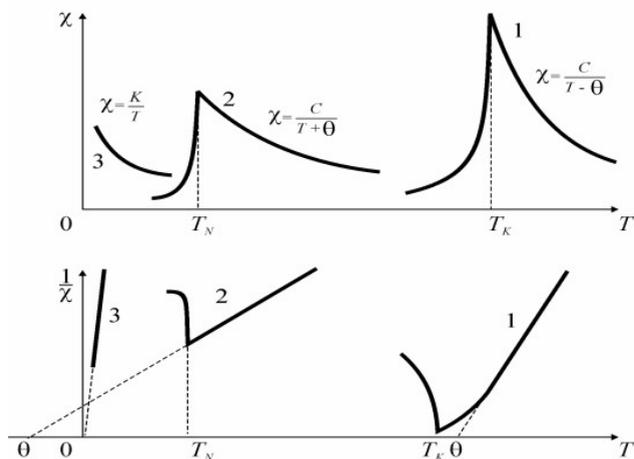


Рис. 6.5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и обратной восприимчивости для различных магнитных материалов: 1 – ферромагнетик; 2 – антиферромагнетик; 3 – парамагнетик.

Как видно из зависимости обратной восприимчивости, вблизи фазового перехода критический рост $\chi(T)$ несколько замедляется, и поэтому $\theta \neq T_K$. Как только кристалл становится ферромагнитным, в нем появляется спонтанное внутреннее поле, так что измеряемая в слабом поле H величина $\chi \approx \mu$

снижается с уменьшением температуры, образуя резкий максимум при $T = T_K$. Однако в сильном магнитном поле величина $\chi \approx \mu$ продолжает возрастать и при дальнейшем понижении температуры и ниже точки Кюри, так что острый температурный максимум $\chi \approx \mu$ не наблюдается.

6.4. Доменная структура ферромагнетиков

Обычно магнитный момент объемных ферромагнитных материалов ниже точки Кюри значительно меньше, чем его теоретический предел, рассчитываемый для того случая, когда все атомные моменты направлены одинаково. Это объясняется образованием доменов. Доменами называются области, в которых все магнитные моменты атомов направлены одинаково, так что в пределах одного домена намагниченность достигает насыщения, т.е. принимает максимально возможное значение. Однако у разных доменов в магнитном кристалле (или поликристалле) векторы намагниченности не параллельны друг другу. Таким образом, полная намагниченность всего ферромагнитного образца меньше, чем при полном упорядочивании ориентации всех атомных магнитных моментов. Примеры доменной структуры показаны на рис. 6.6.

Полидоменная структура появляется в ферромагнетике благодаря тому, что она способствует уменьшению магнитной энергии образца при формировании доменов. Предположим, что ферромагнитный кристалл состоит всего из одного домена, т.е. под влиянием обменных сил спины всех электронов нестроенных оболочек атомов выстроились параллельно друг другу, как показано на рис. 6.6a (сверху). Кристалл создает в окружающем пространстве магнитное поле. Но такое состояние является неустойчивым, так как ему соответствует максимум энергии магнитного взаимодействия. Более устойчивым будет такое состояние, при котором магнитные поля соприкасающихся областей смыкаются, т.е. состояние, в котором со-

седние области кристалла намагничены противоположно друг другу.

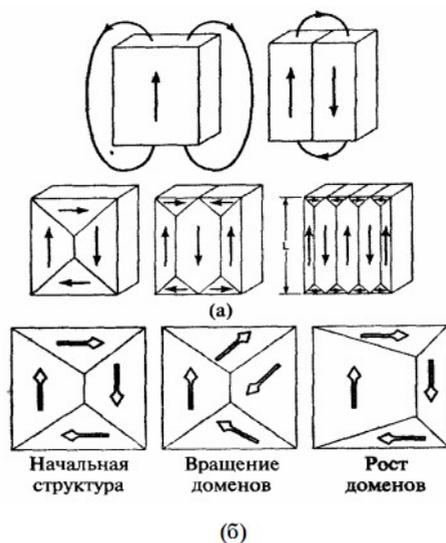


Рис. 6.6 (а) Примеры доменной структуры ферромагнетиков, (б) изменения доменной структуры путем смещения стенок доменов и роста доменов под действием магнитного поля.

Дальнейшее разбиение кристалла на домены еще более понижает энергию намагниченого кристалла, но до определенного предела. Дело в том, что стенка между доменами вызывает упругие напряжения в кристалле. Такие переходные слои между доменами получили название «*стенок Блоха*», рис. 6.7. Это – переходный слой, разделяющий два домена, намагниченных в различных направлениях. Основная идея введения представления о стенке Блоха связана с тем, что изменение направления спинов при переходе от одного домена к другому, имеющему иное направление намагниченности, не может происходить скачком на какой-то атомной плоскости. Изменение

направления происходит только постепенно и захватывает много атомных плоскостей. Причина постепенности этого перехода обусловлена тем, что для полного изменения направления спинов обменная энергия будет меньше, когда изменение распределено по многим спинам, чем, когда это изменение происходит скачком. В железе толщина переходного слоя – доменной стенки – равна примерно 300 постоянных решетки (около 1000 А). Результирующий размер домена зависит от многих причин, но обычно размер домена не превосходит нескольких микрометров.

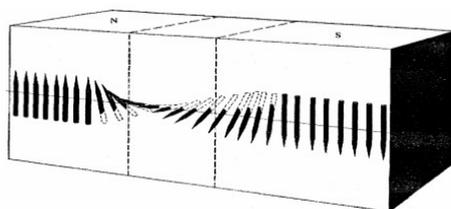


Рис. 6.7. Структура переходного слоя между доменами («стенка Блоха»).

Таким образом, в отсутствие внешнего поля кристалл ферромагнетика должен состоять из большого числа отдельных относительно мелких областей, намагниченных до насыщения – доменов. Друг от друга домены отделены слоями – доменными стенками, – в которых происходит переход спинов от ориентации, свойственной одному домену, к ориентации, свойственной соседнему домену.

6.5. Кривая намагничивания

Спонтанное намагничивание анизотропно и поэтому осуществляется в первую очередь в направлениях «легкого намагничивания». При отсутствии внешнего поля домены ори-

ентируются друг относительно друга так, что суммарный магнитный момент ферромагнетика в целом равен нулю, поскольку это отвечает минимуму свободной энергии системы. В приложенном поле H ферромагнетик намагничивается, приобретая отличный от нуля магнитный момент. По характеру физических явлений, протекающих в ферромагнетике, процесс намагничивания можно разделить на три стадии.

1. *Процесс смещения границ доменов.* Поместим кристалл, показанный на рис. 6.6б, в магнитное поле H . Ориентация вектора намагниченности различных доменов по отношению к H не одинакова. При усилении H энергетически выгодным будет рост наиболее благоприятно ориентированного домена за счет других доменов. Этот рост происходит путем смещения границ доменов. Поэтому первая стадия намагничивания получила название *процесса смещения*. Смещение границ происходит до тех пор, пока благоприятно ориентированный домен не распространится на весь кристалл. На рис. 6.8 приведена кривая намагничивания монокристалла. Процесс смещения выражен на этой кривой участком *a*. При небольших H намагничивание происходит плавно и обратимо, в сильных полях – скачкообразно и необратимо, обуславливая эффект Баркгаузена.

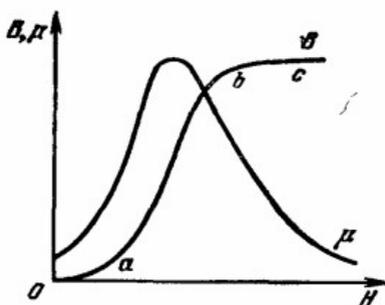


Рис. 6.8. Зависимость магнитной индукции B и магнитной проницаемости μ от напряженности магнитного поля

2. *Процесс вращения.* При дальнейшем увеличении поля H начинается поворот спонтанной намагниченности V_{cn} в направлении к полю. Процесс намагничивания здесь протекает значительно медленнее, чем на первой стадии, и завершается тогда, когда вектор V_{cn} располагается вдоль H . Намагниченность достигает при этом технического насыщения (рис. 6.8, участок б).

3. *Парапроцесс.* По достижении технического насыщения рост намагниченности с увеличением H хотя и резко уменьшается, но совсем не прекращается. Объясняют это тем, что при температуре, отличной от абсолютного нуля, не все спины спонтанно намагниченных областей ориентированы параллельно друг другу. Вследствие теплового движения атомов часть спинов имеет разупорядоченную ориентацию. Приложение сильного магнитного поля может вызвать переориентацию этих спинов. Намагничивание, отвечающее парапроцессу, состоит в такой переориентации спинов (рис. 6.8, участок с).

Из соотношения $V = \mu_0 \mu H$ следует, что магнитная проницаемость при намагничивании изменяется в зависимости от напряженности поля H : $\mu \sim dB/dH$. На участке резкого возрастания магнитной индукции V при увеличении H величина μ достигает максимума (рис. 8). Когда же темп повышения $V(H)$ снижается, то μ падает по мере роста H . Для разных ферромагнитных материалов начальная величина $\mu = 10^2 - 10^3$, а в максимуме может достигать величины $\mu = 10^3 - 10^6$.

6.6. Магнитный гистерезис

На рис. 6.9 приведена кривая полного цикла перемагничивания ферромагнетика. При перемагничивании магнитный момент M сначала возрастает до своего максимального значения – спонтанной намагниченности M_s , а при последующем

уменьшении магнитного поля отстает от его изменения, так что при $H = 0$ индукция равна не нулю, а величине M_r .

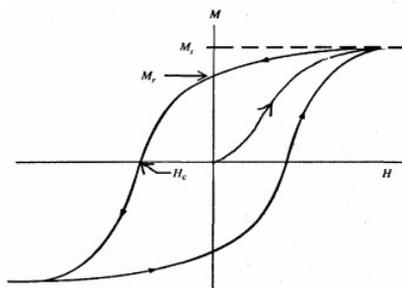


Рис. 6.9. Магнитный гистерезис

Явление отставания M от H при перемагничивании получило название *магнитного гистерезиса*, а намагниченность M_r называется *остаточным магнетизмом*. Для его исчезновения требуется приложение размагничивающего поля H_c , которое называют *коэрцитивной силой*. Замкнутую кривую на рис. 6.9, описывающую цикл перемагничивания, называют *петлей гистерезиса*. Площадь петли пропорциональна работе перемагничивания единицы объема ферромагнетика. В процессе перемагничивания эта работа полностью переходит в теплоту и характеризует потери на гистерезис. Поэтому при многократном перемагничивании ферромагнетик нагревается, и тем интенсивнее, чем больше площадь петли гистерезиса.

В зависимости от формы и площади петли гистерезиса ферромагнитные материалы разделяют на “мягкие”, или низкокоэрцитивные, и “жесткие”, или высококоэрцитивные.

6.7. Антиферромагнетизм

При отрицательном знаке обменного интеграла более выгодной является антипараллельная ориентация спинов соседних узлов решетки кристалла. В этом случае расположение

спинов может быть упорядоченным, но спонтанная намагниченность не возникает, так как спиновые магнитные моменты соседних узлов решетки направлены антипараллельно и компенсируют друг друга (рис. 6.4в). В таком кристалле как бы совмещены две кристаллические решетки, намагниченные противоположно.

Структура с антипараллельным упорядочением спинов возникает в конкуренции с хаотическим разупорядочивающим тепловым движением – ниже некоторой температуры, называемой точкой Нееля T_N . Выше этой температуры нескомпенсированные спины в частично-заполненных d и f -оболочках атомов переходных металлов разупорядочены и при $T > T_N$ образуют своеобразную парамагнитную систему с особенной температурной зависимостью магнитной восприимчивости: $\chi = C/(T+\theta)$, где C – постоянная Кюри-Вейсса, но θ – температура, которая (в отличие от параэлектрической фазы ферромагнетиков) находится в нереальной отрицательной области температурной шкалы Кельвина, рис. 6.5, кривая 2.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетиков (АФМ) указывает на возникновение резкой анизотропии в магнитных свойствах ниже температуры фазового перехода. Спонтанная антипараллельная ориентация спинов электронов близлежащих атомов не только «подавляет» электронную проводимость, но обладает различной «жесткостью» к ориентирующему влиянию приложенного извне «измерительного» магнитного поля.

Примечательным является то обстоятельство, что в разупорядоченной (парамагнитной) фазе АФМ соединения обычно относятся к проводникам, поскольку в их электронном спектре отсутствует запрещенная зона (как в металлах). Однако по мере снижения температуры и перехода в антиферромагнитную фазу (в точке Нееля) в электронном спектре открывается энергетическая щель, так что АФМ соединения становятся полупроводниками или диэлектриками. Таким образом,

в антиферромагнитных соединениях d и f -металлов происходит фазовый переход типа «диэлектрик-металл».

6.8. Ферримагнетизм

Кроме полностью магнитно-скомпенсированных антиферромагнетиков существует много кристаллов и поликристаллов, у которых магнитные моменты подрешеток, хотя и направлены навстречу друг другу, но существенно отличаются по величине (рис. 6.4 z). Сложные структуры обусловлены различной природой образующих их атомов, а также неодинаковы количеством нескомпенсированных электронов в d и f -оболочках. Такие магнетики обладают свойствами, подобными ферромагнитным материалам, поскольку в них возможно спонтанное намагничивание, так как разность магнитных моментов подрешеток отлична от нуля. Подобные вещества называются *ферримагнетиками*.

Обычно в ферримагнетиках магнитные моменты направлены антипараллельно. Как правило, это взаимодействие является *косвенным* обменным взаимодействием, при котором отсутствует прямое перекрытие волновых функций магнитных ионов. Учёт перекрытия волновых функций диамагнитных анионов (например, O^{2-}) с волновыми функциями магнитных катионов переходных металлов (например, Fe^{+3}) приводит к возможности обменного взаимодействия через виртуальные, возбуждённые состояния (рис. 6.10).

В основном состоянии (рис. 6.10*a*) $2p$ -оболочка иона кислорода полностью заполнена и, несмотря на перекрытие волновых функций (p -орбиталей O^{2-} и d -орбиталей Fe^{+3}) обменное взаимодействие отсутствует.

В возбуждённом состоянии (рис. 6.10 *б*) один из p -электронов кислорода переходит на $3d$ -оболочку иона железа. По правилу Хунда перейти должен тот электрон, спин которого антипараллелен спином электронов в наполовину заполнен-

ной оболочке иона Fe^{3+} . Оставшийся на $2p$ -оболочке электрон за счёт отрицательного обменного взаимодействия ориентирует спины электронов соседнего иона железа так, как показано на рис. 6.10.

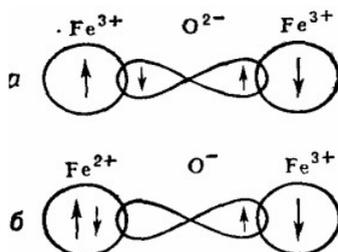


Рис. 6.10. Схема, иллюстрирующая косвенное обменное взаимодействие в системе $\text{Fe}^{+3} - \text{O}^{-2} - \text{Fe}^{+3}$: *а* – основное состояние; *б* – возбуждённое состояние

В результате возникает косвенное обменное антиферромагнитное взаимодействие между катионами железа. Интенсивность косвенного взаимодействия растёт с увеличением перекрытия электронных оболочек анионов и катионов, т.е. с усилением ковалентной связи. Так как ковалентные связи не являются центрально симметричными, то и косвенное обменное взаимодействие достигает часто максимального значения, когда три взаимодействующих иона не находятся на одной прямой. Поэтому в сложных структурах антиферромагнетиков компенсация магнитных моментов спинов оказывается неполной.

Существование в ферримагнетиках нескольких различных подрешеток приводит к более сложной температурной зависимости спонтанной намагниченности, рис. 6.11, чем при обычном ферромагнетизме. Это связано с тем, что зависимо-

сти спонтанных намагниченностей разных подрешеток могут отличаться.

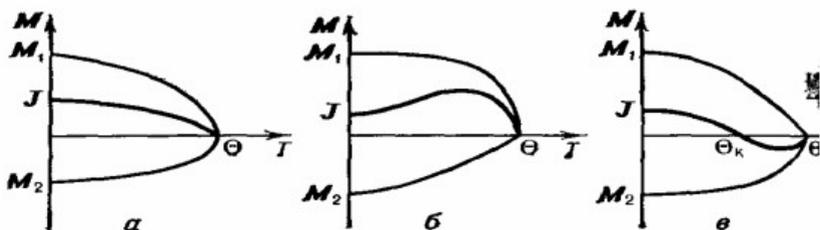


Рис. 6.11. Различные типы температурной зависимости намагниченности подрешеток (M_1 и M_2) и спонтанной намагниченности (J) для ферримагнетика с двумя магнитными подрешетками.

Достоинством ферримагнетиков является то, что в них хорошие магнитные свойства (высокая магнитная проницаемость, большое магнитное насыщение) сочетаются с большим электрическим сопротивлением, что особенно ценно в технике СВЧ так как обуславливает малые потери электромагнитной энергии.

6.9. Суперпарамагнетизм

Суперпарамагнетизм – это форма магнетизма, проявляющаяся у очень малых ферромагнитных и ферримагнитных частиц. Если такие частицы достаточно малы (с линейными размерами $100 - 10 \text{ \AA}$ и меньше), то они переходят в *однодоменное* состояние, то есть становятся равномерно намагниченными по всему объёму. Однако направление намагниченности таких частиц благодаря тепловым флуктуациям хаотически изменяется подобно тому, как меняется под воздействием теп-

лового движения направление магнитных моментов атомов или ионов в парамагнетике, и при отсутствии внешнего магнитного поля средняя намагниченность суперпарамагнитных частиц равна нулю. В результате система малых частиц ведёт себя в магнитных полях и при изменении температуры подобно *парамагнитному газу* из N атомов (N – число однодоменных частиц, каждая из которых обладает магнитным моментом M). Для неё выполняется закон Кюри в слабых магнитных полях. Но во внешнем магнитном поле такие частицы ведут себя как *парамагнетики* даже при температуре ниже точки Кюри или точки Нееля. Тем не менее, магнитная восприимчивость суперпарамагнетиков намного больше, чем парамагнетиков, что, безусловно, интересно для практических применений.

7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

7.1. Полярные диэлектрики

7.1.1. Дипольные моменты и структура кристаллов

Структуру кристаллического диэлектрика можно в первом приближении рассматривать как систему электрических зарядов, определенным образом расположенных в пространстве в соответствии с законами симметрии. Химические связи между структурными элементами в предельных случаях могут быть ионными или ковалентными. В структурах большинства реальных кристаллов химические связи между атомами являются промежуточными: они включают в себя как электростатическое взаимодействие структурных элементов, обусловленное смещением электронных оболочек, так и квантовое взаимодействие, вызванное их перекрытием.

Электростатическое взаимодействие структурных элементов можно учесть, приписав каждому атому некоторый эффективный заряд e^* .

$$e^* = Ke^{ион}. \quad (7.1)$$

Для идеальных ионных кристаллов эффективные заряды, естественно, равны валентностям соответствующих ионов, т.е. $K=1$. Для кристаллов с ковалентными связями эффективные заряды должны равняться нулю ($K=0$).

Электрические свойства кристаллов определяются как величиной и знаком эффективных зарядов структурных элементов, так и их взаимным расположением, причем количественной характеристикой распределения электрических зарядов в структуре кристалла является *электрический момент*.

Для системы точечных зарядов электрический момент равен:

$$\vec{p} = \sum_i e_i \vec{r}_i, \quad (7.2)$$

где \vec{r}_i – радиус-вектор, проведенный из произвольно выбранной точки кристалла к i -му заряду. При непрерывном распределении заряда с объемной плотностью $\rho(r)$ электрический момент можно записать

$$\vec{p} = \int \rho(\vec{r}) \vec{r} dV. \quad (7.3)$$

Электрический момент пары зарядов одинаковой величины, но разных по знаку называется *дипольным моментом*

$$\vec{d} = e \vec{r}_j, \quad (7.4)$$

где \vec{r}_j – радиус-вектор, проведенный от отрицательного заряда к положительному заряду.

Если в системе имеется некоторое распределение зарядов, то ее эквивалентный дипольный момент может быть рассчитан как произведение суммарного заряда одного знака на расстояние R между электрическими центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов:

$$\vec{d} = \bar{R} \sum_i e_i^+, \quad (7.5)$$

где

$$R = \frac{\sum_i e_i^+ r_i^+}{\sum_i e_i^+} - \frac{\sum_i e_i^- r_i^-}{\sum_i e_i^-}. \quad (7.6)$$

В системе СИ за единицу измерения дипольного момента d принимается [Кл·м].

Если в элементарной ячейке кристалла "центры тяжести" всех положительных и отрицательных зарядов структурных элементов совпадают, то все дипольные моменты структуры равны нулю. Такие кристаллы будем называть *бездипольными*. В отличие от них *дипольными* кристаллами называются кристаллы, в которых имеется асимметрия в распределении электрических зарядов за счет несовпадения "центров тяжести" положительных и отрицательных зарядов. Существование дипольных моментов можно условно рассматривать как следствие поляризации структурных элементов под действием внутреннего электрического поля, создаваемого всеми зарядами и диполями структуры.

При макроскопическом описании поляризации, а также электропроводности, пьезоэлектрического эффекта, упругих свойств и др. можно не учитывать дискретность структуры и рассматривать кристалл как непрерывную однородную, но анизотропную среду. В этом случае симметрия кристаллов как непрерывной анизотропной среды описывается 32 точечными группами симметрии, а не 230 пространственными группами, если рассматривать кристалл как дискретную анизотропную среду. Поскольку симметрия физических свойств кристалла, определяется его точечной группой, все кристаллы делят на 32 кристаллографических класса кристаллов, соответствующие 32 точечным группам симметрии.

Используя известный из кристаллофизики принцип Неймана, можно произвести отбор классов кристаллов, которые должны обладать теми или иными физическими свойствами.

7.1.2. Принцип Неймана

Принцип Неймана формулируется следующим образом: элементы симметрии точечной группы кристалла содержатся среди элементов симметрии свойства. Другими словами, симметрия кристалла не может быть выше, чем симметрия любого его физического свойства. Это означает, что *симметрия кристалла должна быть подгруппой точечной группы, описывающей физическое свойство, либо иметь группу симметрии этого свойства.*

Зная симметрию полярного вектора ∞tt , можно показать, что кристаллы, имеющие отличный от нуля атомный дипольный момент, то есть *полярные* кристаллы, должны по своей точечной симметрии принадлежать к 10 полярным классам, являющимися подгруппами группы симметрии полярного вектора. Такими подгруппами группы ∞tt являются полярные точечные группы симметрии: $1, 2, 3, 4, 6, t, tt2, 3t, 4tt, 6tt$. Кристаллы, принадлежащие к этим классам, называются *пирозлектрическими*. Примером пирозлектриков являются кристаллы турмалина, сахара, сульфата лития и др.

По наличию или отсутствию полярных направлений в кристаллах все 32 кристаллографических класса можно разделить на 3 части. К первой относятся уже рассмотренные выше полярные кристаллы. Ко второй части кристаллических классов принадлежат кристаллы, в которых нет полярных направлений. У таких кристаллов расположение положительных и отрицательных зарядов является centrosymmetric, и центры тяжести зарядов каждого знака совпадают друг с другом. Такие кристаллы называются *неполярными*. Симметричный признак неполярных кристаллов - наличие центра симметрии. Этому требованию удовлетворяют 11 классов: $t3t, t3, 6/m3t, 4/m3t, t3t, \bar{3}t, 6/m, 4/m, 2/m, \bar{3}, \bar{1}$. Оставшиеся 11 кристаллических классов: $\bar{4}3t, 432, 23, \bar{6}t2, 622, \bar{6}, 3/2,$

$\bar{4}2m$, 422 , $\bar{4}$, 222 имеют симметрию так называемых *полярно-нейтральных* кристаллов. В таких кристаллах есть полярные направления, но нет особенных полярных направлений, а существующие равные полярные направления образуют совокупность полярных векторов, в сумме равную нулю.

Итак, из 32 кристаллографических классов 11 характеризуются наличием центра симметрии. Центросимметричный кристалл естественно не может обладать полярными свойствами. Если к такому кристаллу приложить однородное механическое напряжение, то произойдет небольшое смещение зарядов в решетке, однако, из-за наличия центра симметрии эти относительные смещения окажутся скомпенсированными. Если к центросимметричному кристаллу приложить электрическое поле, то он деформируется, однако эта деформация будет оставаться неизменной при перемене знака приложенного поля. Другими словами, деформация пропорциональна квадрату приложенного поля. Этот эффект называется *электрострикцией*. Он существует во всех средах: кристаллических и аморфных, твердых и жидких.

Остающийся 21 кристаллографический класс не имеет центра симметрии. Кристаллы этих классов могут иметь одну или несколько полярных осей и, следовательно, могут обладать векторными и тензорными свойствами. Кристаллы всех ацентричных классов (кроме кубического класса 432) обнаруживают пьезоэлектрический эффект. Пьезоэффект – это свойство кристалла приобретать электрическую поляризацию (поляризоваться) при приложении механических напряжений или деформироваться под действием приложенного электрического поля. Пьезоэффект в отличие от электрострикции является линейным по полю эффектом.

Из 20 пьезоэлектрических классов 10 характеризуются тем, что имеют особенные полярные оси. Кристаллы этих классов спонтанно поляризованы. Спонтанную поляризацию, как правило, нельзя обнаружить по наличию зарядов на по-

верхности кристалла, поскольку эти заряды скомпенсированы проводимостью или за счет двойникования. Однако если изменять температуру кристалла, то изменяется поляризация и на гранях, перпендикулярных полярной оси, возникают электрические заряды. Такой эффект называется *пироэлектрическим*. Поэтому 10 классов, имеющих особенную полярную ось, называются *пироэлектрическими*.

Сегнетоэлектрические кристаллы принадлежат к семейству пироэлектриков. Однако они составляют только часть этого семейства и характеризуются тем, что в сегнетоэлектриках направление спонтанной поляризации может быть изменено на противоположное или повернуто на некоторый угол (реориентировано) внешним электрическим полем. Следовательно, необходимым условием того, чтобы кристалл был сегнетоэлектриком, является принадлежность его к одному из 10 полярных классов. Но это условие не является достаточным, поскольку поляризация должна быть обратимой. Таким образом, *сегнетоэлектрик – это пироэлектрик с обратимой или реориентируемой поляризацией*.

7.1.3. Спонтанная поляризация

Векторная сумма всех электронных и атомных дипольных моментов элементарной ячейки дипольного кристалла составляет ее электрический момент

$$\vec{p}_s = \sum_i \vec{d}_i. \quad (7.7)$$

Эту величину, характеризующую распределение электрических зарядов всей структуры кристалла, будем называть *спонтанной поляризацией* элементарной ячейки. Само название подчеркивает отличие спонтанной поляризации, существующей в кристаллах в отсутствие внешнего электрического

поля, от индуцированной поляризации. *Индуцированная поляризация* состоит в возникновении дипольных моментов структурных элементов и их закономерной ориентации под действием приложенного к кристаллам внешнего электрического поля.

Для бездипольных кристаллов $p_s = 0$, т.е. они принципиально не могут обладать спонтанной поляризацией. Для дипольных кристаллов имеются две возможности:

- а) электронные дипольные моменты скомпенсированы и отсутствуют атомные дипольные моменты, т.е. $p_s = 0$;
- б) электронные дипольные моменты не скомпенсированы или атомные дипольные моменты не равны нулю, или отличны от нуля и те, и другие дипольные моменты, т.е. $p_s \neq 0$.

Кристаллы, имеющие отличную от нуля спонтанную поляризацию, должны по своей точечной симметрии принадлежать к полярным кристаллографическим классам. В этом случае кристалл рассматривается как непрерывная анизотропная среда, так как при суммировании атомных и электронных дипольных моментов мы отвлекаемся от конкретного расположения атомов в структуре, сводя начало векторов дипольных моментов в одну общую точку.

Спонтанная поляризация элементарной ячейки является микроскопическим параметром структуры кристалла и не может быть непосредственно измерена в эксперименте. Для получения связи спонтанной поляризации с измеряемыми в эксперименте макроскопическими параметрами введем величину, равную векторной сумме спонтанных поляризаций элементарных ячеек, находящихся в единице объема кристалла

$$\vec{P}_s = \frac{1}{V} \sum_i^N \vec{p}_s = \frac{1}{V} \sum_i \vec{d}_i, \quad (7.8)$$

где N – число элементарных ячеек в единице объема кристалла.

Определенная таким образом величина называется спонтанной поляризацией единицы объема или просто *спонтанной поляризацией*. Для большинства полярных кристаллов P_s имеет то же направление, что и p_s элементарных ячеек. В системе СИ спонтанная поляризация измеряется в [Кл/м²].

7.1.4. Количественная мера спонтанной поляризации

Для нахождения количественной меры спонтанной поляризации рассмотрим образец полярного кристалла, имеющего форму скошенного цилиндра длиной l и площадью торцовых граней S (рис.7.1).

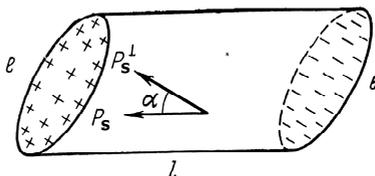


Рис. 7.1. Образец полярного кристалла с зарядами на торцевых гранях

Пусть вектор спонтанной поляризации P_s направлен параллельно образующей цилиндра. Так как электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов кристалла не совпадают, то систему диполей можно заменить одним диполем с эффективными зарядами e противоположных знаков на торцевых гранях. Очевидно, что нормальная компонента вектора спонтанной поляризации

$$P_s^H = P_s \cos \alpha, \quad (7.9)$$

где α – угол между P_s и нормалью к торцовой грани. Поскольку по определению спонтанная поляризация есть дипольный момент единицы объема,

$$P_s = el/V, \quad (7.10)$$

где V – объем образца, то

$$P_s^H = \frac{el}{V} \cdot \cos \alpha. \quad (7.11)$$

В то же время поверхностная плотность зарядов торцовых граней будет

$$\sigma = \frac{e}{S} = \frac{el}{V} \cdot \cos \alpha. \quad (7.12)$$

Сравнив между собой последние два уравнения, получаем $P_s^H = \sigma$, то есть нормальная компонента спонтанной поляризации численно равна плотности зарядов на торцовых гранях. Мы получили связь между микроскопическим параметром, описывающим асимметрию распределения электрических зарядов в структуре кристалла с макроскопическим параметром – поверхностной плотностью электрических зарядов. Отсюда *количественной мерой спонтанной поляризации является поверхностная плотность зарядов на гранях образца, нормальных к направлению спонтанной поляризации.*

Абсолютное значение спонтанной поляризации кристаллов может быть грубо оценено из следующих простых соображений. Поскольку $P_s^H = \sigma$, то в предельном случае она будет равна суммарному заряду всех электронов (или протонов), расположенных на поверхности элементарных ячеек кристалла. В простейшем случае кубической структуры достаточно рассчитать число узлов решеток N на 1 см^2 , то есть $N = 1/a^2$, где a - параметр решетки. Принимая, например, $a = 8 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, получим $N = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Поверхностная плотность заряда, определяющая предельные значения поляризации, в этом слу-

чае составляет $\sigma = P_s = Ne = 1,5 \cdot 10^{14} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 25 \text{ мкКл/см}^2$. Для сравнения укажем, что в BaTiO_3 величина спонтанной поляризации составляет 26 мкКл/см^2 .

Непосредственно обнаружить поверхностные заряды спонтанно поляризованных кристаллов можно только, если измерять возникшие на поверхностях свежего разлома заряды, прежде чем они будут скомпенсированы проводимостью и ионами воздуха. Однако и в этом случае получаются сильно заниженные значения P_s из-за утечки заряда, неровности разлома и др. В случае линейных пьезоэлектриков P_s можно измерить через пьезоэлектрический или пьезоэлектрический эффекты.

7.1.5. Условие существования спонтанной поляризации

Найдем условие существования спонтанной поляризации в дипольных кристаллах. Для этого рассмотрим модельный ионный дипольный кристалл типа АВ, где А – одновалентный катион и В – одновалентный анион. Пусть ионы расположены в элементарной ячейке, как показано на рис. 7.2.

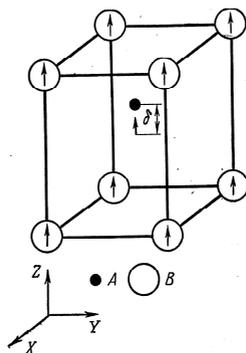


Рис.7.2. Расположение ионов в элементарной ячейке кристалла

Анионы находятся на осях 4-го порядка в узлах тетрагональной элементарной ячейки, а катион расположен на оси четвертого порядка, но смещен от центра ячейки на величину δ . Вследствие симметрии внутреннего поля в такой структуре атомы имеют электронные дипольные моменты, ориентированные по оси 4-го порядка (показано стрелками). Следовательно, элементарная ячейка имеет спонтанную поляризацию в направлении оси $+Z$ ячейки. Это направление называется направлением или *осью спонтанной поляризации*.

Такое распределение электрических зарядов в элементарной ячейке возможно в случае, если катионы ангармонически колеблются относительно своих положений равновесия. Потенциальная энергия U ангармонически колеблющегося иона A вдоль оси Z может быть записана в следующем виде

$$U = \frac{1}{2}cz^2 + \frac{1}{4}bz^4, \quad (7.13)$$

где z – смещение иона относительно центра элементарной ячейки, c и b - коэффициенты, причем $b > 0$, а c может быть как больше, так и меньше нуля.

Участвуя в тепловом движении, несколько ионов могут одновременно сместиться в одном направлении. При этом возникает локальное внутреннее поле, стремящееся удержать ионы в этом смещенном положении. Внутреннее поле структуры понижает потенциальную энергию иона, которую теперь можно записать как:

$$U = \frac{1}{2}cz^2 + \frac{1}{4}bz^4 - e^* E^{gn} z, \quad (7.14)$$

где член $e^*E_z^{6H}z$ учитывает изменение потенциальной энергии иона, обусловленное возникновением внутреннего поля. Потенциальная кривая иона А при наличии внутреннего поля показана сплошными линиями на рис. 7.3. Видно, что при различных знаках коэффициента c потенциальные кривые имеют разный вид: при $c > 0$ – это несимметричная потенциальная яма, а при $c < 0$ – несимметричная яма с двумя минимумами, из которых один меньше другого. Расстояние от центра потенциальных ям до точки минимума равно смещению катиона А.

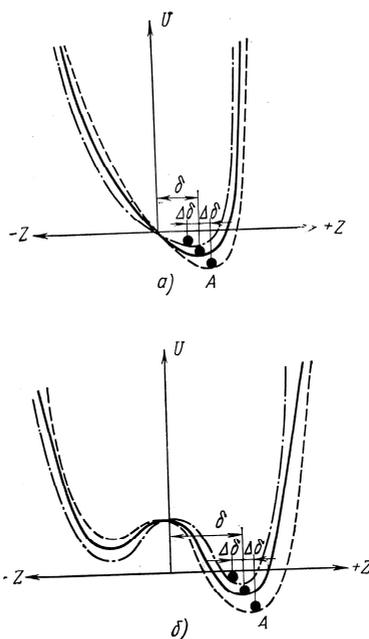


Рис. 7.3. Кривые потенциальной энергии иона А:
 а – при $c > 0$; б – при $c < 0$.

Найдем величину смещения δ , соответствующую минимуму потенциальной энергии. Продифференцировав уравнение (7.14) для U , находим

$$\frac{dU}{dz} = cz + bz^3 - e^* E^{gn}. \quad (7.15)$$

При $z = \delta$ потенциальная энергия должна иметь минимум, т.е.

$$\frac{dU}{dz} \Big|_{z=\delta} = 0.$$

Отсюда

$$c\delta + b\delta^3 - e^* E^{gn} = 0. \quad (7.16)$$

Поскольку причиной спонтанной поляризации в кристаллах является наличие внутреннего поля, то в первом приближении можно считать, что

$$E^{gn} = \kappa p_s. \quad (7.17)$$

В свою очередь p_s элементарной ячейки, равная сумме электронного и атомного дипольного момента, пропорциональна эффективному заряду ионов и смещению катиона δ :

$$P_s = \kappa_l e^* \delta. \quad (7.18)$$

Следовательно, $E^{gn} = e^* \delta \beta$, где β – постоянная.

Условию минимума энергии соответствует теперь уравнение

$$b\delta^3 + c\delta - \delta e^{*2} \beta = 0. \quad (7.19)$$

Решениями этого уравнения будут

$$\delta = 0 \quad \text{и} \quad \delta = \pm \sqrt{\frac{\beta e^{*2} - c}{b}}. \quad (7.20)$$

Первое решение необходимо отбросить, так как оно соответствует положению иона в центре элементарной ячейки, а это противоречит начальному условию. Второе решение имеет смысл только в том случае, если подкоренное выражение больше нуля, а так как $b > 0$, то это требование сводится к следующему условию:

$$\beta e^{*2} > c. \quad (7.21)$$

Отметим, что в случае гармонически колеблющегося иона ($b = 0$) нельзя получить устойчивого решения при $\beta e^{*2} > c$, как следует из решения уравнения (7.19). Умножив обе части на δ и учитывая, что $E^{вн} = \delta e^{*2} \beta$, имеем следующее неравенство:

$$e^{*} E_{вн} > c \delta. \quad (7.22)$$

Мы получили очень важное соотношение. Оно выражает необходимое и достаточное условие существования спонтанной поляризации в дипольных кристаллах.

В правой части полученного неравенства стоит величина, численно равная возвращающей упругой силе, возникающей при смещении иона. В левой части – сила, обусловленная наличием внутреннего поля, т.е. сила, определяемая взаимодействием эквивалентных диполей, возникающих в результате смещения ионов.

Таким образом, *необходимое и достаточное условие существования спонтанной поляризации сводится к тому, чтобы сила диполь-дипольного взаимодействия превышала упругую силу, возвращающую ион в положение равновесия.*

Если ион имеет несколько положений равновесия в пределах элементарной ячейки, то неравенство $e^*E^{gn} > c\delta$ может всегда реализоваться даже при небольших внутренних полях, так как при этом всегда $c < 0$. Если же имеется только одно положение равновесия, т.е. $c > 0$, то для удовлетворения неравенства необходимо, чтобы внутренние поля были велики, а коэффициент упругой связи мал.

Пусть к гипотетическому кристаллу АВ по оси 4-го порядка приложено внешнее электрическое поле, совпадающее с направлением дипольного момента. Тогда в выражение для потенциальной энергии необходимо добавить член, зависящий от напряженности внешнего поля. При этом вид потенциальных кривых станет таким, как показано пунктирными линиями на рис. 7.3. Катион А сместится еще дальше от центра элементарной ячейки на величину $\Delta\delta$, и соответственно возрастут электронные дипольные моменты катионов и анионов, а также атомный дипольный момент. Поляризация элементарной ячейки изменится на величину индуцированной поляризации $p_{инд}$ и станет равной

$$p = p_s + p_{инд}. \quad (7.23)$$

Предположим теперь, что мы изменили знак поля на обратный. Если поле E^{gn} достаточно велико, то изменение p_s будет определяться силами связей, удерживающими катион в положении равновесия. Если силы связей велики, то внешнее поле будет индуцировать поляризацию, как и в первом случае, но обратного знака (штрихпунктирные линии на рис. 7.3).

Однако среди дипольных пироэлектриков имеются вещества, у которых при приложении внешнего поля внутренние поля могут изменяться так, что вид потенциальной кривой станет зеркальным отображением сплошной кривой на рис. 7.3. Под действием внешнего поля катион А перемещается на другую сторону от центра элементарной ячейки на то же рас-

стояние δ . Вследствие этого изменит знак атомный дипольный момент элементарной ячейки и электронные дипольные моменты всех ионов ячейки. Следовательно, в целом спонтанная поляризация изменит свой знак. Такой процесс изменения знака спонтанной поляризации под действием внешнего поля называется *переполаризацией* или обращением поляризации, а дипольные кристаллы, обладающие этим свойством, называются *сегнетоэлектриками*.

7.2. Классификация сегнетоэлектриков

К настоящему времени известно несколько сотен сегнетоэлектрических соединений, не считая еще более многочисленных твердых растворов. В связи с этим большое значение приобретает классификация сегнетоэлектриков, так как она помогает найти наиболее существенное, общее для данного класса веществ и тем самым выделить этот класс из всей остальной массы материалов. В то же время классификация позволяет наряду с этим выявить и различия между теми или иными группами, классами и типами кристаллов.

В разные годы было предложено несколько различных классификаций, использующих разные критерии, положенные в их основу.

7.2.1. Классификация по числу направлений спонтанной поляризации

Согласно этой классификации все сегнетоэлектрики делятся на две группы. Кристаллы первой группы имеют только одно направление, вдоль которого возникает спонтанная поляризация. Такие кристаллы называются *одноосными* (сегнетова соль, триглицинсульфат, дигидрофосфат калия и др.). Кри-

сталлы другой группы (*многоосные кристаллы*) могут поляризоваться вдоль нескольких кристаллографических направлений (осей), которые совершенно равноправны в неполярной параэлектрической фазе (BaTiO_3 , PbTiO_3 , $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, сегнетоэлектрические квасцы и др.). Титанат бария, например, относится к трехосным сегнетоэлектрикам в тетрагональной фазе, т.е. в области температур от $+120^\circ\text{C}$ до 0°C , направление спонтанной поляризации возможно по одной из трех осей 4-го порядка (ребер куба), которые в параэлектрической фазе, когда кристалл кубический, являются равноправными.

Таким образом, различают *одноосные* и *многоосные* сегнетоэлектрики.

7.2.2. Кристаллохимическая классификация

По этой классификации сегнетоэлектрики можно разделить также на две группы. В первую группу входят кристаллы с водородными связями (триглицинсульфат, сегнетова соль, KN_2PO_4 и изоморфные им кристаллы, содержащие водород).

Вторая группа включает в себя сегнетоэлектрики со структурой перовскита, имеющие общую формулу ABO_3 . В них основным структурным элементом является кислородный октаэдр, поэтому они называются сегнетоэлектриками кислородно-октаэдрического типа (рис. 7.4). К таким кристаллам относятся BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 и др. К кислородно-октаэдрическим кристаллам кроме перовскитных сегнетоэлектриков относятся также кристаллы со структурой пироклора ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) и ильменита (LiNbO_3).

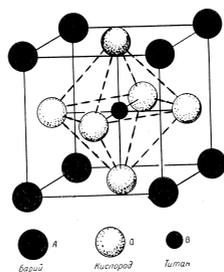


Рис. 7.4. Элементарная ячейка структуры перовскита (на примере кристалла BaTiO_3)

Считают, что в водородсодержащих сегнетоэлектриках наличие спонтанной поляризации связано со смещением иона водорода вдоль одной из водородных связей. Что такое водородная связь? Атом водорода или ион водорода (протон), связанный своим $1s$ электроном ковалентной связью с электроотрицательным атомом А, способен образовывать химическую связь с таким же атомом А или с другим электроотрицательным атомом В. Такая связь называется *водородной* и обозначается $\text{A} - \text{H} \dots \text{B}$ (рис. 7.5).

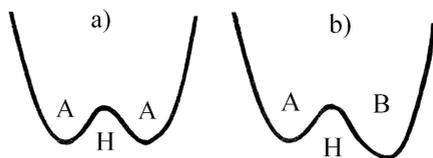


Рис. 7.5. Вид потенциальных кривых для симметричной и несимметричной водородной связи

Водородная связь преимущественно образуется в тех случаях, когда атомы А и В являются атомами О, N, F, иногда атомами Cl, J, Br, и S. Принято различать внутримолекуляр-

ную и межмолекулярную водородные связи. Следствием образования водородной связи является значительное укорочение расстояния А-В.

Чаще всего атом водорода связан с одним атомом, например, с атомом А, сильнее, чем с атомом В. Для перехода протона к атому В необходимо затратить энергию. Тогда потенциальная энергия представляется кривой, имеющей два минимума, разделенных потенциальным барьером. Если атомы А и В одного сорта, то кривая симметрична, если разного - асимметрична. Благодаря асимметрии водородная связь обладает дипольным моментом. При температуре $T > T_C$ дипольный момент $p_s = 0$, а при $T < T_C$ он отличен от нуля, т.е. $p_s \neq 0$.

Как показывают структурные исследования, в сегнетоэлектриках могут присутствовать все типы водородных связей. Водородная связь играет важную роль в возникновении спонтанной поляризации. Эта роль может быть различной:

1) возникновение диполей как результат упорядочения протонов в водородных связях,

2) возникновение диполей других элементов структуры за счет упорядочения протонов в водородных связях. В последнем случае водородные связи играют роль своеобразных "спусковых крючков", вызывающих возникновение дипольных моментов других атомов в кристалле.

Классификация сегнетоэлектриков на водородсодержащие и кислородно-октаэдрические кристаллы страдает следующим недостатком. Обнаружены такие сегнетоэлектрики, которые не могут быть отнесены ни к первому, ни ко второму классам кристаллов. Такими, например, являются соединения $SbSJ$ (сульфоидид сурьмы), $NaNO_2$ (нитрит натрия), KNO_3 (нитрат калия) и др.

7.2.3. Классификация по наличию или отсутствию центра симметрии в неполярной фазе

Согласно этой классификации все сегнетоэлектрики также делятся на две группы. Первая группа сегнетоэлектриков обладает пьезоэлектрическими свойствами в параэлектрической фазе (сегнетова соль, KN_2PO_4 и изоморфные им соединения). Вторая группа характеризуется наличием centrosymmetric неполярной фазы, т.е. кристаллы не обладают пьезоэффектом в параэлектрической фазе (титанат бария, триглицинсульфат и др.).

7.2.4. Классификация по характеру фазового перехода в точке Кюри

В этой классификации сегнетоэлектрики первой группы (триглицинсульфат, сегнетова соль, квасцы) претерпевают фазовый переход типа порядок - беспорядок. У сегнетоэлектриков другой группы фазовый переход является так называемым переходом смещения (BaTiO_3 и большинство сегнетоэлектрических двойных окислов). Недостатком этой классификации является наличие кристаллов, которые не относятся ни к первой, ни ко второй группе. В кристалле KN_2PO_4 , например, имеет место смешанный тип перехода. В нем происходит как упорядочение протонов в водородных связях, так и смещение тяжелых ионов калия и фосфора.

7.2.5. Кристаллофизическая классификация

Эта классификация предложена Л.А. Шуваловым (1963 г.). Она отражает как принципиальные различия в характере взаимной ориентации доменов в кристаллах, так и существенные особенности их физических свойств. Согласно кристалло-

физической классификации все сегнетоэлектрики делятся на два типа и четыре класса (таблица).

По самому принципу построения данная классификация является полной, т.е. любой сегнетоэлектрический кристалл должен обязательно принадлежать к одному из 4-х классов. Даже для кристаллов, разлагающихся или плавящихся до достижения точек Кюри, на основании изучения их доменной структуры и физических свойств можно предсказать свойства параэлектрической фазы и, следовательно, однозначно указать их классификационное место.

Тип 1		Тип 2	
Сегнетоэлектрики, не обладающие пьезоэлектрическими свойствами в исходной параэлектрической фазе		Сегнетоэлектрики, обладающие пьезоэлектрическими свойствами в исходной параэлектрической фазе	
Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4
Многоосные	Одноосные	Многоосные	Одноосные
Титанат бария $BaTiO_3$	Триглицин-сульфат	Метиламмоний-ные квасцы	Дигидрофосфат калия KH_2PO_4
Ниобат калия $KNbO_3$	Кислый сульфат аммония NH_4HSO_4		Дигидроарсенат калия KH_2AsO_4
Титанат свинца $PbTiO_3$	Фторберрилат аммония $(NH_4)_2BeF_4$		Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot xH_2O$

7.3. Кристаллы, родственные сегнетоэлектрикам

7.3.1. Антисегнетоэлектрики

Существуют кристаллы, изоморфные с сегнетоэлектриками или обладающие структурой, весьма близкой к структуре сегнетоэлектрических кристаллов. При понижении температуры они часто претерпевают фазовый переход из состояния с более высокой симметрией в состояние с более низкой симметрией, что связано с незначительным искажением кристаллической решетки. Вместе с тем в отличие от сегнетоэлектриков такие кристаллы не имеют результирующего электрического дипольного момента, спонтанная поляризация равна нулю, отсутствуют петли гистерезиса, хотя обнаруживается доменная структура.

Оказывается, что в большинстве случаев фаза, обладающая более низкой симметрией, может быть описана как система эквивалентных подрешеток с равными, но противоположно направленными поляризациями (рис. 8.6). Такие кристаллы называются *антисегнетоэлектриками*.

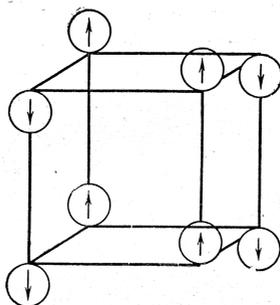


Рис. 7.6. Компенсация дипольных моментов в антисегнетоэлектрическом кристалле

На рис. 7.6 показана схематически часть элементарной ячейки антисегнетоэлектрического кристалла. Видно, что электронные и дипольные моменты атомов скомпенсированы, поэтому спонтанная поляризация отсутствует. Наличие фазовых переходов, связанных с перестройкой структуры, приводит к аномалиям ряда физических свойств в этой области и, прежде всего, к аномалии диэлектрической проницаемости.

Хотя петля гистерезиса не наблюдается из-за отсутствия макроскопической спонтанной поляризации, сильное внешнее электрическое поле может произвести перестройку диполей из антипараллельного расположения в параллельное, т.е. индуцировать сегнетоэлектрическую фазу. При этом наблюдаются своеобразные двойные петли гистерезиса (рис. 7.7.)

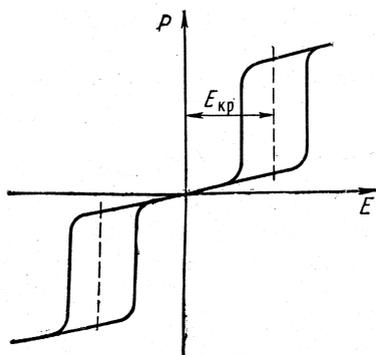


Рис. 7.7. Двойная петля диэлектрического гистерезиса в антисегнетоэлектриках

Из одних только термодинамических соображений нельзя заключить, является ли данный фазовый переход антисегнетоэлектрическим. Для решения этого вопроса необходимо располагать еще данными структурного анализа. Совершенно очевидно, что критические условия для возникновения

антисегнетоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств очень тесно связаны между собой. Часто наблюдаются переходы между сегнето- и антисегнетоэлектрическими состояниями. Существуют кристаллы, которые при определенных внешних условиях (температуре, поле E , давлении) могут проявлять как сегнето-, так и антисегнетоэлектрические свойства.

Существуют также кристаллы, которые также как антисегнетоэлектрики содержат две антипараллельно поляризованные подрешетки, но в отличие от них эти подрешетки имеют не равные по величине поляризации, полной компенсации дипольных моментов не происходит, поэтому кристалл проявляет сегнетоэлектрические свойства. Называются такие кристаллы *сегнетиэлектриками* (например, NaNbO_3).

7.3.2. Сегнетомагнетики

Активно изучаются и вызывают большой интерес кристаллы, одновременно обладающие сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. Это обусловлено тем, что сегнетомагнитные кристаллы могут выполнять многие функции сегнетоэлектриков и ферритов, благодаря чему они, по всей видимости, будут иметь большое практическое применение. Для практики наиболее важно то, что в таких кристаллах диэлектрические, магнитные и другие свойства взаимосвязаны. На этой основе уже предложен целый ряд принципиально новых устройств и приборов, в которых магнитными свойствами можно управлять внешним электрическим полем, и наоборот, магнитное поле используется для управления электрическими параметрами.

7.3.3. Сегнетоэластики

Сегнетоэластики – это класс кристаллических твердых тел, в которых в результате структурного фазового перехода из более симметричной (параэластической) фазы в менее симметричную (сегнетоэластическую) фазу в определенном температурном интервале спонтанно (самопроизвольно) возникает деформация кристаллической решетки относительно исходной. Важной особенностью сегнетоэластиков является то, что возникшая спонтанная деформация может быть реориентирована приложенным к кристаллу внешним механическим напряжением.

Спонтанная деформация в сегнетоэластическом кристалле появляется при изменении температуры через точку фазового перехода (точку Кюри T_C), но она отличается от теплового расширения. Дело в том, что в сегнетоэластике в результате фазового перехода обязательно возникает новая компонента деформации, запрещенная в высокосимметричной параэластической фазе.

Различают чистые сегнетоэластики – кристаллы, обладающие только сегнетоэластическими свойствами, но не являющиеся сегнетоэлектриками или ферромагнетиками, и смешанные (комбинированные) сегнетоэластики – кристаллы, являющиеся одновременно сегнетоэластиками и сегнетоэлектриками, или сегнетоэластиками и ферромагнетиками, или сегнетоэластиками и сверхпроводниками. К числу чистых сегнетоэластиков относятся тригидроселенит калия $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$, ортофосфат свинца $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ и др. Смешанными сегнетоэластиками являются кристаллы титаната бария BaTiO_3 , молибдата гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, дигидрофосфата калия KN_2PO_4 и др.

Как и сегнетоэлектрики, сегнетоэластические кристаллы могут быть одноосными, в которых спонтанная деформация возникает только вдоль одной из осей кристалла, если это продольная компонента деформации, или вокруг одной из осей

кристалла при сдвиговой деформации (тригидроселенит калия, молибдат гадолиния), а также многоосными (например, ортофосфат свинца, титанат бария).

7.3.4. Ферроики

В окрестности структурного фазового перехода практически все физические свойства, сопряженные с параметром фазового перехода, ведут себя необычно, аномально (изменяются скачком, проходят через максимум и т.д.). Если, например, параметром перехода является компонента вектора поляризации P^- (сегнетоэлектрический фазовый переход), то аномально при температуре фазового перехода (T_C) изменяется диэлектрическая проницаемость ε , если же параметр перехода – вектор намагниченности M (ферромагнитный фазовый переход), то магнитная проницаемость μ , а если параметр перехода – деформация ξ (сегнетоэластический фазовый переход), то упругая податливость s (рис. 7.8).

Как правило, спонтанно возникающие при структурном фазовом переходе величины P , M или ξ изменяются гистерезисно при циклическом изменении соответственно внешнего электрического поля E , магнитного поля H или механического напряжения σ . Гистерезисные кривые $P(E)$, $M(H)$ и $\xi(\sigma)$ отражают тот факт, что направление векторов спонтанной поляризации и намагниченности или знак продольной (сдвиговой) деформации могут быть изменены на обратные или реориентированы на определенный угол под действием внешних полей E , M или σ . Выше уже отмечалось, что такие кристаллы называются соответственно сегнетоэлектриками, ферромагнетиками и сегнетоэластиками в отечественной литературе и ферроэлектриками, ферромагнетиками и ферроэластиками в зарубежной.

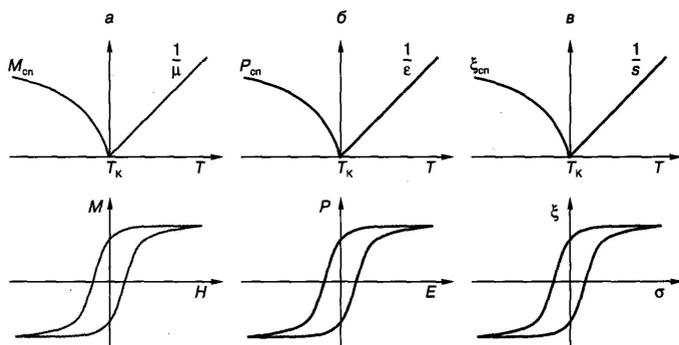


Рис. 7.8. Температурные зависимости спонтанной намагниченности M_{cn} , поляризации P_{cn} и деформации ξ_{cn} , обратных значений магнитной проницаемости μ , диэлектрической проницаемости ϵ и упругой податливости s , а также петли гистерезиса $M(H)$, $P(E)$ и $\xi(\sigma)$ для ферромагнетика (а), сегнетоэлектрика (б) и сегнетоэластика (в)

Из рис. 7.8 нетрудно убедиться в том, что, несмотря на разную физическую природу явлений в этих классах кристаллов, их объединяет качественно одинаковое поведение основных характерных свойств: магнитных (а), электрических (б) и механических (в). Наличие в названиях этих кристаллов общей приставки «ферро» дало основание японскому ученому К. Аизу ввести (1969 г.) для всех таких кристаллов общее название – *ферроики*.

Если же в каком-либо кристалле одновременно и спонтанно возникают поляризация P_{cn} и намагниченность M_{cn} или поляризация P_{cn} и деформация ξ_{cn} , то такой кристалл является *мультиферроиком*.

8. МУЛЬТИФЕРРОИКИ

Сегнетоэлектрические, ферромагнитные и сегнетоэластические кристаллы относятся к *ферроикам*. Согласно термодинамической классификации ферроиков сегнетоэлектрики, ферромагнетики и ферроэластики рассматриваются как *первичные ферроики*. Кроме них определены шесть видов *вторичных ферроиков*, а именно: ферробиелектрики, ферробимагнетики, ферробиеластики, ферроэластоэлектрики, ферромагнетоэластики и ферромагнетоэлектрики, доменные состояния которых отличаются по электрической восприимчивости, магнитной восприимчивости, упругой податливости, пьезоэлектрическим коэффициентам, пьезомагнитным коэффициентам и магнитоэлектрическим коэффициентам, соответственно.

В настоящей лекции мы остановимся на первичных ферроиках и будем называть *мультиферроиком* (термин введен швейцарским ученым Гансом Шмидом) такой кристалл, в котором одновременно и спонтанно возникают хотя бы два из трех ферроидных состояний, например, поляризация P_s и намагниченность M_s или поляризация P_s и деформация χ_s .

Наиболее изученными из всех типов мультиферроиков являются магнитоэлектрические (МЭ) мультиферроики (рис. 8.1).

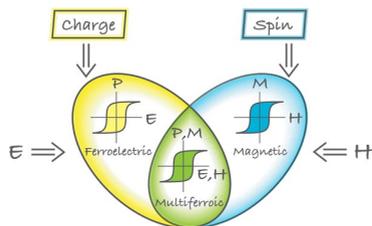


Рис. 8.1. Магнитоэлектрические мультиферроики

Магнитоэлектрический эффект был предсказан Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем в 1956 г. Состоит он в возникновении (или изменении) электрической поляризации твердого тела P под действием внешнего магнитного поля H (прямой МЭ эффект) или возникновении намагниченности M под действием электрического поля E (обратный МЭ эффект).

Существует несколько типов магнитоэлектрических эффектов, которые по своей физической сущности различны. В выражении для свободной энергии F некоторых магнитоупорядоченных кристаллов могут содержаться слагаемые $F = -\alpha_{ij}E_iH_j$:

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_{0ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots, \quad (8.1)$$

где \vec{E} и \vec{H} – электрическое и магнитное поле, соответственно, \vec{P}^S и \vec{M}^S обозначают спонтанную поляризацию и намагничивание, а ε_{ij} и μ_{ij} – тензоры электрической и магнитной проницаемостей. Тензор α_{ij} соответствует индуцированию поляризации магнитным полем или намагничиванию электрическим полем, что определяется как *линейный* МЭ эффект. Тогда дифференцирование выражения (8.1) по полю E_i приводит к поляризации

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots, \quad (8.2)$$

а дифференцирование по магнитному полю H_i – к намагничиванию

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_{0ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots, \quad (8.3)$$

Линейные магнитоэлектрические эффекты, основанные на $F = -\alpha_{ij}E_iH_j$, имеют место далеко не во всех кристаллах. В частности, они невозможны в кристаллических парамагнети-

ках и диамагнетиках, поскольку тензор α_{ij} обращается в нуль в кристаллах без магнитной структуры. Вместе с тем свободная энергия (8.1) пьезоэлектрических парамагнитных кристаллов содержит слагаемые $F = -\beta_{ijk}E_iH_jH_k$ и $F = -\gamma_{ijk}H_iE_jE_k$, где β_{ijk} и γ_{ijk} – тензоры третьего ранга, имеющие такие же свойства симметрии, как и пьезоэлектрический тензор. При помещении таких кристаллов, например, в сильное постоянное магнитное поле H_k можно с помощью поля E_i индуцировать в них намагниченность вдоль направления j или полем H_j электрическую поляризацию вдоль направления i . Такой магнитоэлектрический эффект был впервые обнаружен в кристалле $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, линейный МЭ эффект дополняется МЭ эффектами более высокого порядка (квадратичными эффектами), которые определяются тензорами β и γ . Отметим, однако, что огромное большинство исследований по МЭ эффекту посвящено линейному МЭ эффекту, поэтому при дальнейшем изложении под термином «МЭ эффект» мы будем иметь в виду линейный или линеаризованный МЭ эффект.

Если создать МЭ мультиферроики, которые одновременно являются ферромагнетиками и сегнетоэлектриками, то в них будет существовать магнитный отклик на электрическое поле или, наоборот, электрический отклик под действием магнитного поля. Это означает, что такой мультиферроик обладает не только свойствами сегнетоэлектрика и ферромагнетика, но и рядом других свойств, которые отсутствуют и в сегнетоэлектриках, и в ферромагнетиках, например, такие как магнитоэлектрические и магнитодиэлектрические свойства. Этим мультиферроики и интересны.

Кроме магнитоэлектрических эффектов, индуцируемых внешними полями, существуют *спонтанные* магнитоэлектрические эффекты в однофазных кристаллах, в которых сосуществуют спонтанная поляризация и спонтанная намагниченность, т.е. в мультиферроиках. В отечественной литературе

такие кристаллы называются *сегнетомагнетиками*, а в зарубежной – *ферроэлектромагнетиками*.

8.1. Однофазные и многофазные мультиферроики

По своей структуре мультиферроики можно разделить на две большие группы: однородные (или однофазные) мультиферроики и неоднородные (многофазные) структуры, или композиты.

Хотя предположение о возможности существования МЭ сред было высказано еще П. Кюри, но вплоть до середины XX века такие материалы получены не были. Лишь в 1959 г. И.Е. Дзялошинский теоретически предсказал наличие МЭ эффекта в Cr_2O_3 , что через год экспериментально подтвердил Д.Н. Астров. В результате последовательного поиска и интенсивных экспериментальных и теоретических исследований было идентифицировано более 80 новых индивидуальных химических соединений и твердых растворов, обладающих МЭ эффектом. Однако только два из них, а именно $\text{FeV}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ и $\text{MnV}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, существуют как природные кристаллы.

Открытие МЭ эффекта вызвало большой интерес из-за очевидных перспектив для технических применений благодаря взаимосвязи между магнитными и электрическими свойствами вещества, тем не менее, широкого применения первых сегнетомагнитных материалов не последовало, так как они обладают малой величиной коэффициента МЭ связи. Так величина магнитоэлектрического коэффициента по напряжению $\alpha = dE/dH$ в классическом сегнетомагнетике оксиде хрома Cr_2O_3 составляет всего $7,52 \cdot 10^{-3}$ В/(см·Э). Кроме того, практическому использованию МЭ монокристаллов в твердотельной электронике препятствует не только малая величина МЭ связи, а также то, что МЭ эффект в большинстве из них наблюдается при температурах, значительно ниже комнатной.

На основе термодинамического рассмотрения [18] было установлено, что магнитоэлектрический отклик ограничивается следующим соотношением

$$\alpha_{ij}^2 < \varepsilon_0 \chi_{ii}^e \mu_0 \chi_{jj}^m, \quad (8.4)$$

где χ_{ii}^e и χ_{jj}^m – электрическая и магнитная восприимчивости, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная, $\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6}$ Гн/м – магнитная постоянная.

Согласно уравнению (8.4), МЭ эффект может быть большим только в веществах с большими ε и μ , то есть в сегнетоэлектрическом и ферромагнитном материалах. Совершенно очевидно, что невозможно создать такое однородное вещество, которое, будучи в однофазном состоянии, одновременно обладало бы большими величинами ε и μ .

В Советском Союзе были сделаны попытки объединить сегнетоэлектричество и ферромагнетизм в одной и той же фазе материала, чтобы создать так называемый мультиферроидный материал. В 1958 году Г.А. Смоленский и А.Ф. Иоффе предложили ввести магнитные ионы в сегнетоэлектрические перовскиты, чтобы создать твердые растворы с магнитным дальним порядком без потери сегнетоэлектрического порядка. Однако сегнетоэлектрические и магнитные параметры порядка мешают друг другу в кристаллах со структурой перовскита. В перовскитах сегнетоэлектрическое состояние возникает из-за гибридизации электронных облаков соседних ионов, которое поддерживается смещенными от центра ионами; этот тип сегнетоэлектричества, называемый сегнетоэлектричеством типа смещения, является особенно энергетически выгодным, когда $3d$ -оболочка не заполнена (пуста). В противоположность этому магнитное упорядочение переходных металлов требует частично заполненной $3d$ -оболочки – противоречие налицо.

Осознание этого вызвало интенсивный поиск материалов, в которых сегнетоэлектричество возникает в результате других (не типа смещения) механизмов, которые совместимы с магнитным порядком или которые не имеют структуру перовскита. Первым прорывом стало открытие явно выраженных магнитоэлектрических взаимодействий в гексагональном YMnO_3 и орторомбических TbMnO_3 и TbMn_2O_5 . В этих двух последних материалах магнитоэлектрическое взаимодействие возникает в нецентросимметричных спиновых текстурах, которые индуцируют магнитно-управляемую электрическую поляризацию.

8.1.1. Однофазные мультиферроики

В наши дни наиболее изученным однофазным МЭ мультиферроиком является феррит висмута BiFeO_3 . Отметим, что около трети всех работ по МЭ эффекту относится к соединениям на основе BiFeO_3 . Феррит висмута – это мультиферроик первого рода (сегнетоэлектрическое упорядочение в нем не зависит от магнитного), он обладает структурой перовскита и высокими температурами Кюри и Нееля ($T_C = 1083$ К, $T_N = 643$ К). Главным недостатком BiFeO_3 является отсутствие объемного магнитного момента, что обусловлено пространственной модуляцией намагниченности с большим периодом. Детальные нейтронографические исследования позволили установить наличие спиновой циклоиды с периодом 62 нм (рис. 8.2), связанной с неоднородным магнитоэлектрическим взаимодействием (спонтанная поляризация вызывает пространственную модуляцию спинового магнитного момента).

Спиновая циклоида объясняет отсутствие объемного магнитного момента в BiFeO_3 . Этот недостаток пытались устранить путем разрушения спиновой циклоиды различными способами:

- 1) воздействием большими магнитными полями (~ 200 кЭ),

- 2) легированием феррита висмута редкоземельными металлами,
- 3) легированием феррита висмута переходными металлами,
- 4) получением твердых растворов на основе BiFeO_3 и др.

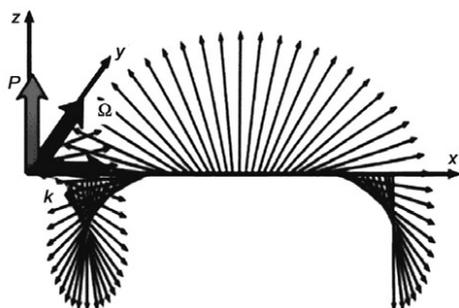


Рис. 8.2. Спиновая циклоида в феррите висмута

Спин-модулированная структура в BiFeO_3 может быть разрушена путем замещения ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов $\text{R}^{3+(2+)}$. Разрушение спиновой циклоиды может быть подтверждено методами сверхтонких взаимодействий, например, методом эффекта Мёссбауэра. Так было установлено, что в поликристаллическом $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ ($0 < x < 1$) при $x = 0,2$ пространственно-модулированная структура разрушается. Однако полученные зависимости намагниченности от магнитного поля (рис. 8.3, *a* и *b*) имеют вид слабой петли гистерезиса. При этом наблюдается рост остаточной намагниченности при увеличении x (максимальное значение $2M_r$ составляет $0,08 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$ при $x = 0,4$). Видно (рис. 8.3, *c*), что при $x \geq 0,2$ значения $2M_r$ испытывают резкий рост. Это может говорить о том, что при $x < 0,2$ замещение Bi на La подавляет, но не разрушает

спиновую циклоиду. Однако при $x \geq 0,2$ замещение La, приводящее к структурному фазовому переходу, может разрушить пространственную спин-модулированную структуру, в результате чего образуется «неоднородное» спиновое упорядочение, приводящее к резкому росту намагниченности.

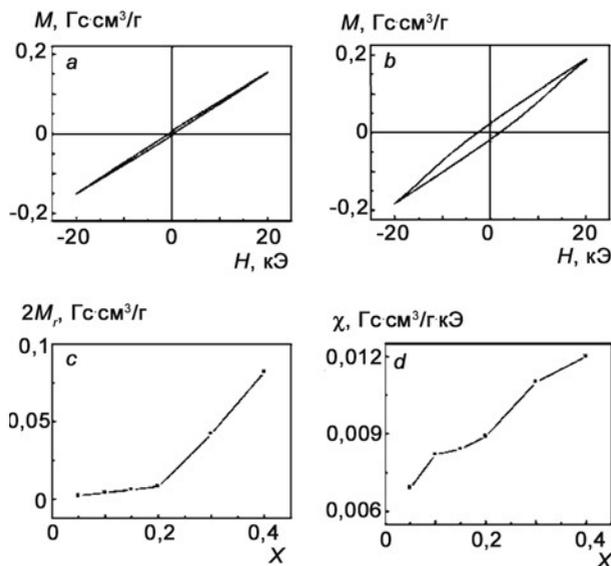


Рис. 8.3. Зависимости намагниченности от магнитного поля для $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ при $x = 0,2$ (a); $x = 0,3$ (b); удвоенной остаточной намагниченности от x (c); магнитной восприимчивости от x (d).

В соответствии с теорией Ландау-Гинзбурга, подавление спиновой циклоиды приводит к увеличению МЭ взаимодействия, что сопровождается ростом эффективной магнитной восприимчивости χ и остаточной электрической поляризации. На рис. 8.3, d наблюдается рост χ с повышением x , причем характер его резко меняется при $x = 0,2$, что может свидетель-

ствовать об усилении МЭ связи как следствие разрушения спинового упорядочения.

Улучшение значений магнитного момента может быть также достигнуто при переходе к наноразмерным объектам, что ведет к разрушению спин-модулированной структуры, при этом нескомпенсированные спиновые магнитные моменты находятся вблизи поверхности и увеличивают суммарную намагниченность образца. Это подтверждается исследованиями, проведенными на микроразмерных монокристаллах $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{FeO}_3$, для которых петля магнитного гистерезиса имеет более выразительный, хотя все еще близкий к линейному вид.

С целью улучшения магнитных свойств BiFeO_3 путем подавления спин-модулированной структуры Bi в феррите висмута замещался не только La , но и многими другими редкоземельными элементами. Например, в легированной Sm керамике $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ в случае добавки $x = 0,1$ проявлялись намного более сильные магнитные свойства по сравнению с нелегированным BiFeO_3 , а повышение добавки Sm до $x = 0,2$ приводило к резкому уменьшению намагниченности (рис. 8.4), хотя магнитный переход по-прежнему имел место при 643 К.

К появлению объемного магнитного отклика в BiFeO_3 также приводит легирование диспрозием и другими редкоземельными элементами.

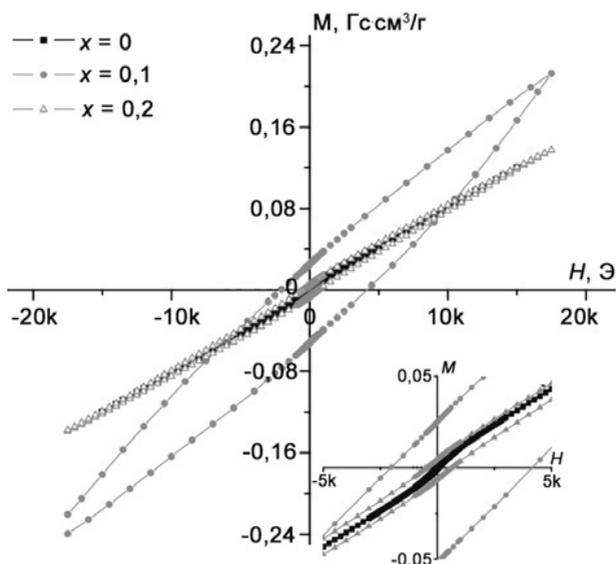


Рис. 8.4. Петля магнитного гистерезиса при комнатной температуре для керамики $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$. На вставке – увеличенная часть магнитной петли вблизи нуля.

Физическая интерпретация полученных результатов может быть следующая: легирование BiFeO_3 щелочноземельными ионами приводит к частичному или полному разрушению дальнего порядка. Более того, в зависимости от соотношений ионных радиусов легирующих элементов могут появляться те или иные структурные искажения, обладающие различным типом симметрии. Это и является причиной появления или отсутствия спонтанной намагниченности в феррите висмута.

Другим интересным подходом, позволяющим улучшить магнитные свойства BiFeO_3 , является легирование феррита висмута металлами переходной группы: Co, Cr, Ni, Mn. Изучение магнитных свойств говорит о появлении объемного магнитного момента. Например, сложно легированный образец $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Nb}_{0,01}\text{Fe}_{0,94}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ имеет почти насыщенную гистерезисную петлю.

зисную петлю с магнитным моментом $1,14 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ в приложенном магнитном поле 50 кЭ и коэрцитивное поле 1700 Э при комнатной температуре (рис. 8.5). Наблюдаемый магнитный момент является наибольшим среди образцов, легированных указанными выше переходными металлами.

Таким образом, во всех образцах, легированных переходными металлами, наблюдалась намного большая намагниченность при комнатной температуре по сравнению с нелегированным BiFeO_3 и образцами BiFeO_3 , легированными La и Nb .

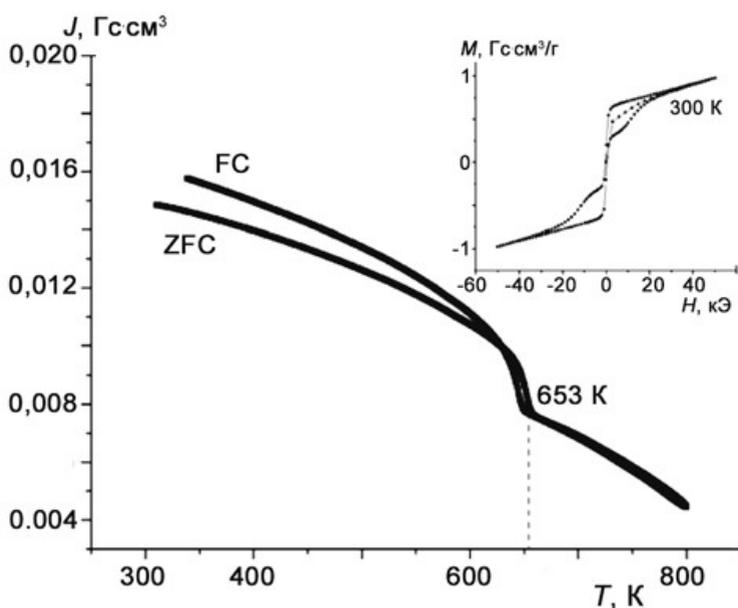


Рис. 8.5. Температурная зависимость намагниченности для образца $\text{Bi}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Nb}_{0,01}\text{Fe}_{0,94}\text{Co}_{0,05}\text{O}_3$ в режиме FC-ZFC, измеренная при 1 кЭ . На врезке – петля магнитного гистерезиса, измеренная при комнатной температуре

8.1.2. Твердые растворы на основе BiFeO_3

Получение и изучение твердых растворов на основе феррита висмута типа $(1-x) \text{BiFeO}_3 - x\text{ABO}_3$, где замещение происходит в позициях А и В перовскитной структуры ABO_3 , является также актуальным подходом по улучшению структурной стабильности и магнитных свойств феррита висмута. Исследование магнитных свойств твердых растворов керамики $(1-x) \text{BiFeO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ выявило для образцов, находящихся в ромбоэдрической фазе ($x = 0,1; 0,2$), наличие петель магнитного гистерезиса, типичных для слабых ферромагнетиков (рис. 8.6).

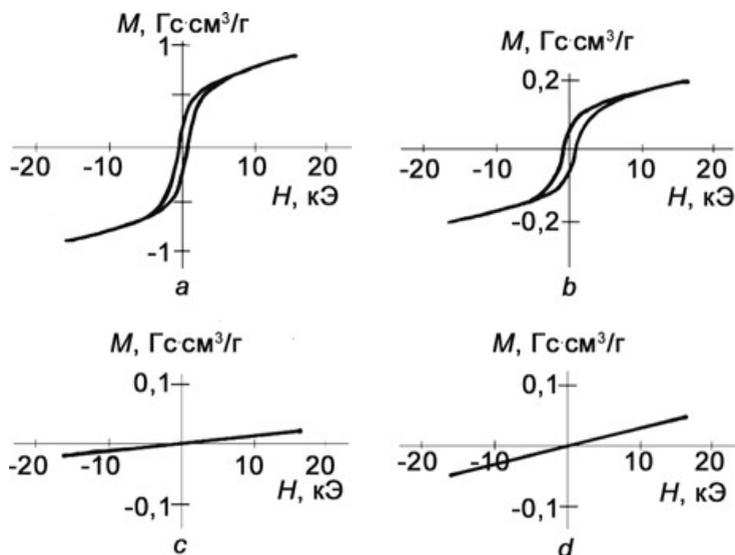


Рис. 8.6. Петли магнитного гистерезиса для образцов $(1-x) \text{BiFeO}_3 - x\text{BaTiO}_3$ с разным содержанием x : $a - 0,1$; $b - 0,2$; $c - 0,3$; $d - 0,4$.

Интересным подходом к получению твердого раствора на основе BiFeO_3 является выбор такого материала в качестве другого «конца» твердого раствора, в котором помимо сегнетоэлектрического фазового перехода реализуется и магнитный переход. Таким материалом, например, может являться $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$, магнитные и электрические свойства которого довольно хорошо изучены. Феррониобат свинца является мультиферроиком с сегнетоэлектрической точкой Кюри $T_C = 370$ К и антиферромагнитной температурой Нееля $T_N \leq 150$ К, т.е. по магнитным свойствам он является антиферромагнетиком. Однако легирование его ионами Pb, Ca и Nb приводит к появлению объемного магнитного момента (рис. 8.7), который заметно отличается от наблюдаемого в чистом BiFeO_3 . Появление слабой спонтанной намагниченности может быть связано с наличием микроразмерных ферромагнитных областей с другой симметрией или появлением примесных гексаферритных фаз.

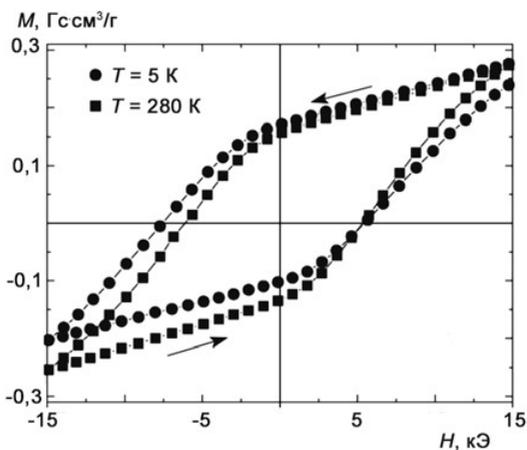


Рис. 8.7. Петли магнитного гистерезиса для системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x/2}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,3$)

Хотя более десятка однофазных семейств составов (сегнетомагнетиков) были широко исследованы как мультиферроидные МЭ материалы, в них не был найден высокий МЭ отклик особенно выше комнатной температуры, пригодный для промышленных разработок.

Более привлекательно для науки и практики выглядят не твердые растворы, а МЭ композиты, которые обладают большей гибкостью дизайна структур и соответственно большими возможностями из-за их многофункциональности.

Например, в смесевом композите $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$ Камыниным А.А. (Воронеж, ВГТУ) получены впечатляющие результаты (рис. 8.8).

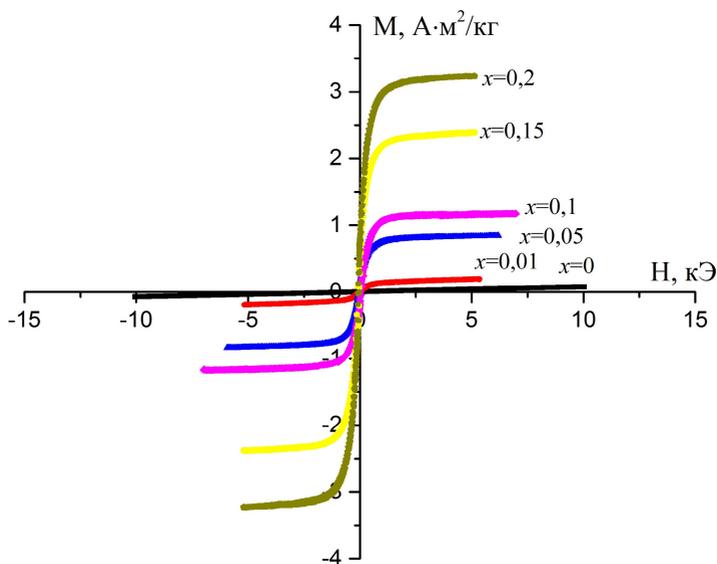


Рис. 8.8. Петли магнитного гистерезиса для композита $(1-x)\text{BiFeO}_3 - x\text{MgFe}_2\text{O}_4$

На рисунке видно, что в «чистом» BiFeO_3 намагниченность J почти не зависит от H , так как феррит висмута имеет

антиферромагнитное упорядочение. Но уже малое содержание компонента MgFe_2O_4 приводит к нелинейному отклику, который растет по мере увеличения x . Отметим, что феррит магния, являясь ферримагнетиком, сам по себе обладает подобным нелинейным поведением $J(H)$. Сравнение зависимостей $J(H)$, полученных в эксперименте и рассчитанных по формулам смешивания говорит о влиянии магнитной подсистемы феррита магния на феррит висмута, приводящем к частичному подавлению спин-модулированного упорядочения магнитного момента BiFeO_3 .

8.2. Неоднородные мультиферроики (композиты)

Магнитоэлектрические (МЭ) композиты являются гетерогенными мультиферроиками, в которых существуют нанометрические или микроразмерные области с сегнетоэлектрическим и ферромагнитным упорядочением. Взаимодействие между собой областей с разными ферроидными параметрами порядка (электрической поляризации и намагниченностью) приводит к возникновению в композитах новых свойств, которые отсутствуют в исходных сегнетоэлектрической и ферромагнитной фазах. К ним, прежде всего, относятся магнитоэлектрический (прямой и обратный) эффект, магнитоёмкостный и магниторезистивный эффекты.

Все МЭ композиты можно разделить на две большие группы: *объемные композиты и низкоразмерные композиты*. Композиты первой группы включают в себя смесевые керамические МЭ композиты на основе пьезокерамики и ферритов, а также слоистые двухфазные и трехфазные МЭ композиты из магнитных сплавов и пьезоэлектрических материалов. В последние годы были также исследованы самые различные МЭ композиты второй группы, включая тонкие пленки и наноструктурированные композиты из сегнетоэлектрических и магнитных окислов.

Физические свойства многофазных композитов существенно зависят от способа осуществления связей между фазами, то есть от типа *связности*. Каждая фаза в композите может представлять собой структуру разной геометрической размерности (нулевой, одно-, двух или трехмерной). Для двухфазных систем существует 10 типов связности, которые обозначаются двумя индексами: 0-0; 0-1; 0-2; 0-3; 1-1; 1-2; 1-3; 2-2; 2-3 и 3-3. Каждый индекс даёт число пространственных координат, необходимых для описания «самосвязной» частицы одной из фаз композита. Первая цифра в индексе обозначает число координат, по которым первая фаза (наполнитель) является непрерывной, вторая цифра обозначает то же для второй фазы (матрицы). Пример некоторых типов связности показан на рис. 8.9.

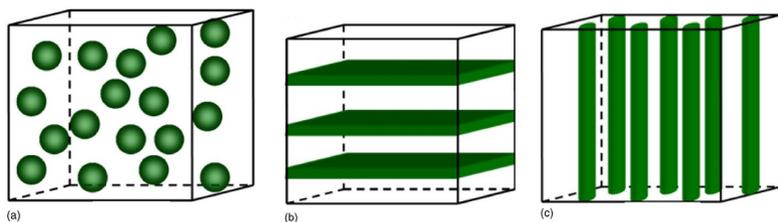


Рис. 8.9. Схематическая иллюстрация трех объемных композитов с тремя типами связности: **0-3** - смешевой (a), **2-2** - слоистый (b) и **1-3** - стержневой композит (c)

Для трехфазных и многофазных композитов вопрос о связности решается так же, как и для двухфазных, но число типов связности гораздо больше. Можно легко показать, что с увеличением числа фаз (n) число возможных типов связности (N) быстро возрастает и равно числу сочетаний с повторениями из n по 4 элемента (C_n^{-4}), то есть

$$N = C_n^{-4} = C_{n+4-1}^{4-1} = \frac{1}{6}(n+1)(n+2)(n+3). \quad (8.5)$$

Видно, что для трёхфазных композитов $N = 20$, а для четырёхфазных $N = 35$.

Заметный прогресс в исследовании мультиферроидных МЭ композитов наметился в начале 2000-х. Были получены керамические композиты с разными типами связности, включая тип 0-3 в смесевых композитах и тип 2-2 в слоистых композитах. Слоистые композитные структуры со связностью 2-2 имеют ряд преимуществ по сравнению с другими типами МЭ композитов. Прежде всего, их можно получить химическим осаждением или напылением одного слоя на другой, а также простым склеиванием плоскопараллельных пластин пьезоэлектрика и ферромагнетика (феррита), которые изготавливаются независимо друг от друга до склейки. При таких способах получения отсутствует высокотемпературная обработка композитов, поэтому в них не происходит твердофазных химических реакций и взаимной диффузии между компонентами, как, например, в смесевых композитах, которые получают высокотемпературным спеканием исходных порошков по керамической технологии. Кроме того, в слоистых композитных структурах со связностью 2-2 сравнительно просто можно провести теоретический анализ магнитоэлектрического отклика для разных условий проведения эксперимента.

Исследования показали, что МЭ отклик в слоистых композитах в основном определяется следующими аспектами:

- а) магнитными, пьезоэлектрическими и механическими параметрами компонентов композита и промежуточных слоев;
- б) числом пьезоэлектрических и магнитострикционных слоев;
- в) качеством и типом механической связи между слоями;

г) взаимной ориентацией поляризации в пьезоэлектрическом слое и направлением приложенных постоянного и переменного магнитных полей;

д) относительным содержанием компонентов в композите.

Наиболее простой способ увеличения МЭ отклика состоит в том, чтобы выбрать составные части композита с большими магнитострикционными и пьезоэлектрическими коэффициентами. Поэтому в настоящее время наиболее часто изучаемые композиты включают в себя в качестве пьезоэлектрического компонента керамику $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), которая имеет пьезомодуль $d_{33} \approx 300$ пКл/Н и технология получения которого хорошо отработана. В качестве ферромагнитного компонента обычно используют ферриты разного состава, обладающие высокими магнитострикционными параметрами и электрическим сопротивлением, а также сплав $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ (TDF). При этом в композитах PZT / $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ был достигнут МЭ коэффициент по напряжению $\alpha_E = 250$ мВ/(см·Э), который на два порядка превышает МЭ отклик однофазных сегнетомагнетиков.

В МЭ композитах деформация, индуцированная магнитным полем (магнитострикция), в магнитострикционной фазе передается пьезоэлектрической компоненте через упругую связь, которая генерирует электрические заряды и наоборот. Магнитоэлектрическая связь может быть записана как $\alpha_{ME} = kqd$, где k - коэффициент связи ($0 < k < 1$) между последовательными фазами, α_{ME} - МЭ коэффициент композита, $q = d\lambda / dH$ и $d = dP / dx$ - пьезомагнитный и пьезоэлектрический коэффициенты, соответственно. Таким образом, высокий пьезоэлектрический коэффициент d , высокий пьезомагнитный коэффициент q и большой коэффициент связи k приводят к большому МЭ коэффициенту α_{ME} .

Различают прямой и обратный магнитоэлектрический эффекты в МЭ композитах. Для характеристики величины

прямого МЭ эффекта, который измеряется по схеме, показанной на рис. 8.10, используют МЭ коэффициент по напряжению

$$\alpha_{ME} = U/(b \cdot H_{\sim}), \quad \left[\frac{B}{\text{см} \cdot \text{Э}} \right] \quad (8.6)$$

где U – переменное напряжение, снимаемое с обкладок образца, b – толщина образца, H_{\sim} – напряженность переменного магнитного поля.

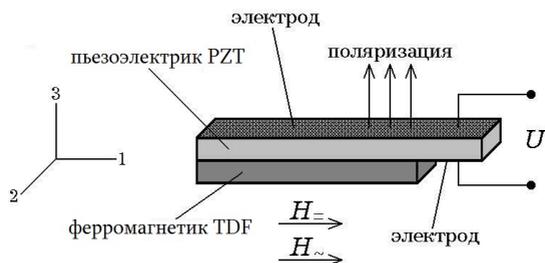


Рис. 8.10. Схематическое изображение двухслойного композита.

Для измерения обратного МЭ эффекта к пьезопластине двухслойного композита прикладывается переменное электрическое поле E (рис. 8.11) с последующим измерением намагниченности магнитного слоя с помощью измерительной катушки индуктивности, намотанной на образец композита.

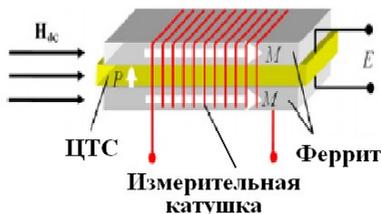


Рис. 8.11. Схема измерения обратного МЭ эффекта

Состояние намагниченности композита в этом случае измеряется по амплитуде изменения магнитной индукции B_m ферритового слоя композита, определяемой по формуле

$$B_m = \frac{U}{NS2\pi f}, \quad (8.7)$$

где U – наведенное в измерительной катушке напряжение; N – число витков катушки; S – площадь поперечного сечения пластины феррита; f – частота электрического поля.

Величину обратного МЭ эффекта характеризуют с помощью коэффициента

$$\alpha_B = \frac{B}{E} = \frac{B}{(U/b)}, \left[\frac{\text{Гс} \cdot \text{см}}{\text{В}} \right], \quad (8.8)$$

где b – толщина образца.

На рис. 8.12 приведен пример зависимостей магнито-стрикционных коэффициентов от H для сплава $\text{Tb}_{0.12}\text{Dy}_{0.2}\text{Fe}_{0.68}$.

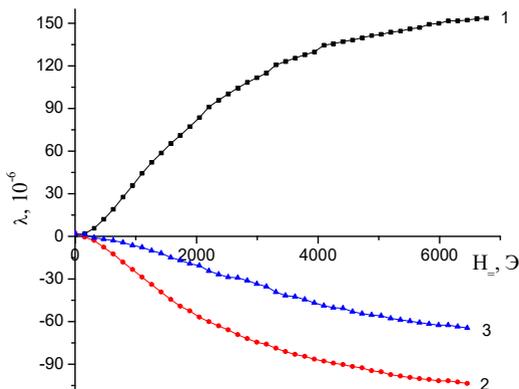


Рис. 8.12. Полевые зависимости коэффициентов магнито-стрикции $\text{Tb}_{0.12}\text{Dy}_{0.2}\text{Fe}_{0.68}$ (TDF): 1 – λ_{11} ; 2 – λ_{12} ; 3 – λ_{13}

Легко понять, как нужно правильно выбирать величину поля смещения и как направлять магнитное поле в композите, чтобы получить как можно больший МЭ отклик.

С ростом $H_=-$ коэффициент α_{31} проходит через явно выраженный пик, достигая своего максимального значения 35,5 мВ/(см·Э) в поле подмагничивания 720 Э (рис. 8.13).

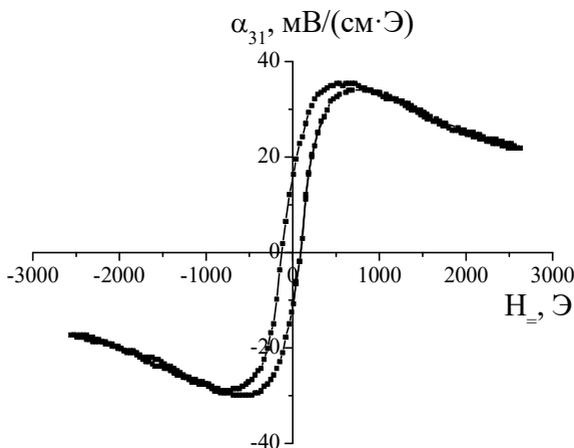


Рис. 8.13. Полевая зависимость коэффициента α_{31} для 0,3 TDF – 0,3 PZT

Наличие пика α_{31} на полевой зависимости объясняется тем, что величина α_{31} пропорциональна коэффициенту пьезомагнитной связи $q_{11} = d\lambda_{11}/dH_-$. Когда H_- увеличивается, магнитострикционный коэффициент λ_{11} возрастает, а затем выходит на насыщение при определённой величине подмагничивающего поля H_- (рис. 8.12). В связи с этим коэффициент q_{11} (а, следовательно, и α_{31}) с ростом поля H_- проходит через пик, соответствующий точке перегиба кривой $\lambda_{11}(H_-)$. Затем, когда магнитострикция достигает насыщения, пьезомагнитная связь

резко уменьшается, и МЭ отклик постепенно уменьшается с ростом поля H_- .

Результаты измерения МЭ коэффициента α_E от угла δ между направлением поляризации в пьезокерамической пластине и приложенным магнитным полем представлены на рис. 8.14.

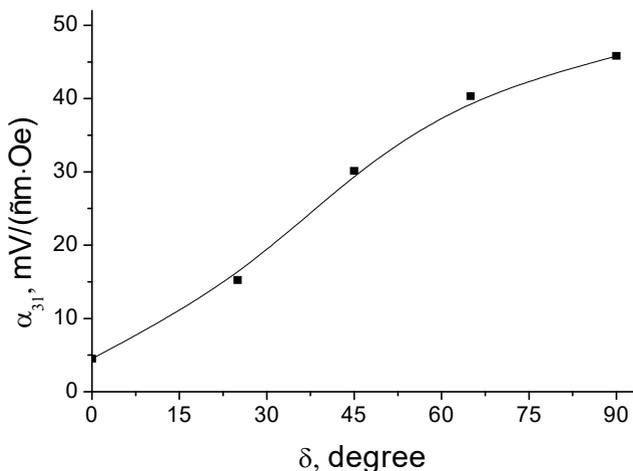


Рис. 8.14. Зависимость МЭ коэффициента α_E от угла δ для двухслойной структуры PZT - MZF

Видно, что по мере увеличения угла δ коэффициент α_E увеличивается и достигает своего максимального значения при $\delta = 90^\circ$. Такое поведение можно понять, исходя из следующих соображений. При различных углах δ величина МЭ эффекта связана с разными компонентами тензора магнитоэлектрических коэффициентов λ_{ij} . Если пьезоэлектрический и магнитоэлектрический слой рассматриваются в двухслойном композите как свободные тела, то деформация, перпендикулярная к плоскости образца, отсутствует. Поэтому поперечный МЭ эф-

фekt ($\delta = 90^\circ$) возникает благодаря продольной магнитострикции λ_{11} , а продольный МЭ эффект ($\delta = 0^\circ$) определяется поперечной магнитострикцией λ_{13} . Учитывая, что для изучаемого феррита λ_{11} приблизительно на порядок больше, чем λ_{13} , то значение поперечного МЭ коэффициента по напряжению (α_{31}) должно быть гораздо больше продольного. Поэтому при исследованиях чаще изучают поперечный МЭ эффект.

8.2.1. Само-смещенные МЭ композиты

Для получения максимального выходного МЭ напряжения нужно подать на композит оптимальную величину постоянного магнитного поля смещения H_- . Для этого обычно используют постоянный магнит или электромагнит, чтобы обеспечить внешнее поле смещения H_- . Однако, их использование приводит к ряду проблем: увеличиваются размеры МЭ устройства, возникают электромагнитные помехи и дополнительные источники шума. Поэтому необходима новая архитектура, где можно достичь большой МЭ связи в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля. С этой целью были разработаны само-смещенные магнитоэлектрические композиты с градиентной и гомогенной магнитострикционной фазой. Исследования показали, что само-смещенный эффект может наблюдаться не только в МЭ композитах со сложной многокомпонентной магнитной системой, он также может быть реализован в простых композиционных материалах с однородной магнитострикционной фазой. Как экспериментально, так и теоретически исследовались пять основных типов само-смещенных магнитоэлектрических композитов, в которых использовалось:

(а) само-смещение на основе функционально градиентного ферромагнетика;

- (b) само-смещение, обусловленное обменным взаимодействием;
- (c) само-смещение на основе магнитострикционного гистерезиса;
- (d) само-смещение, обусловленное встроенным механическим напряжением;
- (e) нелинейное само-смещение.

В качестве примера рассмотрим результаты исследования композитов, проведенного А.В. Калгиным (Воронеж, ВГТУ). Им были синтезированы двухслойные магнитоэлектрические композиты с внутренним магнитным полем смещения, и без подачи внешнего смещающего магнитного поля был изучен прямой поперечный магнитоэлектрический (МЭ) эффект в двухслойных структурах, представляющих собой склеенные друг с другом магнитострикционный и пьезоэлектрический слои (рис. 8.15). Причем магнитострикционные слои сформированы из распределенных в эпоксидном компаунде ферромагнитных гранул терфенола $Tb_{0,12}Dy_{0,2}Fe_{0,68}$ (TDF), а в качестве пьезоэлектрического слоя использовалась керамическая пластина $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ (PZT). Внутреннее магнитное поле смещения создавалось в композите разделением магнитострикционных слоев на две области с различной концентрацией гранул TDF.

Было обнаружено, что использование магнитострикционных слоев с градиентом намагниченности, направленным вдоль длины образца и поперек образца индуцирует внутреннее смещающее магнитное поле, которое приводит к увеличению МЭ откликов в композитах относительно МЭ откликов в композитах без градиента намагниченности, т.е. без внутреннего магнитного поля. Определены значения напряженности внутреннего магнитного поля в композитах, и выявлены условия для получения максимальных величин МЭ коэффициентов (рис. 8.16).

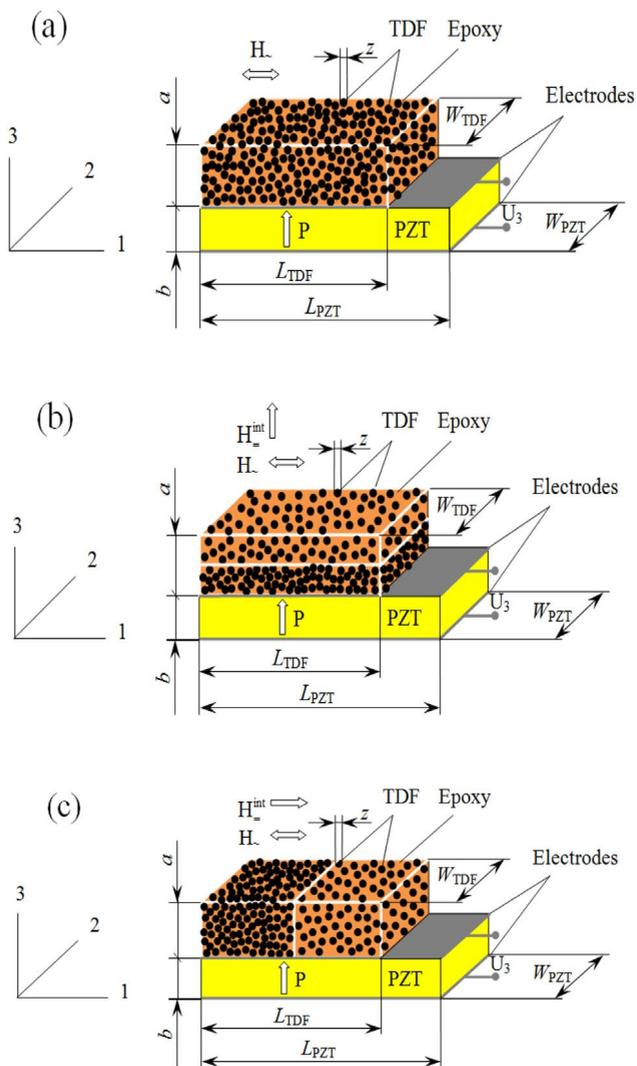


Рис. 8.15. Образцы композитов (TDF)–эпоху – PZT трех типов

Максимальный МЭ отклик, наблюдаемый при $x_{\text{опт}}$, был обнаружен в образце типа III композита 0,9 TDF – 0,7 PZT со средним размером гранул 71 мкм и имел значение 24,2 мВ/(см·Э) при $H_{=}^{\text{int}} = 720$ Э (рис. 8.16).

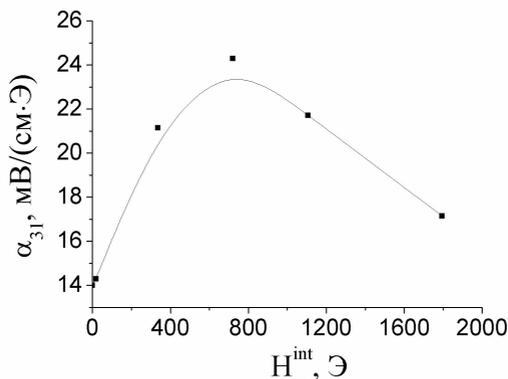


Рис. 8.16. Коэффициент α_{31} при разных $H_{=}^{\text{int}}$ в композитах 0,9 TDF – 0,7 PZT с различными величинами градиента концентрации гранул TDF вдоль магнитострикционного слоя.

Зависимость $\alpha_{31}(H_{=}^{\text{int}})$ имеет максимум, который приходится на $H_{=}^{\text{int}} = 720$ Э. Наличие максимума можно объяснить, исходя из следующих соображений. Коэффициент α_{31} пропорционален коэффициенту пьезомагнитной связи $q_{11} = d\lambda_{11}/dH_{=}$. При увеличении $H_{=}$ магнитострикционный коэффициент λ_{11} возрастает, а затем выходит на насыщение при определенной величине подмагничивающего поля. В связи с этим коэффициент q_{11} (а, следовательно, и α_{31}) с ростом $H_{=}$ проходит через пик, соответствующий точке перегиба кривой $\lambda_{11}(H_{=})$. Когда магнитострикция достигает насыщения, пьезомагнитная связь резко уменьшается, и МЭ отклик постепенно уменьшается с ростом $H_{=}$.

9. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

9.1. Немного истории

Сверхпроводимость была открыта в 1911 году в Голландии в Лейденской лаборатории. Камерлинг-Оннес, изучая зависимость сопротивления ртути от температуры, обнаружил, что при температуре около 4 К сопротивление внезапно обратилось в нуль и продолжало отсутствовать при всех в ту пору достижимых температурах ниже этой. Важно, что сопротивление исчезало не постепенно с уменьшением температуры, как на рисунке 9.1а, а сразу — скачком (рис. 9.1б). Стало ясно, что образец перешел в какое-то новое, до тех пор неизвестное состояние, в котором он не имеет электрического сопротивления. Это явление было названо *сверхпроводимостью*. Автор этого открытия в 1913 г. был удостоен нобелевской премии «за исследования свойств вещества при низких температурах, которые привели к производству жидкого гелия».

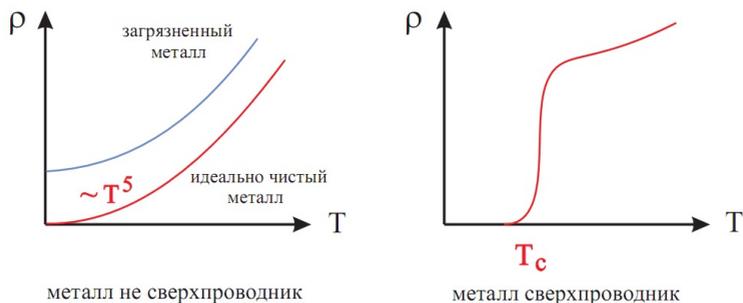


Рис. 9.1. Зависимость сопротивления от температуры для нормального металла и сверхпроводника

Возникает вопрос: может ли эксперимент обнаружить точное равенство нулю электрического сопротивления? Ведь

приборы характеризуются определенной чувствительностью, всегда имеется погрешность эксперимента, и поэтому опытным путем можно установить лишь верхний предел сопротивления. По последним данным можно утверждать, что удельное сопротивление сверхпроводников меньше 10^{-23} - 10^{-24} Ом·см (удельное сопротивление меди составляет $1.75 \cdot 10^{-6}$ Ом·см). Такие малые значения сопротивления были определены косвенным путем – по изучению затухания электрического тока, индуцированного в колечке из сверхпроводящего материала. Отсутствие сопротивления должно привести к тому, что время циркуляции тока по кольцу будет бесконечным, по крайней мере, не менее 100 000 лет. Такой эксперимент был поставлен в США в 1959 г. Коллинзом. Через 2,5 года после начала опыта никакого уменьшения тока, протекающего по кольцу, отмечено не было. Эксперимент был прерван из-за аварии на электростанции.

Вскоре после открытия сверхпроводимости ртути было обнаружено, что этим свойством обладает довольно много веществ. Среди элементов Табл. Менделеева обнаружено 26 сверхпроводников, в 15 других сверхпроводимость возникает только под давлением. Кроме того, к настоящему времени известно более 1000 сверхпроводниковых сплавов и соединений, т.е. сверхпроводниками оказались не только металлы (олово, свинец, индий, алюминий, ниобий и др.), но также многие сплавы и интерметаллические соединения. Температура, при которой сверхпроводник теряет сопротивление, называется *температурой сверхпроводящего перехода* или *критической температурой* T_C .

До 1986 года все сверхпроводники имели очень низкую температуру перехода T_C : из чистых веществ наивысшая T_C была у Nb, она составляла 9,22 К, а рекордсменом по величине критической температуры T_C было соединение ниобия и германия Nb₃Ge (пленки): $T_C = 23,2$ К (открытое в 1973 г.).

Отметим, что поиск новых и, прежде всего, высокотемпературных сверхпроводников велся по двум направлениям:

а) среди простых металлов (Hg, Pb, Nb), двойных (Nb_3Sn , Nb_3Ge) и тройных интерметаллидов, например, $\text{Nb}_3(\text{Al,Ge})$;

б) среди металлооксидных соединений SrTiO_3 , LiTi_2O_4 и др.

Однако прогресс в достижении высоких T_C на первом направлении был невелик. Средняя скорость повышения T_C составляла примерно 0,3 К в год, т.е. до заветного азотного барьера такими темпами пришлось бы двигаться еще примерно 150 лет!!!

Гораздо больший успех был получен на втором направлении. Первое сверхпроводящее оксидное соединение со структурой перовскита SrTiO_3 было изучено в 1964 г. ($T_C = 0,3\text{-}0,5$ К). В 1974 году была обнаружена сверхпроводимость в LiTi_2O_4 ($T_C = 11$ К) и в керамике $\text{Ba}(\text{PbBi})\text{O}_3$ с $T_C = 12$ К. В апреле 1986 года Беднорц и Мюллер (J.G. Bednorz, K.A. Muller), работающие в Цюрихе (Швейцария) в исследовательской лаборатории фирмы ИВМ, обнаружили резкое падение сопротивления при 30-35 К в системе Ва-La-Cu-O и опубликовали статью «Возможная высокотемпературная сверхпроводимость в системе Ва—La—Cu—О». После обнаружения диамагнитной аномалии в T_C и подтверждения эффекта в других лабораториях было объявлено, что открыт новый класс материалов, так называемые высокотемпературные сверхпроводники, так как предыдущий рекорд $T_C = 23,2$ К для Nb_3Ge был превышен на целых 13 К. Буквально через год Беднорцу и Мюллеру была присуждена Нобелевская премия за открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП).

После такого впечатляющего успеха все ведущие лаборатории мира включились в поиск и исследование новых ме-

таллооксидных сверхпроводников. И успех не заставил себя ждать!

В марте 1987 г. последовало новое феноменальное открытие: в Алабамском (группа Ву) и Хьюстонском университетах США (группа Чу) на керамике Y-Ba-Cu-O была достигнута $T_c = 92$ К. За несколько месяцев 1986 – 1987 гг. была увеличена T_c более, чем на 70 К, и преодолен азотный барьер! Это еще более подхлестнуло интерес исследователей (рис. 9.2).

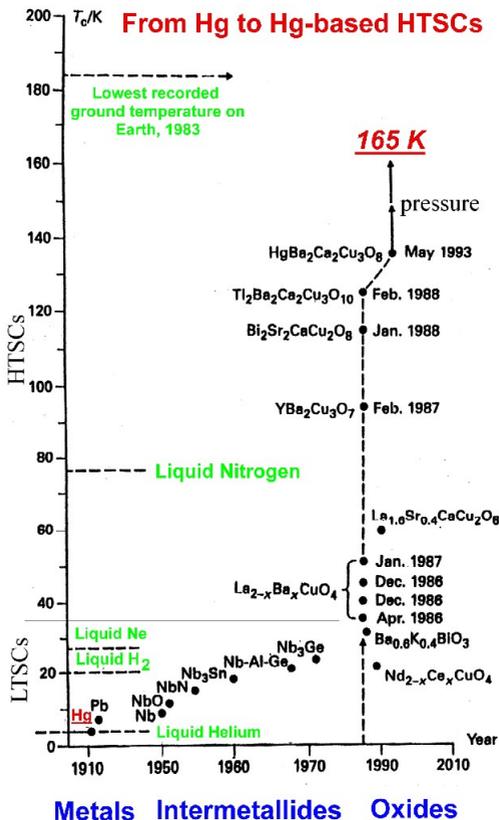


Рис. 9.2. Повышение критической температуры в различных материалах по годам

В настоящее время рекордным значением критической температуры $T_C = 135$ К (под давлением $T_C = 165$ К, или -109 °С) обладает вещество $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$, открытое в 1993 г. С.Н. Путилиным и Е.В. Антиповым из МГУ.

9.2. Основные фундаментальные свойства сверхпроводников

9.2.1. Электропроводность

В сверхпроводниках металлический тип проводимости. В T_C происходит скачкообразное уменьшение R до нуля (очень малых значений). Отсутствие электрического сопротивления является фундаментальным, но отнюдь не единственным характерным признаком сверхпроводников. Наблюдаются также особенности магнитных, тепловых и др. свойств, так что правильнее было бы говорить не о сверхпроводимости, а об *особом состоянии вещества при низких температурах*.

9.2.2. Сверхпроводимость – коллективный эффект

Обнаружено, что T_C зависит не только от хим. состава вещества, но и от структуры кристалла. Так, например, серое олово – полупроводник, не обладающий сверхпроводимостью, а белое олово – металл с $T_C = 3,72$ К. Другой пример: лантан в кристаллической α -модификации имеет $T_C = 4,1$ К, а в β -модификации $T_C = 5,95$ К. То же самое наблюдается и в сплавах. Один и тот же сплав Bi_2Pd имеет две $T_C = 1,7$ или $4,25$ К в зависимости от структуры кристаллической решетки. Из сказанного следует, что *сверхпроводимость является свойством не отдельных атомов, а представляет собой коллективный эффект, связанный со структурой всего образца*.

9.2.3. Эффект Мейснера

В течение 22 лет после открытия сверхпроводимости считалось, что сверхпроводник – это идеальный проводник, т.е. просто металл с сопротивлением равным нулю ($\rho = 0$). В 1933 году Мейснером и Оксенфельдом обнаружили, что это не так. Оказалось, что при $T < T_c$ магнитное поле в сверхпроводящем образце всегда равно нулю ($B = 0$) – внешнее магнитное поле не проникает в толщу сверхпроводящего образца. Поэтому сверхпроводник — это не идеальный проводник, а идеальный *диамагнетик*! По этой причине эффект Мейснера приводит ко многим интересным явлениям, например, левитации сверхпроводника в магнитном поле. Почему это происходит? Достаточно легко понять, что магнитное поле в такой идеальный проводник не проникнет, так как сразу при появлении внешнего магнитного поля на поверхности идеального проводника возникает ток, который по правилу Ленца создает свое собственное магнитное поле, направленное навстречу приложенному и полное поле B в образце будет равно нулю (рис. 9.3).

Внешнее магнитное поле, вызывающее стационарный электрический ток, никакой работы над электронами не совершает. Электрическое поле, которое в нормальном состоянии металла совершает работу и поддерживает постоянство электрического тока, в СП состоянии отсутствует. Следовательно, идеальный диамагнетизм сверхпроводника означает возможность протекания поверхностного стационарного тока, не испытывающего электрического сопротивления.

Глубина проникновения поля δ_L , т.е. толщина слоя, в котором $B \neq 0$, обычно составляет 100 – 1000 Å.

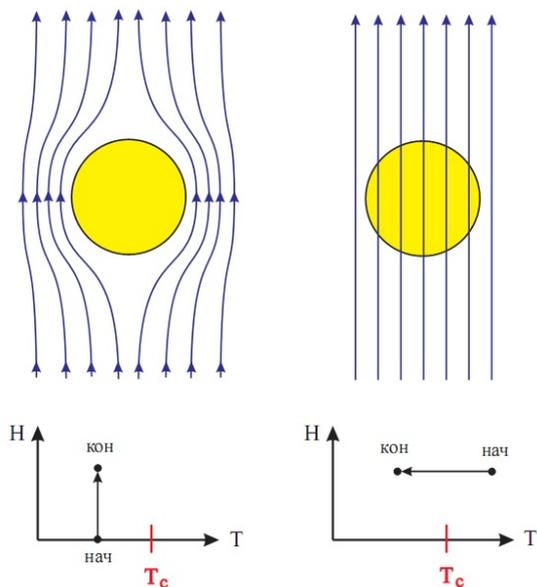


Рис. 9.3. Проникновение магнитного поля в идеальный проводник

9.2.4. Подавление сверхпроводимости магнитным полем

Очень скоро после открытия сверхпроводимости было обнаружено, что сверхпроводимость можно разрушить не только нагреванием образца, но и помещением его в сравнительно слабое магнитное поле. Это поле назвали критическим полем массивного материала и обозначили H_{cm} в отличие от критических полей пленок, тонких нитей, шариков и т.д. Критическое поле зависит от температуры. Зависимость H_{cm} от температуры хорошо описывается эмпирической формулой

$$H_{cm}(T) = H_{cm}(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (9.1)$$

Здесь $H_{cm}(0)$ – критическое поле, экстраполированное к абсолютному нулю температуры. Эта зависимость изображена на рис. 9.4.

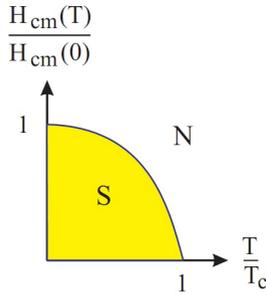


Рис. 9.4. Зависимость критического магнитного поля от температуры

Рисунок представляет собой фазовую диаграмму сверхпроводящего состояния в координатах H - T . Любая точка, лежащая в заштрихованной области, соответствует сверхпроводящему состоянию. Переход в сверхпроводящее состояние — это фазовый переход II рода. Ниже в таблице приведены значения критической температуры некоторых чистых металлов и критического магнитного поля для массивных образцов при $T = 0$.

Материал	Al	Hg	In	Ir	Pb	Zn	Nb	Sn	Bi	W
T_c (К)	1.2	$\simeq 4.0$	3.4	0.14	7.2	0.88	9.3	3.7	-	0.015
$H_{cm}(0)$ (Э)	105	400	280	16	800	54	2000	300	-	1

По своим магнитным свойствам сверхпроводники делятся на сверхпроводники *первого* и *второго* рода. К первому роду относятся все элементарные сверхпроводники, кроме ниобия. Ниобий, сверхпроводящие сплавы и химические соединения относятся ко второму роду. Главное различие между сверхпроводниками первого и второго рода заключается в их реакции на внешнее магнитное поле. У сверхпроводников первого рода имеется одно критическое поле (рис. 9.5). У сверхпроводников 2-го рода (предсказаны А.А. Абрикосовым в 1952 г.) имеются два критических поля: нижнее H_{c1} и верхнее H_{c2} . В магнитном поле $H < H_{c1}$ наблюдается полный эффект Мейснера. В промежуточном поле $H_{c1} < H < H_{c2}$ реализуется *смешанное* состояние (рис. 9.6), в котором сверхпроводник как бы пронизан нитями (Абрикосовскими вихрями) диаметра ξ_0 . Каждая такая нить представляет собой ориентированную по полю H область нормальной фазы, через которую в сверхпроводник проникает ровно один квант потока магнитного поля $\Phi_0 = 1,44 \cdot 10^{-7}$ Гс·см². Первая нить появляется в поле H_{c1} , далее число нитей увеличивается с полем, и поле частично проникает в образец. Полное разрушение сверхпроводимости происходит в поле $H > H_{c2}$.

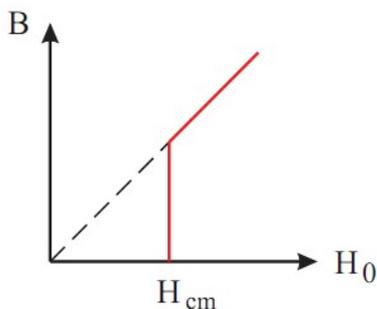


Рис. 9.5. Кривая намагничивания сверхпроводника 1-го рода

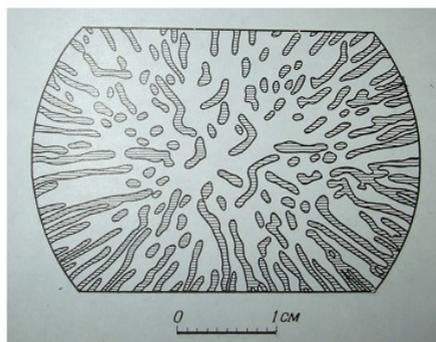


Рис. 9.6. Структура промежуточного состояния.
Заштрихованы нормальные области

Из того факта, что сверхпроводимость может быть разрушена магнитным полем, следует, что если по сверхпроводнику течет ток, то сверхпроводящее состояние разрушается, если ток становится больше некоторого **критического тока** (эффект Силсби). Величина критического тока (которая может достигать 100 А в проволоке диаметром 1 мм) зависит от природы и геометрии образца и связана с критическим значением поля. Сверхпроводимость разрушается, если магнитное поле, создаваемое током, превысит критическое значение на поверхности образца.

9.2.5. Тепловые свойства

Поскольку переход из нормального в сверхпроводящее состояние является фазовым переходом, то на температурной зависимости теплоемкости C наблюдается скачок в T_c (рис. 9.7). Как показывает эксперимент, электронная теплоемкость C_s в сверхпроводящей фазе убывает с понижением температуры по экспоненциальному закону

$$\frac{C_s}{aT_C} = ae^{-b\frac{T_C}{T}}, \quad (9.2)$$

где a и b – постоянные, не зависящие от температуры.

Таким образом, теплоемкость сверхпроводника оказывается меньше теплоемкости нормального металла при той же температуре.

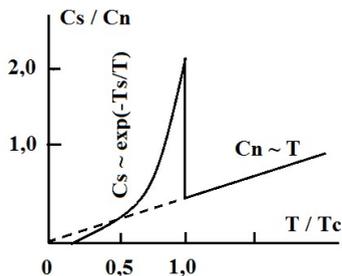


Рис. 9.7. Зависимость теплоемкости от температуры при n - s переходе

9.2.6. Изотопический эффект

В 1950 году Максвеллом и Рейнольдсом открыт изотопический эффект в сверхпроводниках. Установлена связь между критической температурой T_C и массой изотопов. С достаточной точностью удалось установить справедливость следующей формулы

$$T_C M^{1/2} = \text{const}. \quad (9.3)$$

О чем говорит этот результат? Масса изотопа является характеристикой решетки кристалла. Известно, например, что частота решеточных колебаний связана с массой ионов соотношением $\omega \sim M^{-1/2}$. Обнаружение изотопического эффекта свидетельствует, таким образом, о том, что сверхпроводни-

мость, которая является свойством электронной системы материала, оказывается связанной с состоянием кристаллической решетки. Следовательно, возникновение эффекта сверхпроводимости обусловлено взаимодействием электронов с решеткой кристалла.

9.2.7. Эффект Джозефсона

В 1962 г. английским физиком-теоретиком Джозефсоном была предсказана возможность обнаружения двух необычных эффектов. Эффекты эти вскоре (в 1963 г. стационарный и в 1965 г. – нестационарный – в Харькове) были экспериментально открыты, а автор в 1973 г. награжден Нобелевской премией.

Различают стационарный и нестационарный эффекты Джозефсона. Первый из них состоит в протекании сверхпроводящего постоянного тока через тонкий ($l \sim 10 \text{ \AA} \ll \xi_0$) слой диэлектрика, разделяющий два сверхпроводника (так называемый контакт Джозефсона). Электроны проводимости проходят через диэлектрик благодаря *туннельному* эффекту. Существенно, что постоянный ток проходит через образец без падения напряжения! Он протекает через барьер, характеризующийся нулевой разностью потенциалов. Величина тока Джозефсона $j = j_0 \sin(\phi_1 - \phi_2)$ определяется разностью фаз волновых функций $\psi = |\psi| \exp(i\phi)$ двух сверхпроводников. Величина этой разности может регулироваться внешним магнитным полем.

Впервые в истории физики обнаружено, что в природе существуют макроскопические явления (электрический ток), которые непосредственно определяются фазой волновой функции.

Если через контакт пропускать ток, больший критического, то на контакте возникает падение напряжения, и контакт излучает электромагнитные волны частоты $\omega = 2eV/\hbar$.

Излучать электромагнитные волны может только переменный ток – именно такой ток течет через контакт Джозефсона при **постоянном** падении напряжения V на контакте. Таким образом, возникает возможность генерации переменного тока с помощью постоянной разности потенциалов. Описанное явление и называется *нестационарным эффектом Джозефсона*.

Аналогичные эффекты наблюдаются, когда СП соединены тонкой перемычкой (мостиком или точечным контактом), а также если между ними находится тонкий слой металла в нормальном состоянии или полупроводник.

Таким образом, можно заключить:

1. Даже простой перечень уникальных свойств сверхпроводника указывает на то, что в случае сверхпроводимости мы имеем дело не просто с количественным изменением электропроводности материала, но и с *качественно новым* особым состоянием вещества при низких температурах.

2. Рассмотрение незатухающего тока в сверхпроводящем колечке, а также протекание тока через диэлектрик без падения напряжения в контакте Джозефсона невозможно понять, исходя только из классических представлений. Поэтому резонно предположить, что в случае сверхпроводника мы имеем дело с *квантовым эффектом, но в макроскопическом масштабе*.

9.3. Модели сверхпроводимости

9.3.1. Теория Бардина-Купера-Шриффера (БКШ)

В чем основная трудность теоретической интерпретации явления сверхпроводимости? Дело в том, что невзаимодействующие электроны в металлах представляют собой ансамбль квантовых частиц с *полуцелым спином* и описываются

статистикой Ферми. Разрешенные уровни в металлах отстоят друг от друга на величину $\sim 10^{-20}$ эВ, на каждом уровне могут находиться только два электрона с противоположными спинами (принцип Паули). В такой ситуации идеальная проводимость не может возникнуть, поскольку электроны будут иметь возможность в результате перехода на ближайшие уровни рассеяться на примесях, дислокациях, фононах, что и приведет к наличию ненулевого электрического сопротивления.

По-другому ведут себя квантовые частицы с целым спином – *бозоны*. Для них принцип запрета Паули не работает и при $T \rightarrow 0$ все бозе-частицы системы могут сконцентрироваться на наинизшем уровне, и их движение при достаточно слабых возмущениях оказывается бездиссипативным.

Если бы удалось в металлах объединить электроны в пары, имеющие уже целый спин, то в такой системе в принципе можно было бы получить сверхтекучесть заряженных бозе-частиц (электронных пар), т.е. сверхпроводимость. Однако предположение об объединении электронов в пары на первый взгляд является абсурдным, поскольку электроны заряжены одинаково и между ними должно существовать кулоновское отталкивание. Но в твердых телах помимо электронов имеются также положительно заряженные ионы, образующие кристаллическую решетку. Поэтому в задаче о паре электронов является новый элемент – взаимодействие этих электронов с положительными ионами. О существенном влиянии кристаллической решетки на сверхпроводимость свидетельствуют следующие эксперименты: зависимость T_c от кристаллической модификации одного и того же элемента, зависимость T_c от всестороннего сжатия, изотопический эффект.

Теория образования электронных пар посредством электрон-фононного взаимодействия была создана Бардиным, Купером и Шриффером в 1957 г., т.е. только через 46 лет после открытия сверхпроводимости. Природа этого взаимодействия такова. Электрон, притягивая положительные ионы ре-

шетки, деформирует ее, т.е. создает поляризацию. Вызванное таким образом смещение ионов решетки отражается на состоянии другого электрона, поскольку он теперь оказывается в поле поляризованной решетки, и электрон спаривается с первым – создается пара Купера. В результате между двумя электронами возникает эффективное притяжение посредством так называемого обмена виртуальными фононами – квазичастицами, отвечающими колебаниям кристаллической решетки.

В теории БКШ использованы следующие приближения:

1. Слабое электрон-фононное взаимодействие $\lambda \ll 1$.
2. Постоянная плотность электронных состояний в окрестности уровня Ферми E_F .
3. Пренебрежимо малое кулоновское взаимодействие между электронами.

В этом случае критическая температура T_C определяется величинами безразмерного параметра электрон-фононного взаимодействия λ и дебаевской температурой θ_D :

$$T_C \sim \theta_D \exp(-1/\lambda). \quad (9.4)$$

Характерный размер куперовской пары задается длиной когерентности

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar V_F}{kT_C}, \quad (9.5)$$

где V_F – скорость электронов с энергиями, близкими к уровню Ферми. Оценки показывают, что $\xi_0 \approx 10^{-4}$ см.

При низких температурах $T < T_C$ электронная система представляет собой связанный коллектив, и для того, чтобы возбудить ее, требуется затрата конечной энергии. Энергетический спектр связанной системы электронов в этом случае не будет непрерывным. Возбужденное состояние отделено от основного некоторым энергетическим интервалом или энергетической щелью Δ .

При малых воздействиях система электронов не будет возбуждаться, что и означает движение без трения, т.е. без электрического сопротивления. Возникает возможность бездиссипативного токового состояния бозе-конденсата заряженных куперовских пар.

В теории БКШ между Δ и T_C существует следующая связь: $2\Delta / kT_C \approx 3,5$.

При переходе к более сильному электрон-фононному взаимодействию $\lambda \approx 1$ и учете кулоновского отталкивания $\mu \neq 0$ формула для критической температуры изменяется (ф-ла Макмиллана)

$$T_C = \frac{\theta_D}{1,45} \exp \left[-\frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu(1+0,62\lambda)} \right] \approx \frac{\theta_D}{1,45} \exp \left(-\frac{1+\lambda}{\lambda} \right). \quad (9.6)$$

Какой максимальной критической температуры можно ожидать в рамках этой формулы? $T_C \approx 0,1 \theta_D$. Характерная дебаевская температура в металлах $\theta_D \approx 200 - 400$ К, тогда максимальная $T_C = 20-40$ К.

В случае, если $\lambda \gg 1$, например, $\lambda \approx 10$, вместо формулы Макмиллана имеет место другое соотношение между T_C и θ_D

$$T_C \approx \theta_D \lambda^{1/2}, \quad (9.7)$$

которая показывает, что используя представления об электрон-фононном взаимодействии, можно надеяться объяснить высокое значение критической температуры в ВТСП. Однако в настоящее время эта задача еще не решена.

9.3.2. Возможные способы повышения T_C

1) Можно повысить T_C за счет очень высоких значений θ_D в различных экзотических системах, например, в металлическом водороде, у которого $\theta_D \approx 1000$ К.

2) Другая возможность – использовать экситонный механизм сверхпроводимости. В этом случае роль обычной решетки из ионов берет на себя электронный кристалл. Обмен виртуальными фононами этой более легкой решетки или обмен экситонами может дать существенное повышение T_C , поскольку $\theta_D \sim m^{-1/2}$, где m – масса электрона, которая в 1000 раз меньше массы M иона. Поэтому экситонный механизм может увеличить T_C в $1000^{1/2}$ раз, т.е. примерно в 30 раз. Однако существование экситонного механизма экспериментально не подтверждено!

3) Биполяронная модель

Электрон, находящийся в кристаллической решетке, может в результате кулоновского взаимодействия в положительные ионы создать вокруг себя область деформации кристаллической решетки. Образование «электрон + связанная с ним область поляризации решетки» перемещается по кристаллу как одно целое и называется **поляроном**. При радиусе полярона r_p больше, чем параметр решетки ($r_p > a$), имеем полярон большого радиуса, при $r_p < a$ – полярон малого радиуса.

Перемещаясь по кристаллу, полярон как бы тащит за собой потенциальную яму, которую он сам же и создает за счет поляризации решетки электроном. При большой концентрации n два полярона будут стремиться поляризовать одни и те же ионы, что приведет к рождению поляронных пар – **биполяронов**. Для случая поляронов малого радиуса мы имеем локальную электронную пару с довольно сильной энергией связи

электронов в паре ($\lambda \gg 1$). Такие пары представляю собой бозе-частицы, температура конденсации которых

$$T_C \sim \hbar^2 n^{2/3} / m. \quad (9.8)$$

Модель сверхпроводимости локальных электронных пар весьма нетрадиционна и привлекательна, однако пока она не получила экспериментального подтверждения.

4) Структурная неустойчивость

Константа электрон-фононного взаимодействия λ зависит от плотности электронных состояний $g(E_F)$, матричного элемента $\langle I \rangle$ электрон-ионного взаимодействия, среднего квадрата частоты колебаний решетки и массы M ионов решетки

$$\lambda = \frac{g(E_F) \langle I^2 \rangle}{M} \cdot \frac{1}{\langle \omega^2 \rangle}. \quad (9.9)$$

Основная идея использования структурной неустойчивости для повышения T_C состоит в том, чтобы воспользоваться «разрыхлением» решетки вблизи структурного фазового перехода, т.е. смягчением фононной моды (уменьшением частоты ω). Уменьшение ω может приводить к повышению константы связи λ . Однако эффект увеличения λ не будет значительным, поскольку нужно проводить усреднение $\langle \omega^2 \rangle$ по всем фоновым модам. Кроме того, матричный элемент $\langle I^2 \rangle$ сам может сильно меняться вблизи структурного фазового перехода.

5) Делаются попытки связать величину T_C с количеством двумерных плоскостей Cu-O. В соединении La-Sr-Cu-O имеется одна плоскость и $T_C = 40$ К, в Y-Ba-Cu-O таких плоскостей две и $T_C = 40 \times 2 = 80$ К, в таллиевых соединениях две или три плоскости и соответственно $T_C = 100 - 120$ К (т.е. $40 \times$

3). Однако каких-либо оснований для таких закономерностей нет.

6) Ивановым О.Н. (ВГТУ) обнаружено влияние сегнетоэластических двойников в керамике Y-Ba-Cu-O на критическую температуру T_C (рис. 9.8). Для объяснения эффекта нужно учесть, что реальная (некогерентная) доменная граница обычно содержит скопления двойникующих дислокаций. Решетка кристалла в области ядра дислокаций растянута, что может служить причиной локального увеличения константы электрон-фононного взаимодействия. В случае, когда расстояние между соседними ступенями на границе двойника меньше сверхпроводящей корреляционной длины, может возникнуть локализованная сверхпроводимость вблизи двойниковой границы. В этом механизме T_C зависит обратно пропорционально от расстояния d между двойниковыми границами, т.е. при увеличении числа двойниковых границ T_C должна возрастать.

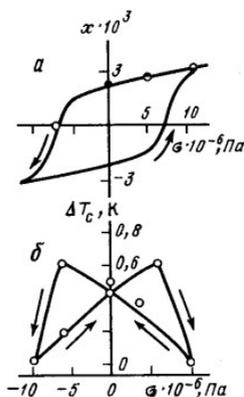


Рис. 9.8. *а* – Петля сегнетоэластического гистерезиса при 100 К. *б* – Зависимость T_C от величины механического напряжения σ . Стрелками показано направление изменения σ .

Обнаруженный эффект повышения T_C с уменьшением расстояния d между двойниковыми границами является чрезвычайно важным, т.к. в образцах с супермелкодоменной структурой ($d < 100$ А) повышение T_C может быть значительным.

9.4. Области применения сверхпроводников

Какие конкретно свойства сверхпроводников делают их перспективными материалами для практического использования? В массивных сверхпроводниках это, очевидно, нуль сопротивления и выталкивание магнитного поля. Для слабых сверхпроводящих звеньев – это способность «считать» кванты потока магнитного поля и крайне малое (до 10^{-11} с) время срабатывания джозефсоновских контактов.

9.4.1. В электротехнике и энергетике

а) В настоящее время потери на джоулево тепло в проводящих проводах оцениваются величиной 30-40%, то есть более 1/3 всей производимой энергии тратится даром – на «отопление» Вселенной. Если же передавать энергию по сверхпроводящим проводам с нулевым сопротивлением, то таких потерь не будет вообще.

б) Очень заманчивой является перспектива создания сверхпроводниковых трансформаторов. Существенно отсутствие в них тепловых потерь. Сверхпроводниковые трансформаторы при большой мощности (10^6 кВт) оказываются значительно более компактными по сравнению с обычными. Компактность обеспечивается еще и тем, что в них можно вообще не использовать сталь в качестве магнитного материала. Создаваемые сверхпроводниковые магниты намного превосходят по напряженности поля, создаваемые в стальных материалах.

в) Принцип механического отталкивания положен в основу создания электрических машин, КПД которых оказывает

ся равным 100%, а также при создании опор без трения, т.е. сверхпроводниковых подвесов. Такие подвесы могут использоваться в гироскопах, моторах и ряде других устройств.

9.4.2. В вычислительной технике

а) Криотрон – переключательный элемент, предложен в физической лаборатории Массачусетского технологического института. Прибор состоит из проволоки Рb, по которой протекает сверхпроводящий ток. Эта проволока называется *клапаном*. На нее намотана более тонкая проволока из Nb – управляющая катушка. При протекании по ней достаточно большого тока сверхпроводимость в клапане разрушается. Сопротивление клапана скачком изменяется от нуля до конечного значения. Скорость переключения достигает двух наносекунд ($2 \cdot 10^{-9}$ с).

б) Слабосвязанные сверхпроводники – это база для создания сверхбыстродействующей ЭВМ нового поколения.

в) Сверхпроводящий ток является незатухающим. Это позволяет использовать его в качестве идеального запоминающего устройства, хранящего большие легко считываемые запасы информации. Скорость считывания сверхпроводящего устройства значительно превышает возможности человеческого мозга. Такие устройства в состоянии всего лишь за 10^{-6} с выбрать нужную информацию из 10^{11} ее единиц.

9.4.3. Создание сильных магнитных полей

С помощью сверхпроводящих катушек и соленоидов уже сейчас создаются огромные магнитные поля вплоть до 200 кЭ при компактных размерах.

Где требуются такие большие поля?

а) Создание «магнитных бутылок» – сильное магнитное поле специальной конфигурации для удержания плазмы вдали

от стенок при решении проблемы управляемого термоядерного синтеза.

б) Для разработки транспорта на магнитной подушке. В одном из технических проектов в Японии предполагается достичь скорости поезда 400-500 км/час. Такой поезд будет висеть над рельсами на расстоянии 2-3 см.

в) Магнитный экран – устройство, представляющее собой замкнутую металлическую оболочку из сверхпроводника, толщина которой превышает соответствующую глубину проникновения магнитного поля. Экспериментальная установка, окруженная такой оболочкой, оказывается не подверженной действию внешних магнитных полей. Магнитная защита, изготовленная фирмой «Локхид» (США), имеет тороидальную форму диаметром 1,8 м и создает поле 15 кЭ.

г) Защита космических кораблей от повышенной космической радиации. Магнитное поле искривляет траекторию заряженных частиц и не позволяет им достигнуть поверхности корабля.

9.4.4. Измерения магнитных полей и тепловых потоков

а) СКВИД-сверхпроводящий квантовый интерференционный детектор, основанный на эффекте Джозефсона, позволяет считывать кванты потока магнитного поля. Градиометры на основе СКВИДОВ регистрируют чрезвычайно слабые магнитные поля (до 10^{-14} Э), поэтому их эффективно используют в медицине и биологии для исследования полей живых организмов и человека.

б) Сверхпроводниковый болометр для измерения радиации в ИК-области спектра. Основная часть прибора – сверхпроводник при температуре, близкой к T_c . Под действием падающей радиации, которая поглощается сверхпроводником, температура повышается и становится больше T_c . При этом

сверхпроводимость разрушается и скачком восстанавливается нормальное сопротивление. Это приводит к легко регистрируемому падению напряжения. Резкость перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние делает болометр с порогом чувствительности $10^{-10} - 10^{-12}$ Вт.

Даже беглый перечень возможных сфер применения сверхпроводимости показывает, насколько важной для ускорения научно-технического прогресса является задача ее широкого практического использования.

Что же сдерживает практическое использование сверхпроводимости? Здесь можно выделить три основных сдерживающих фактора:

1. Температурный барьер ($T_c = 23,2$ К у Nb_3Ge и $T_c = 92$ К у $Y-Ba-Cu-O$).

2. Барьер по верхнему критическому полю ($H_c = 600$ кЭ в $PbMo_6S_8$).

3. Барьер по критическому току ($I_c = 10^5 - 10^6$ А/см² в Nb_3Sn).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физика конденсированного состояния вещества, как наука, является сравнительно молодой и быстро развивающейся областью физики. Те разделы, которые помещены в настоящем учебном пособии, уже можно считать классическими, хорошо устоявшимися, которые не требуют существенного пересмотра. В то же время новые открытия в физике твердого тела зачастую приводят к необходимости изменения ряда существующих представлений. Так, например, экспериментальные исследования в области нанокристаллических твердых тел и сделанные здесь открытия привели к переоценке роли размерного эффекта в формировании свойств кристаллов, открытие высокотемпературных сверхпроводников потребовало по-иному взглянуть на механизм образования куперовских пар и природу сверхпроводимости и т. п. Поэтому в учебном пособии рассмотрены такие разделы физики твердого тела и написаны они таким образом, чтобы прочитанный материал оставлял место для размышлений. Знание особенностей проявления свойств твердых тел позволит создавать новые более эффективные «умные» материалы, которые будут являться более привлекательными не только в связи с фундаментальными аспектами, но и благодаря заманчивым перспективам конкретных практических применений. Поэтому пособие может быть полезно как физикам, непосредственно занимающимися конденсированными средами, так и инженерам, работающим в области электронной техники, радиотехники и микроэлектроники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Павлов, П.В. Физика твердого тела [Текст]: монография / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. – М.: Высшая школа, 2000.
2. Вонсовский, С.В. Магнетизм [Текст]: монография / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971.
3. Бонч-Бруевич, В.Л. Физика полупроводников [Текст]: монография / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников – М.: Наука, 1979.
4. Гриднев, С.А. Основы физики полярных диэлектриков [Текст]: монография / С.А. Гриднев. – Саарбрюккен: Палмариум, 2014.
5. Шмидт, В.В. Введение в физику сверхпроводимости [Текст]: монография / В.В. Шмидт. – М.: МЦ НМО, 2000.
6. Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд / под ред. К.М. Рабе, Ч.Г. Ана, Ж.-М. Трискона; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.
7. Поплавко, Ю.М. Физика активных диэлектриков [Текст]: монография / Ю.М. Поплавко, Л.П. Переверзева, И.П. Раевский. – Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2009.
8. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела [Текст]: монография / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979.
9. Займан, Дж. Принципы теории твердого тела [Текст]: монография / Дж. Займан. – М.: Мир, 1974.
10. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела [Текст]: монография / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978.
11. Шалимова К.В. Физика полупроводников [Текст]: монография / К.В. Шалимова. – М.: Высшая школа, 1976.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Типы химической связи в твердых телах.....	4
1.1. Электронная структура атомов	5
1.2. Типы химической связи	12
1.3. Причины образования химической связи.....	13
1.4. Механизм образования химической связи	15
1.4.1. Ковалентная связь	16
1.4.2. Донорно-акцепторная связь.....	19
1.4.3. Водородная связь.....	21
1.4.4. Металлическая связь.....	23
1.5. Молекулярные кристаллы.....	24
1.6. Ионные кристаллы.....	26
1.7. Ковалентные кристаллы.....	28
2. Дефекты в твердых телах	30
2.1. Классификация дефектов.....	31
2.2. Точечные дефекты.....	33
2.3. Линейные дефекты.....	38
2.4. Поверхностные дефекты.....	46
2.5. Объемные дефекты.....	51
2.6. Наблюдение дефектов кристаллов в ионном микроскопе.....	53
3. Электронные свойства твердых тел.....	57
3.1. Уравнение Шредингера для кристалла.....	57
3.1.1. Адиабатическое приближение и валентная аппроксимация.....	58
3.1.2. Одноэлектронное приближение.....	59
3.1.3. Приближения слабо и сильно связанных электронов.....	61
3.1.4. Энергетический спектр электронов в кристалле.....	63
3.2. Элементарная теория электропроводности.....	66

3.3.	Степень заполнения примесных уровней.....	71
3.4.	Концентрации электронов и дырок в зонах.....	74
3.5.	Примесный полупроводник.....	79
4.	Колебания кристаллической решетки	86
4.1.	Колебания одноатомной линейной цепочки.....	87
4.2.	Колебания двухатомной линейной цепочки.....	94
4.3.	Колебания атомов трехмерной решетки.....	101
5.	Тепловые свойства твердых тел.....	104
5.1.	Теплоемкость твердых тел.....	104
5.1.1.	Основные величины и зависимости.....	104
5.1.2.	Решеточная теплоемкость.....	106
5.1.3.	Электронная теплоемкость.....	117
5.2.	Тепловое расширение твердых тел.....	119
5.3.	Теплопроводность твердых тел.....	123
5.3.1.	Теплопроводность, обусловленная атомными колебаниями.....	124
5.3.2.	Теплопроводность металлов. Учет вклада свободных электронов.....	129
6.	Магнитные свойства твердых тел	140
6.1.	Классификация магнитных эффектов.....	144
6.2.	Ферромагнетизм.....	148
6.3.	Температурная зависимость магнитной проницаемости.....	150
6.4.	Доменная структура ферромагнетиков.....	152
6.5.	Кривая намагничивания.....	154
6.6.	Магнитный гистерезис.....	156
6.7.	Антиферромагнетизм.....	157
6.8.	Ферримагнетизм.....	159
6.9.	Суперпарамагнетизм.....	161
7.	Электрические свойства твердых тел.....	163
7.1.	Полярные диэлектрики.....	163
7.1.1.	Дипольные моменты и структура	

кристаллов.....	163
7.1.2. Принцип Неймана.....	165
7.1.3. Спонтанная поляризация.....	168
7.1.4. Количественная мера спонтанной поляризации.....	170
7.1.5. Условие существования спонтанной поляризации.....	172
7.2. Классификация сегнетоэлектриков.....	178
7.2.1. Классификация по числу направлений спонтанной поляризации.....	178
7.2.2. Кристаллохимическая классификация.....	179
7.2.3. Классификация по наличию или отсутствию центра симметрии в неполярной фазе.....	181
7.2.4. Классификация по характеру фазового перехода в точке Кюри.....	182
7.2.5. Кристаллофизическая классификация.....	182
7.3. Кристаллы, родственные сегнетоэлектрикам.....	183
7.3.1. Антисегнетоэлектрики.....	183
7.3.2. Сегнетомагнетики.....	186
7.3.3. Сегнетоэластики.....	186
7.3.4. Ферроики.....	187
8. Мультиферроики.....	190
8.1. Однофазные и многофазные мультиферроики.....	193
8.1.1. Однофазные мультиферроики.....	195
8.1.2. Твердые растворы на основе BiFeO_3	201
8.2. Неоднородные мультиферроики (композиты).....	204
8.2.1. Самосмещенные МЭ композиты.....	212
9. Сверхпроводимость.....	216
9.1. Немного истории.....	216
9.2. Основные фундаментальные свойства сверхпроводников.....	220
9.2.1. Электропроводность.....	220
9.2.2. Сверхпроводимость – коллективный эффект.....	220

9.2.3. Эффект Мейснера.....	221
9.2.4. Подавление сверхпроводимости магнитным полем.....	222
9.2.5. Тепловые свойства.....	225
9.2.6. Изотопический эффект.....	226
9.2.7. Эффект Джозефсона.....	227
9.3. Модели сверхпроводимости.....	228
9.3.1. Теория Бардина-Купера-Шриффера (БКШ)..	228
9.3.2. Возможные способы повышения T_c	232
9.4. Области применения сверхпроводников.....	235
9.4.1. В электротехнике и энергетике.....	235
9.4.2. В вычислительной технике.....	236
9.4.3. Создание сильных магнитных полей.....	236
9.4.4. Измерения магнитных полей и тепловых потоков.....	237
Заключение.....	239
Библиографический список.....	240

Учебное издание

Гриднев Станислав Александрович

ЛЕКЦИИ ПО ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ

Компьютерная верстка С.А. Гриднева

Подписано к изданию _____ 2018.

Объем данных _____ Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический
университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14