ЗАДАЧИ ПО ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

под ред. Г.Дж.Голдсмида

Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1976 г.

Книга представляет собой сборник задач (с подробными решениями) по основным разделам современной физики твердого тела: кристаллография и процессы роста кристаллов, физика кристаллической решетки, тепловые, электрические, оптические и магнитные свойства диэлектриков, металлов и полупроводников, сверхпроводимость. Авторы отдельных глав задачника — авторитетные ученые, имеющие опыт научно-исследовательской и педагогической работы.

СОДЕРЖАНИЕ

	Задачи	Решения	
Предисловие редакторов перевода			4
Из предисловия к английскому изданию			6
1. Кристаллография и структура кристаллов	7	97	
2. Рост кристаллов	12	112	
3. Химические связи и энергия решетки	14	116	
4. Упругость кристаллов	25	140	
5. Тепловые свойства кристаллической решетки	31	153	
6. Дефекты в кристаллах	39	170	
7. Диэлектрики	45	198	
8. Диамагнетизм и парамагнетизм	50	210	
9. Ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм	54	233	
10. Магнитный резонанс	62	263	
11 Электронная теория металлов	68	280	
12. Энергетическая зонная структура	74	297	
13. Свойства однородных полупроводников	77	316	
14. Полупроводниковые переходы	83	363	
15. Оптические свойства твердых тел	85	379	
16. Сверхпроводимость	90	403	
Таблица некоторых физических постоянных и переводных коэффициентов			426
Литература			427

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

В последние годы во всех технических вузах и в большинстве университетов (имеющих физические или физико-математические факультеты) в учебные программы включена физика твердого тела (далее сокращенно: ФТТ). Иногда это курс ФТТ как таковой, иногда его отдельные разделы (например, физика полупроводников, металлофизика), иногда отдельные разделы ФТТ включаются в курсы электроники, радиотехники, электротехники, материаловедения и т. д.

В обширной монографической и учебной литературе по физике литература по ФТТ занимает большое и важное место. В эпоху научно-технической революции это вполне естественно, поскольку ФТТ стала одной из основ современной техники. К тематике ФТТ относится в настоящее время почти половина всех ведущихся физических исследований и соответствующая доля оригинальных научных публикаций.

Курсы лекций в вузах обычно сопровождаются семинарскими занятиями (упражнения и решение задач), имеющими целью освоение и углубление лекционного материала. Однако в случае ФТТ этот необходимый элемент учебного процесса крайне скудно обеспечен литературой. Хотя упражнения и задачи даются во многих учебниках по ФТТ, но обычно они «приспособлены» специально к содержанию курса, который лежит в основе учебника, и не снимают потребности в задачнике более универсального назначения. В задачниках по общей физике задачи по ФТТ обычно отсутствуют. До недавнего времени не только в советской, но и в мировой учебной литературе не было издано ни одного задачника по ФТТ *).

Предлагаемый нашим читателям в переводе задачник под редакцией Г. Дж. Голдсмида является одной из первых в мировой литературе попыток решить эту проблему. Этот задачник составлен группой в основном американских и английских физиков, специа-

*) Появившиеся недавно отечественные задачники по ФТТ или по отдельным ее разделам приведены в дополнительном списке литературы.

листов по различным разделам ФТТ. Из оглавления можно видеть, что в книге охвачены все основные области ФТТ как со стороны свойств (электрические, магнитные, тепловые, оптические, упругие), так и со стороны типов твердых тел (диэлектрики, полупроводники, металлы). Кроме того, отражены и такие существенные разделы, как, например, геометрическая кристаллография, процессы роста кристаллов, роль дефектов, магнитный резонанс.

Конечно, хотелось бы найти здесь и другие разделы, например явления диффузии, пьезо- и сегнетоэлектричество, ядерно-магнитный резонанс, эффект Мёссбауэра, твердотельные лазеры, кристаллоакустика и многие другие; и нет сомнения, что задачники более широкой тематики будут в будущем созданы. Однако есть все основания считать, что и этот задачник принесет большую пользу, поскольку, помимо интересного содержания, он обладает и другими положительными качествами. Во-первых, решения, как правило, достаточно обстоятельны и содержат много дополнительной полезной информации. Во-вторых, задачник в целом отражает опыт преподавания ФТТ в зарубежных вузах, с которым нашим лекторам, преподавателям и руководителям семинаров полезно познакомиться.

Как отмечает сам Голдсмид в своем предисловии, материал задачника неоднороден, что связано не только с различиями в представлениях авторов о том, каков должен быть задачник по ФТТ, но и с тем, что авторы не были надлежащим образом «запрограммированы» Голдсмидом. С точки зрения традиций советской научно-учебной литературы эта особенность воспринимается как недостаток книги. С другой стороны, в зарубежных научных изданиях, созданных коллективом авторов, такая неоднородность — обычное явление, и в данном случае Голдсмид выступает прежде всего в роли инициатора, организатора и составителя, а не редактора (в нашем понимании этого слова).

По мере возможности, редакторы перевода старались выправить и устранить многочисленные небрежности и неточности, допущенные в английском тексте. Однако редакторы не сочли возможным изменять что-либо в тех случаях, когда задача составлена по реальным экспериментальным данным, на которые обычно имеется литературная ссылка.

Русский перевод книги дается полностью, без каких-либо сокращений. В немногих местах сделаны непринципиальные изменения, имеющие целью прояснить формулировки или утверждения, устранить описки. Эти случаи специально не оговариваются. Более сложные задачи отмечены звездочками.

Мы сочли целесообразным привести в конце книги список основных учебников по ФТТ, изданных главным образом в последние годы на русском языке.

Разделы 1 — 7 и 11, а также предисловие переведены М. И. Кутузовым, разделы 8 — 10, 12, 16 — Н. В. Переломовой, разделы 13 — 15 — А. В. Пахневым.

Мы надеемся, что эта книга будет интересной для преподавателей и студентов вузов, где в программы включена ФТТ или ее разделы. Она будет также полезной для молодых специалистов и инженеров, занимающихся самостоятельным изучением ФТТ в целях повышения квалификации и расширения научного кругозора.

А. А. Гусев, М. П. Шаскольская

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

В большинстве курсов лекций в университетах и колледжах делается существенный упор на изучение твердого состояния вещества, а во многих случаях это изучение ведется и достаточно глубоко. Имеется также много курсов для аспирантов по разным разделам физики твердого тела. Чтобы удовлетворить требованиям слушателей таких курсов, имеется много различных учебников, и в некоторые из них включено немало задач и упражнений для читателей. Тем не менее, по-видимому, возникла настоятельная необходимость более широкого выбора задач с решениями для педагогов и студентов. С этой целью подготовлена настоящая книга.

Большинство авторов здесь старались формулировать задачи так, чтобы идти от сравнительно простых к достаточно сложным, а также охватить все наиболее существенные аспекты данной области науки. Задачи, которые авторы считают наиболее трудными, отмечены звездочкой, но это не должно удерживать студентов от попытки решить их. Пожалуй, лучше всего посоветовать решать задачи по порядку номеров.

Я не требовал от моих соавторов однородности стиля или подхода, а предоставил им излагать материал так, как они это находили нужным. Мое доверие к ним полностью оправдалось, и я весьма благодарен всем авторам за тщательное и терпеливое составление каждого из разделов.

Вообще говоря, ни к одной из глав не требуется особого введения. Основной материал можно найти в любом из общепринятых учебников, например во «Введении в физику твердого тела» Ч. Киттеля. Там, где нам казалось это необходимым, мы дали ссылки на более специализированные учебники.

Пожалуй, особо остановиться нужно на следующих двух разделах. Д-р Харл (раздел 2) включил в рассмотрение такие вопросы, которые чрезвычайно важны для изучающего физику твердого тела, но обычно недостаточно полно трактуются в общих курсах. Поэтому, прежде чем решать любую из задач раздела 2, читатель почти наверняка должен обратиться к специальной литературе. Д-р Драббл (раздел 4) при изложении упругости применил не совсем обычный метод, поэтому во введении к разделу 4 даны пояснения к этому методу.

Август 1968 г. *Г. Дж. Голдсмид*

Задачи

1. Кристаллография и структура кристаллов *)

1.1. а) Доказать, что бесконечная точечная решетка может обладать вращательной симметрией только второго, третьего, четвертого и шестого порядков.

б) Вывести закон зон (закон Вейсса), который гласит: если $[uvw]$ — ось зоны, а (hkl) — грань этой зоны, то $hu+kv+lw=0$.

в) Показать, что в кубической системе направление $[hkl]$ перпендикулярно к грани (hkl).

г) Доказать, что в кубической системе угол φ между нормалями к граням $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ определяется формулой

$$\cos\varphi=\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}}.$$

д) Доказать, что в системе индексов $hkil$ Миллера — Бравэ $h+k+i=0$.

1.2. У кристалла ромбической серы грань (hkl) лежит на пересечении зон $[\bar{2}30]$ и $[04\bar{1}]$. Были измерены следующие углы:

$51°28'$ — между гранями (100) и (hkl);
$70°18'$ — между гранями (010) и (hkl).

Определить индексы грани (hkl), угол между (001) и (hkl) и осевые отрезки a и c, если $b=12{,}94$ Å.

1.3. Показать, что в гексагональной плотноупакованной структуре металла теоретическое отношение осей $c/a=2\sqrt{6}/3=1{,}633$. Вычислить также следующие углы:

α — между (0001) и $(10\bar{1}1)$;
β — между (0001) и $(11\bar{2}1)$;
γ — между $(10\bar{1}1)$ и $(01\bar{1}0)$.

1.4. Из теоремы Эйлера о возможных сочетаниях трех осей вращения, проходящих через одну точку в трехмерном пространстве,

*) R. A. Sullivan (Bath University of Technology).

выведено следующее соотношение:

$$\cos c = \frac{\cos (C/2) + \cos (A/2) \cos (B/2)}{\sin (A/2) \sin (B/2)},$$

где c — угол между двумя осями симметрии с углами поворота, равными A и B. Угол поворота для третьей оси симметрии равен C.

Используя это соотношение, определить, допустимы ли сочетания поворотных осей симметрии 432, 532 и 643. В каждом допустимом случае указать, сколько должно быть осей каждого типа.

1.5. Ленточными группами (линейными мотивами) называются двумерные полосы, бесконечные в одном направлении и конечные — в другом. Зеркальные плоскости симметрии могут располагаться вдоль полосы или перпендикулярно к ней, а плоскости скользящего отражения возможны лишь вдоль полосы. Оси симметрии второго порядка могут быть только перпендикулярными к полосе.

Сколько существует таких ленточных групп?

1.6. Вычислить постоянную Маделунга для бесконечной плоской сетки из положительных и отрицательных ионов, показанной на рис. 1.6.1. Выразить эту постоянную через расстояние между ближайшими соседями AB. Рекомендуется принимать во внимание ближайшие нейтральные группы ионов, окружающих данный отрицательный ион, и в окончательном результате ограничиться четырьмя значащими цифрами.

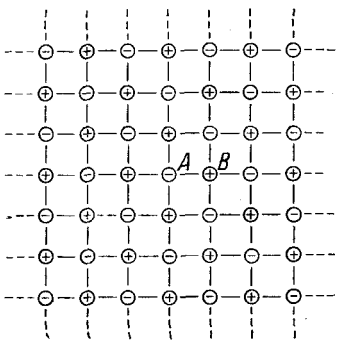


Рис. 1.6.1. Плоская сетка из положительных и отрицательных ионов.

Вычислить далее полную энергию кристаллической решетки U, если имеется $2N$ ионов на равновесных расстояниях r_0, причем заряд каждого иона равен $\pm q$. Принять, что между ионами действуют кулоновские силы притяжения, а потенциальная энергия отталкивания между ближайшими соседями равна K/r^n.

1.7. Вычислить относительную долю пространства, заполненного сферами, в следующих структурах: простая кубическая структура; объемноцентрированная и гранецентрированная кубические структуры; структура алмаза. Пусть четыре сферы касаются друг друга в вершинах правильного тетраэдра. Какая часть тетраэдра заполнена этими сферами? Почему невозможно заполнить пространство так плотно?

1.8. Исследовать, как расположены в пространстве три взаимно перпендикулярные оси симметрии второго порядка в каждой из четырех пространственных групп $P222$, $P222_1$, $P2_12_12$, $P2_12_12_1$.

1.9. Моноклинную пространственную группу $P2_1/c$, изменив направление осей, можно обозначить: $P2_1/n$.

Как надо для этого изменить оси? С помощью какой матрицы можно перевести индексы плоскости $(h_2k_2l_2)$, связанные с пространственной группой $P2_1/n$, в индексы $(h_1k_1l_1)$, относящиеся к пространственной группе $P2_1/c$? Показать, что систематические погасания, присущие $P2_1/c$ и $P2_1/n$, согласуются с этими преобразованиями.

* **1.10.** Известно, что сегнетова соль (виннокислый калий — натрий, $NaKC_4H_6O_6 \cdot 4H_2O$) претерпевает фазовый переход при 24°C. Выше этой температуры она заведомо имеет ромбическую пространственную группу $P2_12_12$ и не является сегнетоэлектриком. Предполагается, что ниже этой температуры она принадлежит к моноклинной пространственной группе $P2_111$ и является сегнетоэлектриком. Заметного изменения размеров ячейки в точке перехода не обнаруживается.

Какие различия можно обнаружить на рентгенограммах, снятых выше и ниже точки перехода? Что еще можно сделать, чтобы установить истинную пространственную группу этого кристалла в сегнетоэлектрической фазе?

1.11. Запишем координаты эквивалентных общих положений для некоторой пространственной группы:

$x,\ y,\ z,$	$\bar{x},\ \bar{y},\ z,$
$\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z},$	$x,\ y,\ \bar{z},$
$\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}+z,$	$\frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}+z,$
$\frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{1}{2}-z,$	$\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{2}-z,$
$\bar{x},\ y,\ \frac{1}{2}-z,$	$x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}-z,$
$x,\ \bar{y},\ \frac{1}{2}+z,$	$\bar{x},\ y,\ \frac{1}{2}+z,$
$\frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}+y,\ \bar{z},$	$\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-y,\ \bar{z},$
$\frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-y,\ z,$	$\frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}+y,\ z.$

Каков общепринятый символ этой пространственной группы? Какие систематические погасания рентгеновских рефлексов можно ожидать для кристалла с такой пространственной группой?

***1.12.** Известно, что для кристалла SbTeI (точечная группа mmm) ненулевые интенсивности имеют следующие типичные рентгеновские отражения:

111, 121, 211, 231, 241, 331, 021, 041, 101
301, 501, 110, 120, 130, 210, 220, 230, 200
400, 600, 020, 040, 060, 002, 004.

Определить пространственную группу и, совместив начало координат с центром симметрии, начертить схемы распределения элементов симметрии и правильные системы точек. Учитывая, что элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы, записать возможные координаты этих атомов. Сколько всего центров симметрии приходится на элементарную ячейку?

1.13. Доказать, что:

а) пространственной решеткой, обратной кубической гранецентрированной решетке, будет кубическая объемноцентрированная и наоборот;

б) обратной ромбической базоцентрированной *C*-решетке будет другая ромбическая *C*-решетка.

1.14. На дебаеграмме некоторого кубического кристалла, снятой на излучении меди K_α ($\lambda = 1{,}542$ Å), видны линии под углами Брэгга θ: 12,3; 14,1; 20,2; 24,0; 25,1; 29,3; 32,2 и 33,1°.

Проиндицировать эти линии. Определить, является ли эта решетка примитивной, гранецентрированной или объемноцентрированной, и вычислить длину ребра ячейки. Плотность этого вещества равна 8,31 $г \cdot см^{-3}$, молекулярный вес равен 312. Найти число молекул в одной кубической элементарной ячейке. Единицу атомной массы можно принять за $1{,}660 \cdot 10^{-24}$ *г*.

***1.15.** Рентгенограмма металлического порошка снята в рентгеновской камере Дебая—Шеррера на излучении молибдена K_α ($\lambda = 0{,}7107$ Å). Для первых шести наблюдаемых линий дебаевские углы θ оказались равными: 7,35; 7,82; 8,33; 10,7; 12,8 и 13,9°.

Определить тип решетки и проиндицировать эти линии. Вычислить атомный вес вещества, если его плотность 1,74 $г \cdot см^{-3}$. Единицу атомной массы можно принять равной $1{,}660 \cdot 10^{-24}$ *г*.

***1.16.** Снята рентгенограмма вращения с тетрагонального монокристалла. Длина волны рентгеновского излучения равна 1,542 Å; рентгеновский пучок перпендикулярен к оси вращения, которая является осью *c* этого кристалла. Радиус камеры 3 *см*, длина — 10 *см*. На нулевой слоевой линии видны пятна на расстояниях 0,54; 0,75; 1,08; 1,19; 1,52; 1,63; 1,71 и 1,97 *см* от места выхода прямого пучка, т. е. от центра пленки. Расстояние первой слоевой линии от нулевой линии составляет 0,66 *см*.

Проиндицировать наблюдаемые пятна на нулевой линии, вычислить параметры ячейки и расстояние каждой наблюдаемой слоевой линии от нулевой линии.

***1.17.** а) Вычислить угол Брэгга θ для линии (300) на дебаеграмме пирита FeS_2 (кубическая система, $a = 5{,}42$ Å), снятой на излучении железа K_α. Как объяснить тот факт, что на самом деле на рентгенограмме линия под таким углом появляется, только если излучение не отфильтрованное? (Длины волн: железо $K_\alpha = 1{,}937$ Å, железо $K_\beta = 1{,}757$ Å.)

б) При каком наименьшем значении брэгговского угла будет разрешен дублет меди K_α, если дебаеграмма некоего вещества

снята в обычной камере диаметром 6 *см*? Считать, что ширина линии равна 0,03 *см*, а для того чтобы разделить дублеты, нужно вдвое превысить ширину разрешения. (Длины волн: медь $K_{\alpha_1} = 1{,}5405$ Å, медь $K_{\alpha_2} = 1{,}5443$ Å.)

***1.18.** Каждый из тридцати двух кристаллографических классов является представлением некоторой абстрактной математической группы. Порядок этой группы равен числу эквивалентных точек на стереографической проекции соответствующего класса. Например, класс $2/m$ представляет группу четвертого порядка, класс $4/m$ — группу восьмого порядка.

Составьте таблицы перемножений групп (квадраты Кэли) для каждого из кристаллографических классов, представляющих группы четвертого порядка. Какие кристаллографические классы обладают изоморфными группами?

***1.19.** Определить, какие рентгеновские отражения систематически гасятся в случае гранецентрированной кубической решетки. Найдя упрощенное выражение F^2 для структуры алмаза, определить, какие отражения наблюдаются в этом случае. Решетка алмаза кубическая, и позиции атомов в ней определяются следующими координатами:

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

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

***1.20.** Найти классы симметрии, которые выводятся из некристаллографических осей симметрии пятого и восьмого порядков и которые можно назвать принадлежащими к «пентагональной» и «октагональной» системам.

***1.21.** Рентгеновские рефлексы от монокристаллов часто собирают при помощи камеры Вейссенберга, изменяя угол μ между нормалью к оси вращения и рентгеновским пучком.

Учитывая, что нет необходимости собирать вместе $F(hkl)$ и $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, указать значение μ, при котором удается исследовать максимальный объем обратного пространства и собрать наибольшее число рефлексов на одной пленке. Какую часть единичной полусферы удается исследовать на расстоянии двух единиц от начала координат обратного пространства?

1.22. Рентгенограмма качания кристалла анатаза (TiO_2) снята на излучении меди K_α ($\lambda = 1{,}54$ Å); если ось вращения совпадает с [001], то расстояние между нулевой и третьей слоевыми линиями равно 1,70 *см*. На другой рентгенограмме, где осью вращения было направление [111], расстояние между нулевой и второй слоевыми линиями равно 2,10 *см*. Радиус камеры равен 3 *см*.

На лауэграмме, снятой таким образом, что пучок рентгеновских лучей параллелен [001], обнаруживается симметрия $4mm$, а если пучок параллелен [100], то симметрия лауэграммы $2mm$.

Зная, что период вдоль оси [100] равен 3,73 Å и что плотность кристаллического вещества равна 3,9 *г/см*^{3}, определить: а) тип решетки; б) лауэ-симметрию (перечислить также возможные кристаллические классы); в) число формульных единиц на элементарную ячейку. (Атомные веса: O — 16; Ti — 48, масса атома водорода $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ *г*.)

***1.23.** В камере диаметром 9 *см* на одном и том же излучении сняты порошковые рентгенограммы двух образцов *A* и *B*, о которых известно, что оба они принадлежат к кубической системе. Пучок рентгеновских лучей входит в отверстие в центре пленки и выходит в щель между ее концами. Одно из веществ чистое, другое содержит некоторое количество примеси, что вызывает появление трех видимых линий на рентгенограмме.

Таблица 1.23.1

Образцы	Расстояние между соответствующими линиями, *см*						
A	25,28 21,45	24,60 21,10	24,02 20,76	23,51 20,43	23,04 20,11	22,20 19,48	21,81 19,21
B	23,94 15,99	22,09 14,95	20,80 13,93	20,62 13,50	19,33 12,94	18,16 11,88	17,06 11,20

В табл. 1.23.1 даны измеренные величины расстояний между некоторыми соответствующими линиями с левой и с правой стороны на каждом из снимков. Ребро элементарной ячейки для образца *A* равно 6,576 Å. Требуется:

а) определить предполагаемые типы решетки для *A* и для *B*;

б) определить на одной из рентгенограмм те три линии, которые относятся к примеси;

в) найти длину применявшегося излучения и размер ячейки для *B*;

г) показать, что найденное решение годится для всех линий, присущих чистым веществам, и проиндицировать эти линии.

2. Рост кристаллов *) [1, 2]

2.1. Вывести уравнение, описывающее распределение растворенного вещества с коэффициентом сегрегации k в слитке длиной L после прохода зоны длиной l с постоянной скоростью, если известно, что начальное распределение вещества в слитке было однородным с концентрацией C_0. Какова средняя степень очистки при первых 10 зонных проходах для вещества с $k = 0{,}1$? Принять, что $L > 11\,l$.

*) D. T. Hurle (Royal Radar Establishment, Great Malvern).

2.2. Вывести уравнение, связывающее эффективный коэффициент распределения с поверхностным коэффициентом распределения для кристалла, растущего со скоростью v из расплава, содержащего вещество с коэффициентом диффузии в расплаве, равным D. Толщина граничного слоя массопереноса равна δ (в *см*). Расплав содержит два невзаимодействующих вещества с концентрациями 0,2 и 0,1 ат.%. Коэффициент диффузии обоих веществ равен 10^{-4} *см*$^2 \cdot$ *сек*$^{-1}$, а коэффициенты сегрегации — соответственно 0,1 и 0,3. С какой скоростью нужно выращивать кристалл из расплава, чтобы концентрации обоих веществ в твердом состоянии были равны, если задано, что $\delta = 10^{-2}$ *см*? Чему равна эта концентрация?

***2.3.** Кристалл некоего химического элемента выращен из расплава с постоянной скоростью $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ *см* $\cdot$ *сек*$^{-1}$. Коэффициент диффузии вещества в расплаве равен 10^{-4} *см*$^2 \cdot$ *сек*$^{-1}$, а коэффициент сегрегации равен 0,4. Исходная концентрация вещества в расплаве равна 0,5 ат.%, а наклон линии ликвидуса для системы раствор — растворитель равен 4 °С (ат.%)$^{-1}$. В расплаве существует постоянный температурный градиент, равный 100 °С/*см*, а толщина граничного диффузионного слоя равна 10^{-2} *см*.

Какая доля расплава должна затвердеть, чтобы в первый раз появилась зона диффузионного переохлаждения?

2.4. Два элемента A и B образуют идеальную бинарную систему твердое тело — жидкость. Элементы характеризуются значениями скрытой теплоты плавления 600 и 200 *кал* $\cdot$ *г-атом*$^{-1}$ и температурами затвердевания 1200 и 500 °К соответственно. Кристалл выращен из раствора, обогащенного элементом A, с температурой на равновесной поверхности раздела, равной 1175 °К.

Каковы состав расплава и коэффициент сегрегации элемента B для этого состава? Чему равна температура разделения линий ликвидуса и солидуса для этого состава?

***2.5.** Осаждение металла Ме из пара на подложку, нагретую до 1000 °К, происходит при продувании смеси летучего хлорида $MeCl_2$, газообразного HCl и водорода над этой подложкой в открытой «лодочке» при атмосферном давлении. При этом происходит обратимая реакция

$$MeCl_2 + H_2 \rightleftharpoons Me + 2HCl.$$

Изменения энтальпии и энтропии ΔH и ΔS в ходе этой реакции равны -30 *ккал* $\cdot$ *моль*$^{-1}$ и $-43{,}8$ *кал* $\cdot$ *моль*$^{-1} \cdot$ *град*$^{-1}$ соответственно (считается, что они не зависят от температуры). Отношение полного числа атомов водорода к числу атомов хлора в исходной смеси равно 0,1.

Какова минимальная концентрация $MeCl_2$, при которой осаждение Ме термодинамически возможно? Газовую смесь можно трактовать как идеальный газ.

3. Химические связи и энергия решетки *)

3.1. Ионные кристаллы состоят из положительно и отрицательно заряженных ионов. Эти ионы сферически симметричны, а силами взаимодействия между ними являются центральные кулоновские силы и некие силы отталкивания, природа которых не может быть описана в рамках классической теории. Поэтому выражение для энергии взаимодействия $\mathscr{E}_{ij}$ между двумя ионами i и j в кристалле состава XY, образованном из ионов с зарядами $+e$ и $-e$, содержит два члена и записывается так:

$$\mathscr{E}_{ij} = \pm \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}, \tag{3.1.1}$$

где r_{ij} — расстояние между двумя разноименными ионами, а b и n — эмпирические константы.

Измеряя r_{ij} в единицах расстояния r между ближайшими соседями, т. е. полагая

$$r_{ij} = \alpha_{ij} r, \tag{3.1.2}$$

и суммируя по всем ионам при $j \neq i$, находим энергию $\mathscr{E}_i$ i-го иона в поле всех других ионов:

$$\mathscr{E}_i = -\frac{Ae^2}{r} + \frac{B}{r^n}, \tag{3.1.3}$$

где

$$A = \sum_{j \neq i} \pm \alpha_{ij}^{-1}, \qquad B = b \sum_{j \neq i} \alpha_{ij}^{-n}. \tag{3.1.4}$$

Если рассматриваемый i-й ион заряжен отрицательно, то плюсы и минусы в выражении (3.1.4) для постоянной Маделунга A относятся соответственно к положительным и отрицательным ионам.

Из (3.1.3) вытекает, что полная энергия решетки $U(r)$ кристалла, содержащего $2N$ ионов, равна

$$U(r) = N\mathscr{E}_i = -N\left(\frac{Ae^2}{r} - \frac{B}{r^n}\right), \tag{3.1.5}$$

если предположить, что N достаточно велико, чтобы можно было пренебречь поверхностными эффектами.

Показать, что энергия решетки $U(r_0)$, соответствующая равновесному кратчайшему расстоянию между ионами $r = r_0$, задается в виде

$$U(r_0) = -\frac{NAe^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \tag{3.1.6}$$

3.2. Определить показатель степени n в выражении для потенциала сил отталкивания в уравнении (3.1.5) для кристалла NaCl,

---

*) J. L. Brebner, E. Mooser (Cyanamid European Research Institute, Geneva).

если известно, что сжимаемость этого вещества равна $3{,}3 \cdot 10^{12}$ *см*$^2 \cdot$ *дин*$^{-1}$, постоянная Маделунга $A = 1{,}75$, а равновесное расстояние между ближайшими соседями $r_0 = 2{,}81$ Å. Абсолютная величина e заряда иона принята равной заряду электрона: $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ.

Указание. Сжимаемость кристалла по определению есть

$$\varkappa = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dp}, \tag{3.2.1}$$

где V — объем кристалла, а p — давление. При 0 °К $dU = -p\,dV$, т. е.

$$\frac{1}{\varkappa} = V\frac{d^2U}{dV^2}. \tag{3.2.2}$$

Выразить V через r_0.

3.3. Как изменятся наименьшее равновесное расстояние r_0 между ионами и энергия U решетки NaCl, если заряд иона возрастет вдвое?

3.4. Член B/r^n в выражении (3.1.5) для энергии решетки, соответствующий силам отталкивания, часто заменяют членом $C\exp(-r/\rho)$, вид которого легче объяснить теоретически.

Чему равно расстояние между ближайшими соседями $r_0 = r_0(n, \rho)$, при котором эти два потенциала отталкивания дадут одинаковые значения энергии решетки?

3.5. Вычислить постоянную Маделунга A для линейной цепочки равноудаленных ионов с чередующимися положительными и отрицательными зарядами.

* 3.6. Ряды, с которыми приходится иметь дело при вычислении постоянной Маделунга, сходятся условно. Следовательно, если переставить члены, чтобы ускорить сходимость, то можно прийти к ошибочному результату.

Показать, что ряд из задачи 3.5 можно заставить сходиться к любому значению S, если перегруппировать его члены так, чтобы вероятность p нахождения положительного члена в новом ряду была

$$p = \frac{\exp(2S)}{4 + \exp(2S)}, \tag{3.6.1}$$

между тем как порядок членов одинакового знака останется неизменным.

Указание. Пусть S_n — сумма первых n членов переставленного ряда, среди которых имеется k положительных и l отрицательных членов, причем

$$\lim_{n\to\infty}\frac{k}{n} = p \quad \text{и} \quad \lim_{n\to\infty}\frac{l}{n} = 1 - p.$$

Выразить S_n через сумму

$$h_m = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \frac{1}{4} + \ldots + \frac{1}{m} = \ln m + C + r_m, \tag{3.6.2}$$

где $C = 0{,}577\ldots$ — постоянная Эйлера, а остаток r_m стремится к нулю при m, стремящемся к бесконечности. Вывести уравнение (3.6.1).

3.7. Предложенный Эвьеном метод вычисления постоянной Маделунга состоит в том, что кристалл разбивают на нейтральные группы ионов — «ячейки Эвьена» — и последовательно суммируют вклады от этих ячеек в энергию рассматриваемого иона. Разбиение кристалла на ячейки Эвьена производится так, что иону на поверхности ячейки приписывают дробный заряд, а величина этой дроби определяется долей пространственного угла, вырезаемого граничной поверхностью ячейки в том месте, где находится данный ион. Так как потенциал нейтральной группы ионов с увеличением расстояния падает быстрее, чем потенциал отдельного иона, метод Эвьена приводит к быстро сходящимся рядам.

Применить метод Эвьена для вычисления постоянной Маделунга линейной цепочки из задачи 3.5. Для этого случая удобной ячейкой Эвьена будет ячейка, состоящая из иона и двух его соседей: у центрального иона заряд равен $\pm e$, а у двух соседних заряд следует считать дробным, равным $\pm 0{,}5e$.

Выбрав исходный ион в центре цепочки из n ячеек, показать, что суммирование по этим ячейкам даст приближенное значение постоянной Маделунга A_n, отклонение которой $\delta_n = |A - A_n|$ от истинной постоянной Маделунга A будет меньше, чем $1/n^2$.

Кроме того, показать, что непосредственное суммирование по $2n$ ионам этой цепочки без учета выделенного иона приведет

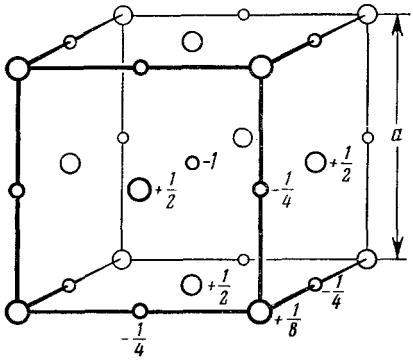


Рис. 3.8.1. Ячейка Эвьена для структуры NaCl.

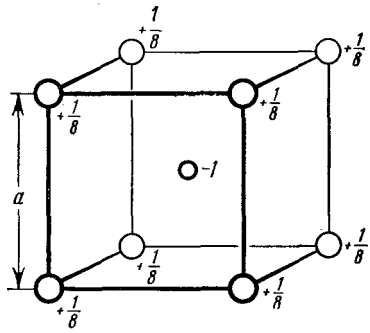


Рис. 3.9.1. Ячейка Эвьена для структуры CsCl.

к менее точному значению A'_n, так что отклонение $\delta'_n = |A - A'_n|$ от A будет меньше, чем $1/n$.

3.8. На рис. 3.8.1 показана ячейка Эвьена (см. задачу 3.7) для структуры NaCl.

Найти приближенное значение постоянной Маделунга для NaCl, вычисляя последовательно энергии выделенного иона, расположенного в центре куба, состоящего из 1, 8 или 27 ячеек Эвьена.

*** 3.9.** Может показаться естественным рассматривать куб как ячейку Эвьена структуры CsCl (рис. 3.9.1). Однако оказалось, что электростатический потенциал в центре куба, содержащего $(2n)^3$ таких ячеек, отличается от потенциала в центре куба из $(2n-1)^3$ ячеек на величину, которая при возрастании n стремится к постоянному конечному значению c.

Объяснить этот факт и найти c. Как можно, суммируя по ячейкам Эвьена, показанным на рис. 3.9.1 и содержащимся в кубах с постепенно возрастающими сторонами, все-таки получить приближенное значение постоянной Маделунга? Найти приближенные значения постоянной Маделунга, рассматривая кубы, содержащие по 64 ячейки Эвьена.

***3.10.** При вычислении постоянной Маделунга по методу Эвьена можно избежать неопределенностей типа описанных в задаче 3.9, если выбрать ячейки Эвьена так, чтобы на гранях не было никаких зарядов.

Найти такую ячейку, содержащую «половину» молекулы в структуре CsCl. Вычислить последовательные приближения постоянной Маделунга для CsCl, суммируя по ионам в концентрических ромбододекаэдрах, содержащих 4, 32 или 108 ячеек Эвьена.

*** 3.11.** Чтобы вычислить потенциал V иона в присутствии всех других ионов кристалла, Эвальд предложил следующий метод, который приводит к быстро сходящимся рядам.

К точечному заряду q_j на месте каждого j-го иона, не совпадающего с фиксированным i-м ионом, добавляется гауссово распределение заряда (гауссовы заряды)

$$\rho_j(r) = -q_j(\eta/\pi)^{3/2}\exp(-\eta r^2) \qquad (3.11.1)$$

с общим зарядом $-q_j$; η — подгоночный параметр, определяющий ширину гауссова распределения. Вклады от точечных и гауссовых зарядов во всех местах, где $j \neq i$,

$$q_j\left[\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{ij}}\int_0^{r_{ij}}\rho(r)\,dr - \int_{r_{ij}}^{\infty}\frac{\rho(r)}{r}\,dr\right]$$

приводят к потенциалу

$$V' = \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}}\left(1 - \int_0^{\sqrt{\eta}r_{ij}}\exp(-s^2)\,ds\right) \qquad (3.11.2)$$

на i-м месте.

Далее с помощью разложения в ряд Фурье можно легко получить потенциал V'' на i-м месте, обусловленный второй совокупностью гауссовых зарядов $+q_j$ на *всех* местоположениях ионов:

$$V'' = \frac{4\pi}{D}\sum_{\boldsymbol{k}}\left\{\sum_l q_l \exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_l)\,\boldsymbol{k}^{-2}\exp\left(-\frac{\boldsymbol{k}^2}{4\eta}\right)\right\}, \qquad (3.11.3)$$

где $\boldsymbol{k}$ — вектор обратной решетки, умноженный на 2π, и где единичная ячейка объема D, связанная с каждым узлом решетки Бравэ, содержит ионы с зарядами q_l в местоположениях, отстоящих на r_l от узла решетки.

В величину V'' входит вклад V''' от второй совокупности гауссовых зарядов, расположенных в i-х положениях:

$$V''' = 2q_i \sqrt{\eta/\pi}. \tag{3.11.4}$$

Следовательно, искомый потенциал равен

$$V = V' + V'' - V''' = \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \left[1 - \int_0^{\sqrt{\eta} r_{ij}} \exp(-s^2)\, ds \right] +$$
$$+ \frac{4\pi}{D} \sum_{\boldsymbol{k}} \left\{ \sum_l q_l \exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_l)\, \boldsymbol{k}^{-2} \exp\left(-\frac{\boldsymbol{k}^2}{4\eta}\right) - 2q_i \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{1/2} \right\}. \tag{3.11.5}$$

Преимущество этого метода перед другими при суммировании в решетке заключается в том, что при разумном выборе параметра η оба ряда в уравнении (3.11.5) быстро сходятся.

Проверить выражения (3.11.2), (3.11.3), (3.11.4) для различных вкладов в искомый потенциал.

а) Найти приближенное значение постоянной Маделунга для CsCl, ограничившись суммированием только по ближайшим соседям (первая координационная сфера), представляя векторы $\boldsymbol{k}$ как $2\pi/a\,(\pm 1,\ 0,\ 0)$ и положив $\eta = 16/3\,a^2$.

Обобщить вычисления на случаи, когда:

б) включаются следующие соседние ионы (вторая координационная сфера), а векторы $\boldsymbol{k} = 2\pi/a\,(\pm 1,\ \pm 1,\ \pm 1)$;

в) включаются третьи соседи (третья координационная сфера), а векторы $\boldsymbol{k} = 2\pi/a\,(\pm 2,\ \pm 1,\ 0)$;

г) проделать те же вычисления для NaCl, учитывая ближайших и следующих за ближайшими соседей, а векторы $\boldsymbol{k}$ представляя в виде $2\pi/a\,(\pm 1,\ \pm 1,\ \pm 1)$ и $2\pi/a\,(\pm 3,\ \pm 1,\ \pm 1)$. Параметр η положить равным $16/a^2$. Учесть, что векторы обратной решетки $\boldsymbol{k}$, использующиеся при вычислении постоянной Маделунга, для NaCl и CsCl могут оказаться неодинаковыми.

3.12. Для большинства ионных кристаллов показатель n в потенциале отталкивания велик (см. задачу 3.2), так что в первом приближении можно рассматривать положительные и отрицательные ионы в таких кристаллах, как жесткие шары с радиусами r_+ и r_- соответственно.

Из формулы (3.1.6) следует, что в такой модели жестких шаров решетка определена только энергией Маделунга $-Ae^2/r_0$, где r_0 — кратчайшее равновесное расстояние между центрами разноименных ионов. На первый взгляд может показаться, что из структур, соответствующих составу XY, единственно устой-

чивой должна быть структура CsCl, потому что у нее наибольшая постоянная Маделунга.

Показать, что это неверно, и, считая, что $r_- > r_+$, построить графики зависимости энергии Маделунга $-Ae^2/r_0$ (измеренной в единицах e^2/r_-) от отношения радиусов r_+/r_- для структур CsCl ($A = 1{,}7627$), NaCl ($A = 1{,}7476$) и ZnS ($A = 1{,}6381$). Учесть, что для некоторых значений отношения радиусов величина r_0 определяется по «соприкосновению» разноименных ионов ($r_0 = r_+ + r_-$), а для других — по соприкосновению одноименных ионов ($r_0 = \text{const} \times r_-$). Чему равны значения r_+/r_-, в пределах которых устойчива каждая из этих структур?

*3.13. Модель жестких шаров (см. задачу 3.12) удобно применить к вопросу о равновесной форме некоторых простых молекул. Эти молекулы состоят из центрального иона типа A, который окружен несколькими одинаковыми ионами типа B, связанными с ним кулоновскими силами притяжения. Расстояние r_{AB} между центральным и любым из окружающих ионов равно сумме ионных радиусов r_A и r_B.

Определить равновесные устойчивые положения ионов в таких молекулах, если центральный ион окружен а) двумя, б) тремя, в) четырьмя ионами.

3.14. С помощью модели жестких шаров (задачи 3.12 и 3.13) можно объяснить только высокосимметричные конфигурации молекул AB_n. На самом же деле в природе существуют менее симметричные молекулы. Так, например, в H_2O две связи O—H образуют между собой угол $\beta_{H_2O} = 104{,}45°$, а в NH_3 угол между любыми двумя из связей N—H равен $\beta_{NH_3} = 107{,}3°$. Это можно объяснить, если принять ту же модель молекулы AB_n, т. е. считать ионы жесткими шарами, но только предположить, что центральный атом способен поляризоваться.

а) Вычислить углы β между связями, соответствующими устойчивому равновесию, как функцию поляризуемости α центрального атома: 1) в молекуле AB_2; 2) в молекуле AB_3.

б) Допустим, что наблюдаемые углы между связями в H_2O и NH_3 были определены только на основе поляризуемостей O и N. Чему в таком случае равны эти поляризуемости? Межатомные расстояния r_{AB} в этих молекулах равны соответственно $r_{OH} = 0{,}96$ Å и $r_{NH} = 1{,}01$ Å.

Указание. Энергия V диполя с моментом $\boldsymbol{m}$ в поле $\boldsymbol{E}$ равна $-{}^1/_2\boldsymbol{m}\cdot\boldsymbol{E}$, и если момент $\boldsymbol{m}$ индуцируется полем $\boldsymbol{E}$ в атоме с поляризуемостью α, тогда $\boldsymbol{m} = \alpha\boldsymbol{E}$.

3.15. В самом общем случае в задаче о химической связи в молекулах и твердых телах требуется решение уравнения Шредингера для системы из N атомных ядер и n электронов, между которыми действуют кулоновские силы.

Пренебрегая релятивистскими эффектами, из-за которых могут возникнуть зависящие от спинов члены, записать это уравнение, используя обозначения, данные в табл. 3.15.1.

Таблица 3.15.1

	Координаты	Масса	Заряд
Ядро	$\boldsymbol{R}_a\,(X_a,\ Y_a,\ Z_a)$ $(a=1,\ 2,\ \ldots,\ N)$	M_a	$Z_a e$
Электрон	$\boldsymbol{r}_k\,(x_k,\ y_k,\ z_k)$ $(k=1,\ 2,\ \ldots,\ n)$	m	$-e$

3.16. Для описания движения электронов в системе, состоящей из N ядер и n электронов, можно, оставаясь в пределах достаточно хорошего приближения, считать, что ядра находятся в покое, потому что их массы намного больше масс электронов.

Записать уравнение Шредингера для системы из N неподвижных ядер и n электронов. При этом использовать атомные единицы, т. е. считать численные значения элементарного заряда e, массы электрона m и постоянной Планка $\hbar=h/2\pi$ равными единице.

***3.17.** Несмотря на то, что собственное значение $\mathscr{E}^{\text{эл}}$ в уравнении Шредингера для движения электрона (см. уравнение (3.16.1)) включает в себя межъядерное отталкивание

$$\sum_{a<b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\boldsymbol{R}_b-\boldsymbol{R}_a|},$$

его обычно называют «энергией электрона». В него входят как параметры межъядерные расстояния, и оно играет роль потенциальной энергии в уравнении Шредингера для движения ядер. Если предположить, что центр масс двухатомной молекулы неподвижен, то уравнение Шредингера, описывающее движение двух ее ядер A и B, будет иметь вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta+\mathscr{E}^{\text{эл}}(R)\right)\Psi^{\text{ядерн}}=\mathscr{E}\Psi^{\text{ядерн}}, \tag{3.17.1}$$

где

$$\mu=\frac{M_a M_b}{M_a+M_b} \tag{3.17.2}$$

— это приведенная масса молекулы, а $R=|\boldsymbol{R}_a-\boldsymbol{R}_b|$.

Найти $\Psi^{\text{ядерн}}$ и $\mathscr{E}$ для потенциала вида

$$\mathscr{E}^{\text{эл}}(R)={}^1/_2 k\,(R-R_0)^2. \tag{3.17.3}$$

Такой потенциал соответствует силе, действующей между атомами, пропорциональной отклонению межъядерного расстояния R от его равновесного значения R_0 (здесь k — силовая постоянная). Для простоты положим, что энергия вращения молекулы задается ее значением при $R=R_0$.

Указание. Задача аналогична задаче о единственной частице с массой μ в центральном потенциальном поле $\mathscr{E}^{\text{эл}}(R)$. Следовательно, в сферических координатах R, ϑ, φ волновая функция $\Psi^{\text{ядерн}}$ имеет вид

$$\Psi^{\text{ядерн}} = \frac{f(R)}{R}\,\Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi). \qquad (3.17.4)$$

3.18. Уравнение Шредингера для движения электронов в простейшей молекуле, например в молекулярном ионе H_2^+, в атомных единицах имеет вид

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}\right)\Psi(\boldsymbol{r}) = \mathscr{E}(R)\,\Psi(\boldsymbol{r}), \qquad (3.18.1)$$

где r_a и r_b — расстояния электрона от протонов A и B соответственно, а R — расстояние между двумя протонами. Если ввести сфероидальные координаты ζ, η, φ:

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{r_a + r_b}{R}, \qquad & 1 \leqslant \zeta \leqslant \infty, \\ \eta &= \frac{r_a - r_b}{R}, \qquad & -1 \leqslant \eta \leqslant 1, \end{aligned} \qquad (3.18.2)$$

φ — азимутальный угол относительно оси молекулы, то в этом уравнении можно разделить переменные.

Записав Ψ в виде

$$\Psi(\zeta, \eta, \varphi) = X(\zeta)\,Y(\eta)\,\Phi(\varphi), \qquad (3.18.3)$$

найти дифференциальные уравнения для X, Y и Φ.

* **3.19.** Собственные значения и волновые функции уравнения Шредингера для иона H_2^+ (см. задачу 3.18) нельзя получить в конечном виде. Тем не менее возможно установить количественную связь между энергиями электронов, соответствующими иону H_2^+, и энергиями, соответствующими или «единому атому», в котором два протона сливаются, или «разделенным атомам», у которых один из протонов удален в бесконечность. Для этих двух случаев хорошо известны спектры, подобные спектру водорода, поэтому таким образом можно кое-что узнать и об электронной структуре молекулы.

Установить эту связь, используя тот факт, что формы узловых поверхностей волновых функций зависят от межъядерного расстояния R, а число поверхностей остается постоянным (хотя некоторые из них стремятся к бесконечности вместе с одним из протонов при $R \to \infty$).

Указание. В сферических координатах r, θ, φ волновые функции единого атома имеют вид

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi). \qquad (3.19.1)$$

Между квантовыми числами n_r, n_θ, n_φ узловых поверхностей $R(r) = 0$, $\Theta(\theta) = 0$, $\Phi(\varphi) = 0$ любой из этих волновых функций

и ее главным, азимутальным и магнитным квантовыми числами n, l, m существуют следующие соотношения:

$$n = n_r + n_\theta + n_\varphi + 1, \quad l = n_\theta + n_\varphi, \quad |m| = n_\varphi. \tag{3.19.2}$$

3.20. Уравнение Шредингера для системы n электронов (3.16.1) разделяется по координатам $\boldsymbol{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ различных электронов, если потенциальную энергию можно аппроксимировать суммой n функций, каждая из которых зависит одинаковым образом от координат только одного электрона. Если

$$V(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_n) = \sum_{i=1}^{n} v(\boldsymbol{r}_i), \tag{3.20.1}$$

то волновые функции Ψ из уравнения (3.16.1) и соответствующие собственные значения энергии $\mathscr{E}$ принимают вид

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_n) = \prod_{i=1}^{n} \Psi_i(\boldsymbol{r}_i), \tag{3.20.2}$$

$$\mathscr{E} = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i, \tag{3.20.3}$$

где $\Psi_i(\boldsymbol{r}_i)$ и ε_i определяются из уравнения Шредингера для одного электрона

$$-\frac{1}{2}\Delta\Psi_i(\boldsymbol{r}_i) + v(\boldsymbol{r}_i) = \varepsilon_i \Psi_i(\boldsymbol{r}_i). \tag{3.20.4}$$

Принцип Паули требует, чтобы волновая функция для системы электронов, включающая спин, была антисимметрична относительно перестановки любых двух электронов. В рамках приближения, достаточного для решения задач о химической связи, гамильтониан типичного уравнения для одного электрона (3.20.4) не влияет на спиновую координату σ электрона. Поэтому произведение

$$\Psi_i(\boldsymbol{r}_i, \sigma_i) = \varphi_i(\tau_i) = \Psi_i(\boldsymbol{r}_i)\,\eta_i(\sigma_i) \tag{3.20.5}$$

решения $\Psi_i(\boldsymbol{r}_i)$ уравнения (3.20.4) на соответствующую спиновую функцию $\eta_i(\sigma_i)$ само является решением уравнения (3.20.4).

Следовательно, чтобы получить волновую функцию системы из n электронов с учетом спина, можно заменить $\Psi_i(\boldsymbol{r}_i)$ в уравнении (3.20.2) спиновыми орбиталями $\varphi_i(\tau_i)$, а из полученных произведений $\prod_{i=1}^{n} \varphi_i(\tau_i)$ образовать антисимметричные линейные комбинации, имеющие физический смысл. Их можно записать как детерминанты (здесь A — нормирующая константа):

$$\Phi = A \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \ldots & \varphi_1(\tau_n) \\ \varphi_2(\tau_1) & \ldots & \varphi_2(\tau_n) \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \varphi_n(\tau_1) & \ldots & \varphi_n(\tau_n) \end{vmatrix}. \tag{3.20.6}$$

Показать, что если φ_n ортонормированы, то Φ нормированы при

$$A = \frac{1}{\sqrt{n!}}.$$

3.21. Из орбиталей a и b, соответствующих состоянию 1s для двух атомов водорода A и B, Гайтлер и Лондон для описания состояний с наименьшей энергией молекулы водорода H_2 построили следующие вспомогательные функции:

основное состояние $\Psi_g = a(1)\,b(2) + b(1)\,a(2)$, (3.21.1)

возбужденное состояние $\Psi_e = a(1)\,b(2) - b(1)\,a(2)$. (3.21.2)

Здесь аргументы 1 и 2 означают координаты первого и второго электронов соответственно.

Записать волновые функции в виде определителей, как в уравнении (3.20.6), которые вместе с двумя спиновыми функциями α и β могут быть построены из волновых функций a и b в соответствии с (3.20.5). Показать, что эти определители или их линейные комбинации можно записать в виде

$$\{a(1)\,b(2) \pm b(1)\,a(2)\}\,\chi(1,\ 2), \tag{3.21.3}$$

где $\chi(1,\ 2)$ — двухэлектронные спиновые функции.

Как частный случай пусть α и β будут собственными функциями оператора s_z, соответствующего z-компоненте спина электрона, т. е. пусть

$$s_z\alpha = {}^1/_2\alpha, \qquad s_z\beta = -{}^1/_2\beta. \tag{3.21.4}$$

Показать, что в этом случае χ — собственные функции оператора квадрата полного спина $|S|^2$ двухэлектронной системы, принадлежащие к собственным значениям $|\boldsymbol{S}|^2 = 0$ и $|\boldsymbol{S}|^2 = 2$. Известно, что тогда функции Гайтлера — Лондона Ψ_g и Ψ_e отвечают синглетному и триплетному состояниям молекулы водорода соответственно.

Указание. Применяя к α и β соответственно операторы s_x и s_y, которые связаны с x- и y-компонентами спина электрона, получим

$$s_x\alpha = {}^1/_2\beta, \quad s_x\beta = {}^1/_2\alpha, \quad s_y\alpha = {}^1/_2 i\beta, \quad s_y\beta = -{}^1/_2 i\alpha. \tag{3.21.5}$$

Кроме того, для полного спина $\boldsymbol{S}$ системы n электронов имеем

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2 + \boldsymbol{s}_3 + \ldots + \boldsymbol{s}_n,$$

а компоненты S_x, S_y, S_z этой системы будут равны

$$\begin{aligned} S_x &= s_{x_1} + s_{x_2} + s_{x_3} + \ldots + s_{x_n}, \\ S_y &= s_{y_1} + s_{y_2} + s_{y_3} + \ldots + s_{y_n}, \\ S_z &= s_{z_1} + s_{z_2} + s_{z_3} + \ldots + s_{z_n}. \end{aligned} \tag{3.21.6}$$

Заметим, наконец, что кратность состояния, соответствующего собственному значению $S(S+1)$ оператора $|\boldsymbol{S}|^2$, равна $2S+1$.

3.22. Пусть a и b — волновые функции двух атомов водорода (соответствующие состояниям 1s), образующих молекулу H_2.

Построить собственную антисимметричную электронную волновую функцию φ для молекулы H_2, где два электрона имеют противоположные спины ($\varphi = a + b$). Показать, что эта волновая функция тесно связана с функцией Гайтлера — Лондона (см. задачу 3.21) для основного состояния H_2. Кроме того, в нее входят еще добавочные члены. Каков их смысл?

3.23. С помощью линейной комбинации волновых функций атома можно образовать так называемые гибридные волновые функции, которые будут обладать некоторыми заданными свойствами симметрии. Эквивалентные гибридные волновые функции могут быть образованы из подходящих атомных волновых функций таким образом, что при заданных преобразованиях симметрии каждый гибрид преобразуется сам в себя или в другой гибрид для волновых функций типа σ, или же сам в себя, в отрицательный или в другой гибрид для волновых функций типа π.

Найти гибридную волновую функцию σ, которая образована из нормированных атомных волновых функций s, p_x, p_y, p_z и ориентирована вдоль некоторого направления, заданного направляющими косинусами. Показать, что если ϑ — угол между двумя такими эквивалентными гибридными волновыми функциями, которые считаются ортогональными и нормированными, то $\pi/2 \leqslant \vartheta \leqslant 3\pi/2$. Показать, что по мере того, как угол ϑ приближается к π, вклад волновых функций s становится более существенным, чем вклад волновых функций p.

***3.24.** Среди атомных волновых функций s, p, d выбрать необходимые и достаточные для образования эквивалентных гибридных волновых функций σ, расположенных вдоль:

а) четырех тетраэдрических направлений;

б) шести октаэдрических направлений;

в) шести направлений тригональной призмы.

***3.25.** Из волновых функций s- и p-состояний атома построить четыре эквивалентные ортогональные гибридные волновые функции так, чтобы их оси совпадали с четырьмя направлениями ребер тетраэдра. Для описания воспользоваться следующей системой координат: начало координат в центре тетраэдра, ось z совпадает с осью одной из волновых функций, а ось второй волновой функции лежит в плоскости $y = 0$.

***3.26.** Угловые волновые функции изолированного атома или иона в свободном пространстве — сферические гармоники. Они принадлежат различным представлениям полной группы вращений плюс инверсия. Частные представления этой группы определяются орбитальным моментом количества движения. Если ион находится в кристалле, то его симметрия сводится к подгруппе полной группы вращения, допускающей неприводимое представление исходной группы в данной подгруппе. Иначе говоря, для некоторых

состояний, взаимно вырождающихся в свободном состоянии, вырождение увеличивается в присутствии окружающих ионов.

Найти, каким образом вырожденные состояния с различными моментами количества движения иона в свободном состоянии изменяют степень вырождения, когда ион оказывается в октаэдрическом окружении. Выяснить для случая октаэдрического окружения, как скажется на симметрии эффект возмущения, связанный с удлинением кристалла вдоль одной из осей симметрии третьего порядка. Спиновый эффект не учитывать.

Указание. Сферические гармоники L-го порядка образуют базис представления $\Gamma^{(L)}$ полной группы вращения. Используя соотношение

$$R_\alpha Y_{LM}(\vartheta, \varphi) = \exp(-iM\alpha) \cdot Y_{LM}(\vartheta, \varphi), \qquad (3.26.1)$$

где R_α — оператор, соответствующий повороту на угол α вокруг оси z, найти характер представления $\Gamma^{(L)}$ как функцию α. Воспользоваться им для нахождения характеров представлений группы O_h, к которой принадлежат сферические гармоники, и определить, приводимы эти представления или нет.

***3.27** Для свободного электрона волновая функция имеет вид плоской волны $\Psi = \exp(i\boldsymbol{kr})$, а его энергия $\mathscr{E} = \hbar^2 k^2/2m$. Если поместить электрон в периодическую решетку, то он перестанет быть свободным. Тем не менее, если рассматривать потенциал решетки как малое возмущение, то можно считать электрон «почти свободным». Волновой функцией такого электрона будет

$$\Psi = \exp[i(\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k})\boldsymbol{r}], \qquad (3.27.1)$$

где $\boldsymbol{K}$ — вектор обратной решетки, а $\boldsymbol{k}$ — приведенный волновой вектор. Соответственно энергия будет $\mathscr{E} = \hbar^2(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K})^2/2m$. Функция (3.27.1) преобразуется в соответствии с представлениями группы $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}$.

Найти, каким образом состояния почти свободного электрона, отвечающие значениям $\boldsymbol{K}$ типа $2\pi(1, 0, 0)$, $2\pi(1, 1, 0)$ и $2\pi(1, 1, 1)$ в точке $\boldsymbol{k}=0$, связаны с состояниями, описываемыми приближением сильной связи, которое основано на представлении о расщеплении атомных функций задачи 3.26 в кристаллическом поле.

4. Упругость кристаллов *) [3—8]

В общепринятых учебниках физики твердого тела для студентов старших курсов предмет теории упругости обычно не рассматривается. Большинство книг ограничивается определением тензора деформации (только для бесконечно малых деформаций) и тензора напряжений и связующим их эмпирическим соотношением, т. е. законом Гука.

Задачи этой главы основаны на другом подходе, при котором термодинамическое состояние твердого тела определено через компоненты тензора деформаций. Основными уравнениями теории упругости здесь являются выражения термодинамических потенциалов через компоненты тензора деформаций. Упругие

---

*) J. R. Drabble (University of Exeter).

константы определены через производные от этих потенциалов по компонентам деформации.

Чтобы полнее развить этот подход, важно начать с точного описания деформации, для чего в некоторых примерах используется тензор конечных деформаций. Однако чтобы сохранить связь с обычным подходом, в других примерах используется тензор бесконечно малых деформаций. Задачи этой главы выявляют различие между этими двумя подходами и показывают, при каких условиях можно с достаточной точностью использовать более простое описание через тензор малых деформаций.

Нужно еще добавить, что в задачах этой главы принято, что между координатами материальной точки в исходном и деформированном состояниях существует линейная связь. Это сделано, чтобы избежать ненужных сложностей. Нужно отметить, что при достаточно малых объемах среды даже для неоднородной деформации всегда можно принять такое линейное соотношение. Для однородной же деформации это соотношение является вполне общим.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СИМВОЛЫ

Тензорные обозначения. Повторяющийся (немой) индекс в любом выражении означает суммирование по всем численным значениям, какие принимает этот индекс. Так, выражение $\alpha_{ij}a_j$, где a_j — координаты точки ($j=1, 2, 3$), означает

$$\alpha_{i1}a_1+\alpha_{i2}a_2+\alpha_{i3}a_3.$$

Координаты. Всюду используется фиксированная ортогональная система координат. Координаты материальной точки P в *естественном* состоянии с нулевым напряжением и фиксированной температурой обозначаются a_i ($i=1, 2, 3$). Координаты той же самой точки P в *реальном* состоянии обозначаются через x_i. В некоторых случаях рассматривается равновесное *исходное* (начальное) состояние, отличающееся от естественного состояния, и координаты точки P в этом состоянии обозначаются X_i. Единичные векторы вдоль координатных осей обозначаются: $\boldsymbol{i}_1$, $\boldsymbol{i}_2$, $\boldsymbol{i}_3$.

Смещение. Компоненты вектора смещения $\boldsymbol{u}$ записываются следующим образом:

$$u_i=x_i-a_i \qquad (\text{или } X_i-a_i).$$

Градиенты деформации:

$$J_{jk}=\partial x_j/\partial a_k.$$

Плотность: ρ — реальная плотность, ρ_0 — плотность в недеформированном состоянии.

Дельта-символ:

$$\delta_{jk}=1, \quad \text{если} \quad j=k; \qquad \delta_{jk}=0, \quad \text{если} \quad j\neq k.$$

Тензор бесконечно малых деформаций. Компоненты этого (симметричного) тензора

$$\varepsilon_{jk}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_j}{\partial a_k}+\frac{\partial u_k}{\partial a_j}\right).$$

Тензор конечных деформаций. Компонентами этого (симметричного) тензора являются

$$\eta_{jk}=\frac{1}{2}\left(J_{pj}J_{pk}-\delta_{jk}\right).$$

Тензор напряжений. Компоненты его записываются: σ_{ij}. Рассматривается единичный куб в действительном состоянии; грани куба параллельны координатным плоскостям Тогда σ_{ij} есть i-я компонента силы, действующей через перпендикулярную j-му направлению грань куба на материал внутри куба.

Термодинамические величины: U — внутренняя энергия на единицу массы, F — свободная энергия на единицу массы, G — функция Гиббса на единицу массы, S — энтропия на единицу массы, T — абсолютная температура.

Упругие коэффициенты. Адиабатический коэффициент жесткости второго порядка

$$c^S_{ij,\,kl}=\rho_0\left(\frac{\partial^2 U}{\partial\eta_{ij}\,\partial\eta_{kl}}\right)_0.$$

Изотермический коэффициент жесткости второго порядка

$$c^T_{ij,\,kl}=\rho_0\left(\frac{\partial^2 F}{\partial\eta_{ij}\,\partial\eta_{kl}}\right)_0.$$

Изотермический коэффициент податливости второго порядка

$$s^T_{ij,\,kl}=-\rho_0\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\sigma_{ij}\,\partial\sigma_{kl}}\right)_0.$$

Изотермический коэффициент жесткости третьего порядка

$$c^T_{ij,\,kl,\,mn}=\rho_0\left(\frac{\partial^3 F}{\partial\eta_{ij}\,\partial\eta_{kl}\,\partial\eta_{mn}}\right)_0.$$

Матричные обозначения. Двойное сочетание ij (i, $j=1$, 2, 3) заменяется единственным символом от 1 до 6 по следующей схеме:

$$11\to 1;\quad 22\to 2;\quad 33\to 3;\quad 23,\,32\to 4;\quad 31,\,13\to 5;\quad 12,\,21\to 6.$$

В такой записи компоненты деформации имеют вид

$$\eta_{11}=\eta_1,\quad \eta_{22}=\eta_2,\quad \eta_{33}=\eta_3,\quad \eta_{23}=\eta_{32}={}^1/_2\eta_4 \text{ и т. д.}$$

Что касается коэффициентов упругости, то компоненты жесткости преобразуются непосредственно по этой схеме, а компоненты податливости преобразуются следующим образом:

$$s_{ij,\,kl}={}^1/_2\,(1+\delta_{ij})\,{}^1/_2\,(1+\delta_{kl})\,s_{m,n},$$

т. е.

$$s_{11,\,11}\to s_{11},\ \text{но}\ s_{11,\,23}\to {}^1/_2 s_{14},\ \text{а}\ s_{23,\,23}\to {}^1/_4 s_{44}.$$

4.1. Среда однородно деформируется, так что

$$x_i=a_i+\alpha_{ij}a_j,$$

где a_i — координаты материальной точки P в исходном состоянии в ортогональной декартовой системе координат, x_i — ее координаты в деформированном состоянии, α_{ij} — константы.

Показать, что если α_{ij} — бесконечно малые такого порядка, что их произведениями можно пренебречь, то компоненты тензора бесконечно малых деформаций задаются следующим образом:

$$2\varepsilon_{jk}=\boldsymbol{i}'_j\cdot\boldsymbol{i}'_k-\boldsymbol{i}_j\cdot\boldsymbol{i}_k,$$

где векторы $\boldsymbol{i}_j$ — материальные единичные векторы, направленные по трем координатным осям в исходном состоянии, а $\boldsymbol{i}'_j$ — векторы, в которые материальные векторы переходят при деформировании. Разобрать геометрический смысл этого выражения.

Обобщить полученный выше результат, чтобы показать, что в теории бесконечно малых деформаций

$$2\varepsilon_{jk}=\frac{(\boldsymbol{b}_j\cdot\boldsymbol{b}_k-\boldsymbol{c}_j\cdot\boldsymbol{c}_k)}{|\boldsymbol{c}_j|\,|\boldsymbol{c}_k|},$$

где векторы $\boldsymbol{c}_j$ — материальные векторы, не обязательно единичной длины, первоначально располагавшиеся вдоль координатных осей и при деформировании переходящие в векторы $\boldsymbol{b}_j$.

Наконец, показать, что в теории бесконечно малых деформаций объем V_0 в исходном состоянии переходит в объем V, где

$$V = V_0 (1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}).$$

*4.2. Решить задачу 4.1, но теперь без предположения, что произведениями α_{ij} можно пренебречь. Показать, что компоненты тензора конечных деформаций можно задать в виде

$$2\eta_{jk} = \frac{(b_j \cdot b_k - c_j \cdot c_k)}{|c_j| \cdot |c_k|}.$$

Показать, что объем куба со сторонами единичной длины, параллельными координатным осям, после деформации становится равным V:

$$V = \begin{vmatrix} 1+\alpha_{11} & \alpha_{21} & \alpha_{31} \\ \alpha_{12} & 1+\alpha_{22} & \alpha_{32} \\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & 1+\alpha_{33} \end{vmatrix}, \quad V^2 = \begin{vmatrix} 1+2\eta_{11} & 2\eta_{12} & 2\eta_{13} \\ 2\eta_{12} & 1+2\eta_{22} & 2\eta_{23} \\ 2\eta_{13} & 2\eta_{23} & 1+2\eta_{33} \end{vmatrix}.$$

4.3. Структуру германия можно определить как кубическую элементарную ячейку со стороной a, в которой атомы занимают следующие положения:

1. $(0, 0, 0)$; 2. $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$; 3. $\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$; 4. $\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$;
5. $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$; 6. $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$; 7. $\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$; 8. $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$.

Координаты определены в долях векторов, образующих элементарную ячейку. Ближайшими соседями 5-го атома являются четыре атома, так что атом находится в центре правильного тетраэдра, образованного первыми четырьмя атомами. Кристалл подвергнут деформации, при которой тензор конечной деформации имеет вид

$$\begin{pmatrix} \eta_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \eta_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{33} \end{pmatrix}.$$

Вычислить длины связей между 5-м атомом и окружающими четырьмя атомами и углы между направлениями этих связей в деформированном состоянии, принимая во внимание, что расстояния и углы внутри элементарной ячейки изменяются в соответствии с макроскопической деформацией.

*4.4. Среда однородно деформируется из состояния с нулевыми напряжениями в состояние, в котором она находится в равновесии под действием системы напряжений, задаваемой тензором σ_{jk} ($j, k = 1, 2, 3$). Деформация описывается соотношениями

$$X_i = a_i + \bar{\alpha}_{ij} a_j,$$

где a_j — координаты материальной точки P в ненапряженном состоянии, X_i — ее координаты в деформированном равновесном состоянии, $\bar{\alpha}_{ij}$ — константы равновесного состояния.

В этом новом состоянии производится еще одна бесконечно малая деформация таким образом, что координаты X_i переходят в x_i, где $x_i = X_i + \beta_{ij} X_j$ (β_{ij} — бесконечно малые величины, произведениями которых можно пренебречь, и достаточно малые, чтобы тензор напряжений при новой деформации изменялся незначительно). Конечное состояние может быть связано с исходным состоянием выражениями следующего вида:

$$x_i = a_i + (\bar{\alpha}_{ij} + \delta\alpha_{ij})\, a_j.$$

Показать, что $\delta\alpha_{ij} = \beta_{ij} + \beta_{ip}\bar{\alpha}_{pj}$. Показать также, что если начальное деформированное состояние можно достаточно точно описать тензором бесконечно малой деформации ε_{jk}, то его изменение при дальнейшей деформации будет $2\delta\varepsilon_{jk} = \beta_{jk} + \beta_{kj}$.

Кроме того, показать, что изменения компонент тензора конечной деформации задаются следующим образом:

$$\delta\eta_{ij} = (\delta_{ki} + \bar{\alpha}_{ki})\, \delta\varepsilon_{kl}\, (\delta_{lj} + \bar{\alpha}_{lj}) \equiv \bar{J}_{ki}\delta\varepsilon_{kl}\bar{J}_{lj},$$

где $\delta\varepsilon_{kl}$ определено выше, а $\bar{J}_{ik}$ — значения градиентов деформации в исходном деформированном состоянии.

*4.5. В условиях, описанных в задаче 4.4, рассматривается в начальном деформированном состоянии единичный куб с гранями, параллельными координатным осям.

Показать, что механическая работа последующей бесконечно малой деформации единичного объема, соответствующего этому состоянию, равна $\delta W_1 = \sigma_{ij}\delta\varepsilon_{ij}$. Исходя из этого соотношения, показать, что работа, приходящаяся на единицу массы при бесконечно малой деформации, равна

$$\delta W = \sigma_{ij}\delta\varepsilon_{ij}/\rho,$$

где ρ — плотность данной среды.

Показать также, что если работа W, приходящаяся на единицу массы при конечной деформации, заданной тензором η_{ij}, взята как функция η_{ij}, то компоненты тензора напряжений задаются выражениями

$$\sigma_{ij} = \rho\bar{J}_{ik}\bar{J}_{jl}\frac{\partial W}{\partial\eta_{kl}}.$$

4.6. Показать, что если среда деформируется при постоянной энтропии, то по теории бесконечно малых деформаций

$$\sigma_{ij} = c^S_{ij,\,kl}\varepsilon_{kl}.$$

4.7. Используя основные термодинамические определения упругих постоянных второго порядка, найти число этих упругих постоянных и соотношения между ними для кристаллов кубической симметрии.

4.8. К материалу с кубической симметрией при температуре T_0 изотермически прикладывается напряжение в направлении [100] и измеряются деформации ε_{11}, ε_{22}, ε_{33}, вызванные этим напряжением. Состояние с нулевыми напряжениями при температуре T_0

принимается за начальное. Деформации достаточно малы, так что можно применять теорию бесконечно малых деформаций. При температурах $T_0+\Delta T$, близких к T_0, изотермически прикладываются напряжения таким образом, чтобы общие деформации, включая термические деформации (возникшие за счет изменения температуры), оставались такими же, как и раньше.

Показать, что необходимая для этого компонента напряжения σ_{11} меняется с изменением температуры по следующему закону:

$$\frac{\partial\sigma_{11}}{\partial T}=-\frac{\alpha}{s_{11}^T+2s_{12}^T},$$

где s_{ij}^T — изотермические коэффициенты упругой жесткости, α — коэффициент линейного термического расширения и все коэффициенты вычислены при $T=T_0$. Далее показать, что скорость изменения энтропии S на единицу массы при изменении компоненты деформации ε_{11} при постоянной температуре равна

$$\rho_0\left(\frac{\partial S}{\partial\varepsilon_{11}}\right)_T=\frac{\alpha}{s_{11}^T+2s_{12}^T}.$$

4.9. Кристалл кубической симметрии подвергнут гидростатическому сжатию p при постоянной в течение всего эксперимента температуре T_0.

Показать, что зависимость между давлением и объемом при малых давлениях есть

$$\frac{\Delta V}{V_0}=-3\left(s_{11}^T+2s_{12}^T\right)p,$$

где s_{11}^T, s_{12}^T — изотермические коэффициенты упругой податливости, ΔV — приращение первоначального объема V_0. Показать также, что если давление скачком меняется от p до нуля, то сразу устанавливается температура $T_0+\Delta T$, где

$$\Delta T=-\frac{3T_0\alpha p}{C_\sigma\rho_0};$$

здесь α — коэффициент линейного расширения, ρ_0 — плотность в ненапряженном состоянии, а C_σ — удельная теплоемкость при постоянном напряжении. Вычислить эту величину для KCl, подвергнутого давлению 10^9 *дин/см*^{2} при 300 °K ($\alpha=3{,}7\cdot10^{-5}$ *град*$^{-1}$, $C_\sigma=6{,}86\cdot10^6$ *эрг·г*$^{-1}$*град*$^{-1}$; $\rho_0=1{,}98$ *г·см*$^{-3}$).

***4.10.** В матричном обозначении свободная энергия на единицу массы материала кубической симметрии как функция компонент конечной деформации имеет вид

$$\begin{aligned}\rho_0F=\rho_0F_0+\frac{1}{2}\{&c_{11}(\eta_1^2+\eta_2^2+\eta_3^2)+c_{44}(\eta_4^2+\eta_5^2+\eta_6^2)+\\&+2c_{12}(\eta_1\eta_2+\eta_2\eta_3+\eta_3\eta_1)\}+\frac{1}{6}\{c_{111}(\eta_1^3+\eta_2^3+\eta_3^3)+\\&+3c_{112}[\eta_1^2(\eta_2+\eta_3)+\eta_2^2(\eta_3+\eta_1)+\eta_3^2(\eta_1+\eta_2)]+\\&+3c_{144}(\eta_1\eta_4^2+\eta_2\eta_5^2+\eta_3\eta_6^2)+3c_{166}[\eta_4^2(\eta_2+\eta_3)+\\&+\eta_5^2(\eta_3+\eta_1)+\eta_6^2(\eta_1+\eta_2)]+6c_{123}\eta_1\eta_2\eta_3+6c_{456}\eta_4\eta_5\eta_6\}.\end{aligned}$$

Показать, что связь между объемом и гидростатическим давлением p для такого кристалла при таком порядке точности задается соотношением

$$-p = y^{-1/3}\left[\frac{a}{2}(y^{2/3}-1)+\frac{b}{4}(y^{2/3}-1)^2\right],$$

где $y = V/V_0$, $a = c_{11}+2c_{12}$, $b = {}^1/_2(c_{111}+6c_{112}+2c_{123})$. Показать, что если $V = V_0+\Delta V$, то с учетом изменений объема второго порядка

$$-p = \frac{1}{3}a\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)+\frac{1}{9}\left(b-\frac{3a}{2}\right)\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)^2.$$

4.11. Решить уравнение распространения упругих волн бесконечно малой амплитуды для пьезоэлектрического твердого тела кубической симметрии, если направление распространения а) [100]; б) [110].

Были получены следующие результаты для скорости акустических волн в кристалле InSb при 20 °C (табл. 4.11.1):

Таблица 4.11.1

Направление распространения	Направление поляризации	Скорость, 10^5 *см·сек*$^{-1}$
[110]	[110]	3,7664 ± 0,0003
[110]	[$\bar{1}$10]	1,6251 ± 0,0002
[110]	[001]	2,2862 ± 0,0002
[100]	[100]	3,4068 ± 0,0003
[100]	[010]	2,2864 ± 0,0002

Показать, что хотя InSb не является пьезоэлектриком, приведенные результаты согласуются в пределах экспериментальной ошибки с результатом, который можно ожидать от пьезоэлектрического кристалла. Определить три упругие постоянные, характеризующие этот материал (плотность InSb можно принять равной 5,7747 *г·см*$^{-3}$).

5. Тепловые свойства кристаллической решетки *)

5.1. Теплоемкость при постоянном объеме C_v для некоторого элемента в кристаллическом состоянии при 100 °C равна 16 *дж·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-1}$. Найти величину C_v при —100 °C.

5.2. В предположении, что функция Дебая с характеристической температурой, равной 280 °K, дает точное значение тепло-

*) J. A. Morrison, D. M. T. Newsham, R. D. Weir (National Research Council of Canada, Ottawa).

емкости кристаллического хлористого натрия, вычислить его энтропию S при 10, 25 и 50 °К.

5.3. Значения теплоемкости при низких температурах для кристаллического германия приведены в табл. 5.3.1.

Таблица 5.3.1

T, °К	C_p, *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	T, °К	C_p, *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-1}$
2,461	0,0001283	7,131	0,003845
2,675	0,0001766	7,510	0,004668
2,971	0,0002337	7,974	0,005757
3,175	0,0003008	8,465	0,007220
3,481	0,0003918	8,948	0,008950
3,713	0,0004876	9,434	0,01104
3,961	0,0005763	10,006	0,01391
4,364	0,0007935	10,442	0,01679
4,471	0,0008362	11,015	0,02103
4,814	0,001077	11,458	0,02479
4,963	0,001170	12,011	0,03039
5,283	0,001446	12,471	0,03559
5,503	0,001636	12,902	0,04187
5,774	0,001915	13,478	0,04946
6,024	0,002188	14,002	0,05829
6,284	0,002513	14,536	0,06767
6,506	0,002802	15,002	0,07647
6,784	0,003247		

Воспользовавшись данными табл. 5.3.1, вычислить Θ_0^C — предельную характеристическую температуру Дебая при 0 °К, и сравнить ее с $\Theta_0^{эл}$, вычисленной по скорости звука ($4{,}26 \cdot 10^5$ *см·сек*$^{-1}$) при низких температурах. (Объем грамм-атома германия при 0 °К можно считать равным 13,606 *см*^{3}.)

5.4. Упругие постоянные LiF при 0 °К, полученные экстраполяцией от температуры жидкого гелия, равны: $c_{11} = 12{,}46 \cdot 10^{11}$, $c_{12} = 4{,}24 \cdot 10^{11}$, $c_{44} = 6{,}49 \cdot 10^{11}$ *дин·см*$^{-2}$.

Воспользовавшись этими данными и таблицами [9], вычислить $\Theta_0^{эл}$ для LiF. Плотность принять равной 2,644 *г·см*$^{-3}$.

***5.5.** По данным табл. 5.5.1 для твердого криптона вычислить (с точностью до 1%) характеристическую температуру $\Theta^C(T)$ при условии постоянного объема $V = V(0\,°К)$.

***5.6.** Воспользовавшись значениями теплоемкостей при постоянном объеме для чистого германия из табл. 5.6.1, оценить нулевую энергию колебаний.

Таблица 5.5.1

T, °К	C_p, *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	Плотность, *г·см*$^{-3}$	Коэффициент теплового расширения, *град*$^{-1}$	Изотермическая сжимаемость χ_T, *см*^{2}·*дин*$^{-1}$
0	—	3,093	0	$0{,}29 \cdot 10^{-10}$
2,317	0,0164	3,093	$0{,}03 \cdot 10^{-4}$	$0{,}29 \cdot 10^{-10}$
3,969	0,0927	3,093	$0{,}05 \cdot 10^{-4}$	$0{,}29 \cdot 10^{-10}$
5,710	0,314	3,093	$0{,}15 \cdot 10^{-4}$	$0{,}29 \cdot 10^{-10}$
7,643	0,759	3,093	$0{,}58 \cdot 10^{-4}$	$0{,}30 \cdot 10^{-10}$
9,555	1,286	3,092	$1{,}45 \cdot 10^{-4}$	$0{,}30 \cdot 10^{-10}$
11,723	1,916	3,091	$2{,}37 \cdot 10^{-4}$	$0{,}30 \cdot 10^{-10}$
15,870	3,001	3,087	$3{,}70 \cdot 10^{-4}$	$0{,}30 \cdot 10^{-10}$
20,765	3,940	3,080	$5{,}06 \cdot 10^{-4}$	$0{,}31 \cdot 10^{-10}$
30,254	5,012	3,062	$6{,}80 \cdot 10^{-4}$	$0{,}33 \cdot 10^{-10}$
40,983	5,651	3,038	$7{,}95 \cdot 10^{-4}$	$0{,}37 \cdot 10^{-10}$

Таблица 5.6.1

T, °К	C_v, *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	T, °К	C_v, *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-1}$
10	0,014	160	4,580
20	0,217	180	4,828
40	1,067	200	5,022
60	1,879	220	5,177
80	2,640	240	5,303
100	3,301	260	5,406
120	3,835	280	5,491
140	4,256	300	5,567

5.7. Вычислить нулевую колебательную энергию E_z твердого криптона, если дано, что $\Theta_\infty^C = 65$ °К и $\Theta_\infty^S = 59$ °К. Определить статическую энергию решетки E_0, если теплота сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$ при 0 °К равна 2666 *кал·г-атом*$^{-1}$.

***5.8.** Оценить расширение статической решетки кристаллического KCl, вызванное нулевыми колебаниями, используя следующие данные ($\gamma(n)$ — параметры Грюнайзена, χ—сжимаемость):

$$\gamma(-3) = 0{,}34, \quad \gamma(0) = 1{,}45,$$
$$\gamma(-2) = 0{,}87, \quad \gamma(2) = 1{,}65,$$
$$\gamma(-1) = 1{,}21, \quad \gamma(4) = 1{,}41,$$
$$E_z = 1040 \text{ кал·моль}^{-1}, \quad V(0\,°\text{К}) = 36{,}7 \text{ см}^3\text{·моль}^{-1},$$
$$\chi_T(0\,°\text{К}) = \chi_S(0\,°\text{К}) = 5{,}08 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2\text{·дин}^{-1}.$$

5.9. Проанализировать температурную зависимость коэффициента теплового расширения $\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{dl}{dT}\right)_p$ для NaI, используя данные табл. 5.9.1 из работы [10], точность которых не ниже 5%.

Таблица 5.9.1

T, °K	4	5	6	7	8	10
α, 10^{-7} *град*$^{-1}$	0,32	0,64	1,15	2,0	3,3	7,4

5.10. Определить второй момент $\overline{\nu^2}$ в распределении частот решетки кристаллического кремния из данных табл. 5.10.1. В значения теплоемкости поправка на ангармонические эффекты уже введена.

Таблица 5.10.1

T, °K	C_v, *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	T, °K	C_v, *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-1}$
110	1,963	190	3,581
120	2,200	210	3,871
130	2,429	230	4,118
140	2,650	250	4,330
150	2,860	270	4,511
170	3,245	280	4,591

5.11. Показать, что один из приведенных ниже моментов частотного распределения KCl несовместим с тремя другими:

$$\bar{\nu} = 3{,}63 \cdot 10^{12}\ сек^{-1}, \qquad \overline{\nu^2} = 1{,}45 \cdot 10^{25}\ сек^{-2},$$

$$\overline{\nu^4} = 1{,}75 \cdot 10^{50}\ сек^{-4}, \qquad \overline{\nu^6} = 5{,}90 \cdot 10^{75}\ сек^{-6}.$$

5.12. В табл. 5.12.1 даны значения характеристической температуры Дебая, измеренные для кристаллов трех химических элементов в функции температуры.

Показать, что частотные распределения для двух из этих элементов имеют одинаковый вид.

Таблица 5.12.1

Элемент I		Элемент II		Элемент III	
T, °K	Θ^C, °K	T, °K	Θ^C, °K	T, °K	Θ^C, °K
0	374	0	645	0	2219
5	364,5	5	642,4	25	2210
10	321,8	10	631,5	50	2178
15	273,5	20	547,6	75	2099
20	257,2	30	477,9	100	1997
25	257,9	40	463,6	125	1919
30	265,7	50	473,2	150	1874
40	287,8	60	492,2	175	1853
50	310,3	70	513,7	200	1847
60	328,9	80	535,0	250	1850
70	343,1	100	571,7	300	1858
80	353,6	120	598,8	400	1870
90	361,2	140	617,1	500	1874
100	367,0	160	629,6	600	1874
120	374,0	180	638,1	700	1870
140	377,0	220	647,5	800	1867
160	378,1	260	648,2	900	1856
180	378,2	300	642,0	1000	1831

***5.13.** Найти вид температурной зависимости характеристических температур Дебая $\Theta^C(T)$ и $\Theta^M(T)$ в области $0° < T < 300$ °K для решетки кристаллической меди [$\Theta^M(T)$ — характеристическая температура, соответствующая фактору Дебая — Валлера] при значениях моментов частотного распределения

$$\nu_D(n) = \left(\frac{n+3}{3}\overline{\nu^n}\right)^{1/n},$$

данных в табл. 5.13.1.

Таблица 5.13.1

n	—3	—2	—1	2	4	6
$\nu_D(n)$, 10^{12} *сек*$^{-1}$	7,190	6,703	6,590	6,648	6,716	6,748

***5.14.** На основе значений теплоемкости кристаллического льда из табл. 5.14.1 вывести общие свойства частотного распределения решетки.

Таблица 5.14.1

T, °К	C_p, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	T, °К	C_p, *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	$C_p - C_v$
2,144	0,000418	28,05	0,883	—
3,114	0,001278	31,64	1,065	—
4,151	0,003180	35,46	1,251	—
5,182	0,006486	39,62	1,449	—
6,258	0,01261	48,52	1,837	—
7,246	0,02123	62,63	2,418	—
8,786	0,04141	73,01	2,821	—
11,098	0,09154	82,42	3,163	0,002
12,549	0,1362	91,93	3,532	0,003
14,509	0,2119	100,69	3,832	0,005
16,502	0,3034	121,74	4,489	0,013
18,957	0,4226	145,43	5,135	0,029
20,78	0,528	169,42	5,842	0,052
21,060	0,5348	187,20	6,359	0,075
24,20	0,700	205,32	6,935	0,106
25,089	0,7503	224,36	7,519	0,147
27,034	0,8509	242,40	8,048	0,189

5.15. Что можно сказать об электронном вкладе $C_{эл}$ в теплоемкость C_p на основании значений теплоемкости меди (табл. 5.15.1)?

Таблица 5.15.1

T, °К	C_p, 10^{-2} *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	T, °К	C_p, 10^{-2} *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-1}$
0,418	0,0070	3,020	0,0809
0,517	0,0087	3,498	0,1065
0,787	0,0136	3,579	0,1109
1,252	0,0229	4,023	0,1407
1,452	0,0275	4,606	0,1867
1,968	0,0410	5,301	0,2567
2,603	0,0621	6,013	0,3464

***5.16.** Из табл. 5.16.1 значений коэффициента линейного расширения металлического ванадия определить электронный и колебательный вклады в коэффициент линейного расширения α.

Таблица 5.16.1

T, °К	6	7	8	9	10	12	14	15
α, 10^{-8} *град*$^{-1}$	2,5	2,9	3,4	3,9	4,5	5,8	7,2	8,0

Вычислить электронный и колебательный вклады в постоянные Грюнайзена $\gamma_{эл}$ и $\gamma_{колеб}$ при 1 °К, используя следующие дополнительные данные:

$$C_{эл} = 9{,}2 \cdot 10^{-3} T \ дж \cdot г\text{-}атом^{-1} \cdot град^{-1},$$
$$C_{колеб} = 3{,}0 \cdot 10^{-5} T^3 \ дж \cdot г\text{-}атом^{-1} \cdot град^{-1},$$
$$\chi_T = 6{,}37 \cdot 10^{-13} \ см^2 \cdot дин^{-1},$$
$$V = 8{,}32 \cdot см^3 \cdot г\text{-}атом^{-1}.$$

*5.17. Оценить энтальпию образования вакансий h_s в твердом криптоне, если для него заданы следующие значения теплоемкостей в области ниже тройной точки (115,78 °К) (табл. 5.17.1).

Таблица 5.17.1

T, °К	C_p, $кал \cdot г\text{-}атом^{-1} \cdot град^{-1}$	T, °К	C_p, $кал \cdot г\text{-}атом^{-1} \cdot град^{-1}$
60,715	6,325	97,395	7,454
66,088	6,489	103,445	7,783
71,642	6,619	109,481	8,114
79,059	6,801	112,142	8,292
84,801	6,961	114,280	8,488
90,938	7,179		

*5.18. а) В табл. 5.18.1 приведены значения теплоемкости кристаллического германия, в которые внесена поправка на $V = V(0\,°К)$.

Таблица 5.18.1

T, °К	240	260	280	300
C_v, $кал \cdot г\text{-}атом^{-1} \cdot град^{-1}$	5,303	5,406	5,491	5,567

Сравнить эти данные с C_v (гармонической), вычисленной в пределах допустимой точности данных ($\pm 0{,}2\%$) из $\Theta_\infty^C = 401$ °К [$V = V(0\,°К)$], и затем показать, что

$$\Delta C = C_v - C_{v\,гарм} = 3NkAT \qquad (A = \text{const}).$$

б) Показать, что при высоких температурах

$$A = -\left(\frac{\partial \ln \nu_g}{\partial T}\right)_v,$$

где ν_g — среднее геометрическое значение частоты. При условии, что $\nu_\infty = 0{,}77 \pm 0{,}03$, вычислить в процентах изменение ν_g при нагревании кристалла от 100 до 700 °К.

Сравнить полученный результат со значением среднего частотного сдвига $100 \cdot \Delta\nu/\nu = (-4{,}5 \pm 0{,}6)\%$, полученным из нейтронных спектроскопических измерений [11].

$V(100\,°K) = 13{,}60$ *см³г-атом⁻¹*, $V(700\,°K) = 13{,}74$ *см³г-атом⁻¹*.

5.19. По приведенным в табл. 5.19.1 данным для четырех образцов LiF разной толщины определить температурную зависимость теплопроводности K в пределе при $T \to 0\,°K$. Показать, что теплопроводность зависит также от размеров образца.

Таблица 5.19.1

T, °K	Теплопроводность, *вт·см⁻¹·град⁻¹*				T, °K	Теплопроводность, *вт·см⁻¹·град⁻¹*			
	7,25 *мм*	4,00 *мм*	2,14 *мм*	1,06 *мм*		7,25 *мм*	4,00 *мм*	2,14 *мм*	1,06 *мм*
1,5	0,50	0,30	0,155	0,078	6	32,0	19,0	10,1	5,0
2	1,20	0,70	0,37	0,185	7	47	28	16	7,3
3	4,00	2,35	1,25	0,61	8	61	39	23	10
4	9,50	5,60	2,96	1,47	9	79	51	30	14
5	18,6	11,0	5,90	2,80	10	94	64	38	18

5.20. Определить вид температурной зависимости теплопроводности K твердого аргона при температурах выше 10 °K по данным табл. 5.20.1. Вероятная ошибка этих данных составляет $\pm 5\%$.

Таблица 5.20.1

T, °K	K, *мвт·см⁻¹·град⁻¹*	T, °K	K, *мвт·см⁻¹·град⁻¹*
10	35	30	7,9
12	28	40	5,7
14	22,5	50	4,6
16	18,5	60	3,9
18	15,5	70	3,5
20	13,1	80	3,1
25	9,8		

***5.21.** Измерения теплопроводности особо чистого калия проводились вплоть до температур порядка 2 °K [12]. Используя результаты табл. 5.21.1, разделить вклады в электронное тепловое сопротивление от фононного рассеяния и от дефектов.

Таблица 5.21.1

T, °K	K, *вт·см⁻¹·град⁻¹*	K, °K	K, *вт·см⁻¹·град⁻¹*
2	3,31	5	7,28
2,5	4,40	6	7,00
3	5,18	8	5,86
4	6,31	10	4,63

6. Дефекты в кристаллах *)

6.1. На основании химических представлений рассмотреть, как зависит от температуры предел растворимости одного вещества в другом для твердого раствора.

***6.2.** Исследование твердых растворов замещения показывает, что в твердом растворе растворимость одного элемента в другом становится весьма ограниченной, если атомные диаметры обоих элементов различаются больше чем на 15%. (Атомным диаметром элемента считается кратчайшее расстояние, на которое могут сблизиться два атома в кристалле.) Это называется правилом размерного фактора Юм-Розери для твердых растворов замещения.

Показать, что действительно в бесконечной изотропной матрице наличие изотропной несогласующейся сферы неприемлемо, если ее равновесный размер отличается больше чем на 15% от размера полости, в которую она внедряется.

6.3. Вычислить равновесную концентрацию а) дефектов Шоттки, б) дефектов Френкеля в кристалле.

Дефект Шоттки — это вакансия, образующаяся, когда атом уходит со своего места в решетке на наружную поверхность кристалла. Дефект Френкеля — вакансия, образующаяся, когда атом,

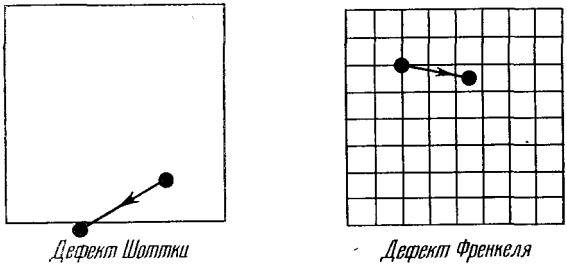


Рис. 6.3.1. Дефекты Шоттки и Френкеля в кристаллах.

уходя со своего места в решетке, переходит в межузельное положение. Эти два типа дефектов изображены на рис. 6.3.1.

***6.4.** Сверхструктуры обычно состоят из доменов, границы которых можно увидеть в электронный микроскоп. Соприкасающиеся домены отличаются друг от друга либо по своей природе, либо по степени порядка дальнодействия.

С помощью простых статистических рассуждений рассчитать зависимость этого порядка от температуры для сплава AB с ОЦК структурой.

6.5. Вывести законы Фика для диффузии внедренных атомов в разбавленных твердых растворах.

Первый закон Фика: $J = -D\dfrac{\partial c}{\partial x}$.

---

*) K. H. G. Ashbee (University of Bristol).

Второй закон Фика: $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)$. Здесь J — поток диффундирующих атомов, $D = \frac{1}{2} b^2 f$ — коэффициент диффузии, f — частота перескоков диффундирующего атома из одного межузельного положения в другое, b — расстояние, на которое он перескакивает, $\partial c/\partial x$ — градиент концентрации, t — время.

Считая, что диффузия есть простой процесс случайных блужданий, записать уравнение для частоты перескоков f. Указать границы применимости этого допущения.

*6.6. Как влияют на диффузию: а) структура кристалла, б) температура, в) действующее касательное напряжение?

6.7. Миграцию малых пор можно изучать непосредственно с помощью электронной микроскопии.

Считая, что скорость миграции определяется поверхностной диффузией, показать, что беспорядочная миграция сферической поры должна происходить с коэффициентом диффузии, обратно пропорциональным четвертой степени радиуса поры. Как зависит скорость миграции от радиуса поры?

* 6.8. Задачи теории упругости решаются обычно проще через смещения, чем через деформации. Рассматривается поле упругих смещений краевой дислокации в бесконечной и упруго изотропной среде.

Один из способов образования краевой дислокации заключается в том, чтобы удалить слой материала и склеить вместе

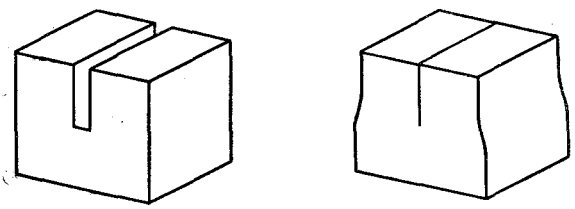


Рис. 6.8.1. Образование краевой дислокации.

две получившиеся грани (рис. 6.8.1). Возникшие при этом упругие смещения все параллельны плоскости, нормальной к линии дислокации, и их легко определить [13], рассматривая соотношения между краевой и клиновидной дислокациями. На рис. 6.8.2 положительная клиновидная дислокация сделана так, что сначала (*а*) удален клин AOB с малым углом Ω, а затем грани AO и BO соединены и склеены (*б*).

Для отрицательной клиновидной дислокации сделали радиальный надрез (*г*), вдоль AO вдвинули клин с малым углом Ω и снова склеили. Если сделать радиальный разрез по OC (*б*), то материал разойдется (*в*), образуя щель COD с углом Ω, а напряжения уничтожатся. Результат получается такой же, как если бы

сектор BOC был просто повернут как жесткое целое из своего начального положения на рис. 6.8.2, *а*.

Если теперь в щель COD вдвинуть клин с углом Ω, то ничего не изменится: тело остается ненапряженным, но тем не менее формально есть положительная клиновидная дислокация вдоль OA и отрицательная клиновидная дислокация вдоль OC. Это означает, что поле напряжений отрицательной клиновидной дислокации

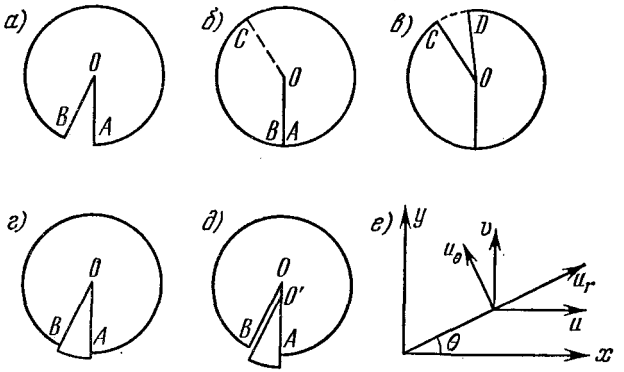


Рис. 6.8.2. Клиновидная и краевая дислокации.

вдоль любого радиуса уравновешивает поле напряжений от положительной клиновидной дислокации вдоль любого другого радиуса, т. е.

1) их поля напряжений равны и противоположны,

2) поле напряжений клиновидной дислокации цилиндрически симметрично.

Утверждение (1) означает, что напряжения, получающиеся от двух смещений $\boldsymbol{u}_{w+}$ и $-\boldsymbol{u}_{w-}$, равны. Иначе говоря, они могут отличаться только смещением всего тела как жесткого целого. Если образуются две клиновидные дислокации с общей вершиной O и одним общим направлением (как OA на рис. 6.8.2, *а*, *г*), то

$$\boldsymbol{u}_{w+} = -\boldsymbol{u}_{w-}.$$

При этом создается положительная клиновидная дислокация, а затем отрицательная клиновидная дислокация, вершина которой сдвинута вниз на небольшое расстояние $d = OO'$ (рис. 6.8.2, *д*). Один из способов добиться этого таков:

1) разрезать материал вдоль AO, BO;

2) сдвинуть клин вниз так, чтобы вершина его оказалась в точке O', и снова склеить материал вдоль AO'; остается ненапряженное тело, содержащее радиальную щель с параллельными краями шириной $b = \Omega d$;

3) замкнуть и склеить щель.

В результате замыкания щели с параллельными краями шириной b образуется краевая дислокация с вектором Бюргерса величиной b. Очевидно, что

$$\boldsymbol{u}_e(x, y) = \boldsymbol{u}_{w+}(x, y) + \boldsymbol{u}_{w-}(x, y+d) = \boldsymbol{u}_{w+}(x, y) - \boldsymbol{u}_{w+}(x, y+d).$$

Выразив это в дифференциальной форме и подставив $b = \Omega d$, получим

$$\boldsymbol{u}_e = -\frac{b}{\Omega}\frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{u}_{w+} \ldots \tag{6.8.1}$$

Иначе говоря, поле напряжений краевой дислокации можно получить из поля напряжений клиновидной дислокации простым дифференцированием.

Используя координатную систему рис. 6.8.2, *е*, показать, что упругие смещения, создаваемые краевой дислокацией, будут

$$u = \frac{b}{2\pi}\left[\operatorname{arctg}\frac{y}{x} + \frac{1}{2(1-\nu)}\frac{xy}{r^2}\right], \qquad v = \frac{b}{2\pi}\left[\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)}\ln\frac{1}{r} + \frac{1}{2(1-\nu)}\frac{y^2}{r^2}\right].$$

Здесь ν — коэффициент Пуассона.

6.9. Напряжения, создаваемые дислокацией, обратно пропорциональны расстоянию от ее ядра.

Например, в случае краевой дислокации напряжения, выраженные через функцию напряжения Эри χ, будут

$$\sigma_x = \frac{\partial^2\chi}{\partial y^2}, \quad \sigma_y = \frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}, \quad \tau_{xy} = \frac{\partial^2\chi}{\partial x\,\partial y}.$$

Так как функция χ линейно связана со смещением $\boldsymbol{u}$ (см. задачу 6.8), то можно подставить χ вместо $\boldsymbol{u}$. Решение будет следующим:

$$\sigma_x = \frac{-Dy(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \quad \sigma_y = \frac{Dy(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \quad \tau_{xy} = \frac{Dx(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2},$$

где $D = \dfrac{\mu b}{2\pi(1-\nu)}$.

В ядре дислокации напряжения должны стремиться к бесконечности. Чтобы исключить их, Франк [14] предположил, что в некоторых материалах может оказаться выгодным, чтобы ядро дислокации было полым. Исследовать эту возможность для краевой и винтовой дислокаций.

Предположить далее, что из-за упругого взаимодействия между дислокациями и растворенными атомами у материала в ядре дислокации температура плавления ниже, чем у матрицы. При каких условиях можно ожидать, что материал в ядре дислокации будет плавиться?

*** 6.10.** На основании простых энергетических соображений показать, что при соблюдении закона Гука упругая деформация тела под действием поверхностных сил не зависит от наличия

в нем стационарных дислокаций. Насколько необходимо предположение о соблюдении закона Гука? Оценить примерно, какая плотность стационарных дислокаций необходима, чтобы материал вел себя, как упругий, но предварительно деформированный на 1%.

*** 6.11.** Вывести формулу Пича — Кёлера для силы $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{b}_j \sigma_{ij} \times \boldsymbol{dl}$, действующей на сегмент $\boldsymbol{dl}$ линии дислокации с вектором Бюргерса $\boldsymbol{b}_j$, обусловленной приложенным напряжением σ_{ij}. Проиллюстрировать применение этой формулы для случая сдвигового усилия, приложенного параллельно вектору Бюргерса и действующего на скользящую дислокационную петлю.

6.12. Вычислить равновесное расстояние между двумя частичными дислокациями в ГЦК металле. Показать, что на две частичные дислокации, соединенные дефектом упаковки, однородное напряжение может действовать с противоположными силами, а чтобы полностью разделить две частичные дислокации, это однородное напряжение должно иметь величину $\sim 2\sqrt{6}\,\gamma/a$ (здесь γ — энергия дефекта упаковки на единицу площади, a — параметр решетки).

*** 6.13.** Показать, что скорость пластического сдвига для кристалла, деформирующегося путем скольжения по единственной системе скольжения, определяется выражением

$$\dot{\gamma} = b\,\frac{1}{V}\int\limits_l \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{n}\,dl.$$

Здесь $\boldsymbol{b}$ — вектор Бюргерса скользящих дислокаций, а $(1/V)\int\limits_l \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{n}\,dl$ — произведение суммарной длины скользящих дислокаций в единице объема на их среднюю скорость. Вычислить отсюда скорость пластической деформации одноосного растяжения.

6.14. Дислокации, скользящие по пересекающимся системам скольжения, могут упруго притянуться друг к другу. Каков при этом выигрыш в энергии? Выведите выражение для напряжения, необходимого, чтобы разорвать такой узел и позволить дислокациям продолжать двигаться самостоятельно. Будет ли это выражение одинаковым для ОЦК и ГЦК металлов?

6.15 *). Прямое наблюдение в электронный микроскоп показывает, что в ГЦК сплавах, у которых мала удельная энергия дефектов упаковки, не встречаются узлы такого типа, как в задаче 6.14. Вместо этого растянутые пересекающиеся дислокации просто прорезают одна другую.

На основании схемы получающейся конфигурации атомов рассчитать энергию, необходимую для образования такого пересечения.

6.16. Всякий раз, когда дислокация переползает, поглощая точечный дефект, высвобождается некая энергия величиной порядка энергии образования точечного дефекта E_f. Поэтому, если имеется

---

*) Задача взята из работы Эшби [15].

пересыщение точечными дефектами, то существует тенденция к переползанию дислокаций, а со стороны избыточных (превышающих равновесную концентрацию) точечных дефектов на дислокацию действуют напряжения.

Вычислив изменение свободной энергии, отнесенное к поглощенному точечному дефекту, показать, что это напряжение

$$\sigma = \frac{kT}{b^3} \ln \frac{c}{c_0},$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $\boldsymbol{b}$ — вектор Бюргерса переползающей дислокации, а c и c_0 — соответственно реальная и равновесная концентрации точечных дефектов. Оценить величину этого напряжения для алюминия, закаленного от 600 °С до комнатной температуры, и сравнить ее с пределом текучести при комнатной температуре.

*** 6.17.** Равновесной формой смешанной дислокации в кристалле, пересыщенном точечными дефектами, является геликоид, ось которого параллельна вектору Бюргерса. Объяснить это. Показать, что знак геликоида зависит от природы имеющихся точечных дефектов.

*** 6.18.** Энергия кристалла, пересыщенного вакансиями, может понизиться, если избыточные вакансии коалесцируют, образуя пóру.

Показать, что такая пора должна зарождаться в форме сферы, а затем, когда она дорастет до критического размера, ее энергия уменьшится, если ей удастся преобразоваться в диск и захлопнуться, образуя призматическую дислокационную петлю.

В некоторых материалах выпадение дисков происходит на трансляционных двойниках, потому что сокращение двойника ведет к высвобождению избыточной энергии. Образовавшиеся при этом призматические дислокационные петли сдерживают скольжение частичных дислокаций, заканчивающихся на трансляционных двойниках.

Вывести выражение для величины возрастающего сопротивления скольжению.

6.19. Отожженные ГЦК кристаллы часто содержат дислокационные сетки, в которых прямолинейные дислокации встречаются друг с другом только по тройным узлам.

Используя критерий Франка, утверждающий, что алгебраическая сумма векторов Бюргерса в узле должна быть равна нулю, показать, что возможны два типа таких узлов. Дать объяснение этим двум типам узлов, учитывая растянутые дислокации, и показать, как можно применить геометрию одного из них для измерения удельной энергии дефекта упаковки.

6.20. На поверхностях разлома хрупких твердых тел часто видны характерные следы ряби, располагающиеся на одинаковых расстояниях порядка 1 *мкм*.

Полагая, что эти следы создаются колебаниями конца трещины при ее взаимодействии со сдвиговыми волнами, рассчитать

скорость вершины продвигающейся трещины. Изломы, при которых видна рябь, часто сопровождаются звучанием. Это наводит на мысль [16], что сдвиговые волны в данном случае генерируются самим процессом разрушения. Существует ли верхний предел для скорости продвижения вершины трещины?

7. Диэлектрики *)

α_e — электронная поляризуемость;
ε_s — статическое значение диэлектрической проницаемости ε_r;
ε_∞ — значение ε_s за вычетом эффектов, обусловленных диполями с постоянным моментом;
n — оптический показатель преломления;
σ — проводимость диэлектрика;
μ — электрический дипольный момент;

$$D = \varepsilon E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E; \quad \varepsilon_r = \varepsilon' - i\varepsilon''.$$

7.1. Чтобы сравнивать пригодность различных материалов для данного частного применения, удобно пользоваться понятием коэффициента качества (добротности). Пусть некий диэлектрик собираются применить для накопления электрической энергии. Проводимость σ диэлектрика принимается равной нулю, но пробивное напряжение предполагается конечным. Показать, что максимальная энергия, которую можно накопить в конденсаторе с таким диэлектриком, зависит от объема диэлектрика и пробивного напряжения, но не зависит от геометрии конденсатора. В общем случае проводимостью диэлектрика пренебрегать нельзя.

Вывести выражение для добротности в двух случаях: $\sigma = 0$ и $\sigma \neq 0$. Результатами можно пользоваться, чтобы сравнивать применимость различных диэлектриков для накопления энергии.

7.2. Шар из диэлектрического материала помещен в однородное электрическое поле E_0. Вычислить:

а) напряженность поля внутри малой сферической полости в центре шара;

б) поле в лоренцевой полости внутри диэлектрика. (Считать, что структура диэлектрика такова, что поляризация внутри лоренцевой полости непосредственно не влияет на поле в самой полости.)

Определить количественное различие этих двух результатов.

Какой степени электростатического экранирования можно достичь с помощью оболочки из диэлектрической керамики с $\varepsilon_r = 5000$?

7.3. Чтобы определить время релаксации τ полярного диэлектрика (при заданной температуре), в некотором интервале частот проведены измерения ε''. Из полученных результатов выяснилось, что τ соответствует частоте значительно большей, чем предсказывает теория для указанного интервала частот.

---

*) T. H. Beeforth (University of Sussex).

Показать, что если наблюдаемая частотная зависимость описывается функцией $\varepsilon'' = (L - Mf^2) f$ (f — частота), то

$$\tau^2 = M/4\pi^2 L.$$

Если диэлектрик обладает заметной электропроводностью, то для построения графика зависимости ε'' от f удобно использовать логарифмический масштаб. Почему это так?

*** 7.4.** В камере, в которой создан вакуум, находится некоторое количество двухатомных молекул. К ней приложено внешнее электрическое поле E_0.

Показать, что результирующая поляризация системы молекул зависит от ориентации молекул по отношению к полю.

Если молекулы газа полярные, эффект ориентации при помощи сильного электрического поля можно сделать более заметным, особенно при низких температурах. Оптические показатели преломления такого газа для света, поляризованного перпендикулярно к направлению преимущественной ориентации осей молекул и параллельно этому направлению, — различны.

Вывести выражение для разности показателей преломления, предполагая, что «длина» двухатомной молекулы l и что у обоих атомов, входящих в эту молекулу, электронная поляризуемость одинаковая. (Этот пример демонстрирует принцип действия ячейки Керра.)

7.5. К конденсатору приложено переменное напряжение постоянной амплитуды. Конденсатор заполнен полярным диэлектриком. Время релаксации τ при данной температуре известно.

Вывести выражение для тепловых потерь в зависимости от частоты и показать, что максимальное значение ε'' приходится на частоту $\omega_{\text{рел}}$ ($\omega_{\text{рел}} = 1/\tau$ — частота релаксации), при которой потери составляют половину своего максимального значения.

Может показаться, что это удобный прямой метод определения частоты релаксации $\omega_{\text{рел}}$, но на самом деле для использования на практике он не слишком хорош. Почему?

7.6. Пусть в плазме при низком давлении концентрация свободных электронов равна n. Показать, что частотная зависимость диэлектрической проницаемости плазмы описывается формулой

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{ne^2}{4\pi f^2 m \varepsilon_0},$$

где f — частота электромагнитного поля ($\omega = 2\pi f$).

Рассмотреть, как распространяется через эту плазму электромагнитное излучение различных частот. С этим явлением весьма сходны явления в некоторых материалах, обладающих электропроводностью. Применить полученный результат к металлическому натрию и сравнить с экспериментально наблюдаемыми значениями критическое значение частоты, при которой ε_r становится равной нулю.

7.7. а) Пусть производится измерение диэлектрической проницаемости воды, а затем той же воды после ее превращения в лед. Температура образца понижается от нескольких градусов выше 0 °С до нескольких градусов ниже 0 °С. Если при температуре ниже 0 °С не принять необходимых предосторожностей, то можно получить совершенно противоречивые результаты. Вкратце объяснить, почему это так.

б) Пластины конденсатора сделаны из материала с высокой диэлектрической проницаемостью, толщина их 0,5 *мм*. К сожалению, обкладки прилегают не плотно и в некоторых местах между обкладками и диэлектриком есть зазоры толщиной порядка 1 *мкм*.

Определить количественно влияние этих зазоров на результирующую емкость, пробивное напряжение конденсатора и постоянную времени.

Объяснить качественно, как изменятся эти характеристики, если конденсатор сжать так, чтобы уменьшить ширину зазоров.

	Диэлектрический материал	Зазор
ε_r	1000	1
Пробивное напряжение, *Мв/м*	2,5	2,5
Проводимость, $ом^{-1}\ м^{-1}$	10^{-6}	0

7.8. Плоскопараллельный конденсатор заполнен изолирующим жидким диэлектриком. В диэлектрике неизбежно присутствуют частицы примеси, и это может привести к электрическому пробою.

а) Пусть малая сферическая частица примеси, обладающая электропроводностью, соприкасается с одной из пластин конденсатора и захватывает заряд, достаточный для того, чтобы ее собственный потенциал уравновесил потенциал электрода.

Показать, что время, которое потребуется для того, чтобы эта частица дошла до второй обкладки, обратно пропорционально квадрату приложенного напряжения и не зависит от размера частицы.

б) Пусть к одной из обкладок прилипло маленькое полусферическое инородное тело с очень высокой диэлектрической проницаемостью.

Показать, что напряженность электрического поля в вершине полусферы примерно втрое больше, чем средняя напряженность в конденсаторе. Разобрать, какие практические затруднения возникнут, если присутствуют непроводящие примеси, и сопоставить приложенное напряжение со временем, которое должно пройти до пробоя.

***7.9.** Определить характер распространения электромагнитной волны при переходе из вакуума в диэлектрик, обладающий малыми потерями. Отражение электромагнитных волн от идеально проводящих поверхностей в принципе можно довести до нулевого, нанося на эти поверхности покрытия надлежащей толщины из диэлектрика с малыми потерями. Пусть для некоторых применений выбраны значения $\varepsilon' = 400$, а длина волны в вакууме равна 3 *см*.

Какая минимальная толщина диэлектрика предотвратит отражения при нормальном падении и какой проводимостью должен в этом случае обладать диэлектрик? [Поглощение электромагнитной волны, проходящей через материал с малыми потерями, т. е. с проводимостью $\sigma \ll \varepsilon'\varepsilon_0\omega$, пропорционально $\exp(-kd)$ для толщины d; здесь $k = {}^1/_2\sigma\sqrt{\mu\mu_0/\varepsilon'\varepsilon_0}$.]

7.10. Молекулы вещества $(XO)H_2C-CH_2(OX)$ состоят из двух идентичных групп CH_2OX, соединенных между собой единственной связью $C-C$. Каждая подгруппа $-CH_2OX$ полярна с моментом, равным $2{,}5\,D$ (D — единица дипольного момента — дебай), ориентированным под углом 45° к направлению единственной углеродной связи. Приближенное значение ε_r для этого вещества в газообразном состоянии при комнатной температуре и атмосферном давлении равно 1,01. Оптическое измерение показателя преломления дает результат: $n = 1{,}0005$.

Определить взаимную ориентировку подгрупп.

***7.11.** Отдельные противоположно заряженные ионы двух типов чередуются попеременно в бесконечно длинном прямом ряду. Расстояния между соседними ионами все строго одинаковы.

Вывести выражения для локальных полей у каждого типа иона, предполагая, что электронные поляризуемости ионов различны. Определить условия, при которых этот ряд ионов обнаруживает сегнетоэлектрические свойства.

(Следует иметь в виду, что сумма ряда $S = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3}$, где n — целое число, равна $S \approx 1{,}202$.)

7.12. В идеально непроводящий кристалл введена примесь в количестве один примесный атом на каждые 10^6 атомов основного вещества. Каждый атом примеси вносит по одному носителю тока с зарядом, равным заряду электрона. Пусть число атомов основной решетки кристалла (на единицу объема) равно 10^{28} *м*$^{-3}$. Установлено, что при частоте 1 *Мгц* примесные носители зарядов вносят в ε'' вклад $\Delta\varepsilon'' = 10$.

Определить коэффициент диффузии примеси и проводимость вещества. Применить результат для грубой оценки величины ε'' (при частоте 1 *Мгц*) германия, обладающего собственной проводимостью.

7.13. Поляризация титаната бария ($BaTiO_3$) при некоторой температуре составляет около 0,25 *к/м*^{2}.

Какова напряженность электрического поля в пластинке из титаната бария, вырезанной перпендикулярно к сегнетоэлектрической оси? Какова окончательная напряженность поля после некоторого времени выдержки на воздухе? Зная, что титанат бария обладает кубической симметрией с параметром решетки около 4Å, определить величину дипольного момента на одну элементарную ячейку. Если бы наблюдаемая поляризация была обусловлена просто сдвигом относительных положений ионов титана, то какова была бы амплитуда этого сдвига?

Как правило, в диэлектрических явлениях ионная поляризация играет относительно малую роль. Почему в титанате бария она столь существенна?

* **7.14.** Основные параметры пьезоэлектрика можно связать друг с другом двумя уравнениями

$$S = Ed + s_E T,$$

$$D = \varepsilon_T E + Td.$$

Доказать, что постоянная d в этих выражениях одинакова.

Две противоположные грани кубика из пьезоэлектрического материала металлизованы и соединены проводом (электрически закорочены). Куб медленно деформируется внешним давлением, а затем соединительный провод размыкается и давление снимают. Показать, что высвобождаемая в этой системе электростатическая энергия в k^2 раз больше механической энергии, затраченной на сжатие, причем $k^2 = d^2/s_E\varepsilon_T$.

Тот же куб использовали для двух измерений диэлектрической проницаемости: при первом измерении куб механически фиксирован (зажат), при втором — свободен. Показать, что разность измеренных диэлектрических проницаемостей равна $k^2\varepsilon_T$. Как при этом можно практически осуществить механическое зажатие?

7.15. Сегнетоэлектрический материал можно использовать, чтобы стабилизировать его собственную температуру вблизи его температуры Кюри, а значит, и температуру окружающей среды, если приложить к нему переменное электрическое поле достаточно большой интенсивности.

Непосредственно ниже точки Кюри T_C поляризация насыщения $P_{нас}$ некоторого сегнетоэлектрика с идеально прямоугольной петлей гистерезиса линейно зависит от температуры с коэффициентом 0,1 $к \cdot м^{-2} \cdot град^{-1}$. Коэрцитивная сила E_C, обусловленная доменной структурой сегнетоэлектрика и его внутренним полем, более или менее постоянна, вплоть до напряженности порядка 10^5 $в \cdot м^{-1}$. Допустим, что частота переменного поля равна 50 *гц*.

Считая, что характерная прямоугольная петля гистерезиса сохраняется, найти скорость выделения тепла, если температура падает ниже T_C.

8. Диамагнетизм и парамагнетизм *)

8.1. Рассмотреть электрон, движущийся по круговой орбите вокруг ядра с зарядом $+e$. Используя формулу для силы Лоренца, получить выражение для силы, действующей на электрон в присутствии магнитного поля $\boldsymbol{H}$, и показать, что круговая частота электрона равна

$$\omega = -\frac{eH}{2mc} \pm \left[\left(\frac{eH}{2mc}\right)^2 + \frac{e^2}{mr^3}\right]^{1/2}.$$

Оценить величину каждого из слагаемых правой части уравнения и сделать соответствующие приближения для расчета ларморовской частоты.

8.2. Рассчитать значение $\overline{r^2}$ для электрона в атоме водорода в основном состоянии. Сравнить эту величину с квадратом радиуса боровской орбиты электрона в атоме водорода. Рассчитать диамагнитную восприимчивость моля атомарного водорода.

8.3. Рассчитать диамагнитную восприимчивость моля газообразного гелия в основном состоянии. Использовать атомную волновую функцию

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{Z'^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{Z'(r_1+r_2)}{a_0}\right).$$

8.4. Атом со сферически симметричным распределением электронного заряда помещен во внешнее поле H. Показать, что индуцированный диамагнитный ток создает в точке, где находится ядро, поле

$$\Delta H = -\frac{eH}{3mc^2}\varphi_E(0),$$

где $\varphi_E(0)$ — электростатический потенциал в этой точке.

8.5. Записать классическую статистическую сумму Z для электронного газа в виде интеграла и показать, что по классической теории магнитная восприимчивость такого газа равна нулю.

*** 8.6.** Пусть магнитное поле $\boldsymbol{H}$ направлено вдоль оси z. Показать, что для каждого из следующих трех видов выбора векторного потенциала:

а) $A_x = -\frac{1}{2}Hy, \quad A_y = \frac{1}{2}Hx, \quad A_z = 0;$

б) $A_x = -Hy, \quad A_y = 0, \quad A_z = 0;$

в) $A_x = 0, \quad A_y = Hx, \quad A_z = 0$

мы получим одно и то же значение для магнитного момента свободного электронного газа.

8.7. Рассмотреть свободный электронный газ в магнитном поле H, задаваемом векторным потенциалом, для случаев, указанных

*) A. H. Morrish (University of Manitoba).

в задаче 8.6. Пусть L_x и L_y — размеры образца металла в направлениях x и y соответственно. Рассчитать кратность вырождения уровней гармонического осциллятора в предположении, что центр осциллятора находится в объеме металла.

8.8. Для парамагнитного одноатомного газа (число атомов на 1 $см^3$ равно N, $L=0$, $S={}^1/_2$) найти населенность обоих уровней в поле H при температуре T. Рассчитать величину результирующей намагниченности. Вычислить эти величины для $N=10^{22}$ $см^{-3}$, $H=25$ *кэ*, $T=300$ и $4\,^\circ$K.

8.9. Для газа, описанного в задаче 8.8, рассчитать свободную энергию Гиббса $G=\mathscr{E}-TS$ (где S — энтропия) для случая, когда большинство атомов находится в наинизшем энергетическом состоянии. Найти значение магнитной восприимчивости χ, воспользовавшись тем, что в случае термодинамического равновесия свободная энергия Гиббса G минимальна.

8.10. Для случая нулевого поля найти магнитную восприимчивость системы частиц двух типов 1 и 2; каждый тип частиц имеет дублетный спиновый уровень (т. е. подсистема частиц данного типа идентична системе, рассмотренной в задачах 8.8 и 8.9). (Внутренняя энергия подсистемы 1 равна $\mathscr{E}_1$, а подсистемы 2 — $\mathscr{E}_2$, причем $\mathscr{E}_1>\mathscr{E}_2$, разность $\mathscr{E}_1-\mathscr{E}_2$ обозначим $\Delta\mathscr{E}$.)

***8.11.** Волновые функции пятикратно вырожденного состояния $3d$-электрона могут быть выбраны в следующем виде:

$$\Psi_1=xzf(r),\quad \Psi_2=yzf(r),\quad \Psi_3=xyf(r),$$
$$\Psi_4=(x^2-y^2)f(r),\qquad \Psi_5=(3z^2-1)f(r).$$

В случае ромбической решетки внутрикристаллическое поле, описываемое потенциалом вида $V=Ax^2+By^2+Cz^2$, снимает вырождение.

Найти новые энергетические уровни $3d$-электрона после снятия вырождения. Показать, что в этом случае момент количества движения обращается в нуль. Рассмотреть также случай, когда поле кристаллической решетки имеет тетрагональную симметрию ($A=B$).

8.12. Рассмотреть парамагнитный газ, состоящий из одинаковых молекул, в предположении, что каждая молекула обладает постоянным магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$ и что при наложении магнитного поля H возможны любые ориентации магнитного момента относительно направления поля. Рассчитать намагниченность в общем случае и в случае, когда выполняется условие $\mu H/kT\ll 1$.

8.13. Показать, что магнитная восприимчивость порошка, состоящего из ориентированных произвольным образом кристаллов, описывается формулой

$$\chi=\frac{1}{3}(\chi_1+\chi_2+\chi_3),$$

где χ_1, χ_2, χ_3 — главные восприимчивости кристалла.

***8.14.** Рассмотреть матричные элементы $\langle\Psi_i|V|\Psi_j\rangle$ потенциала внутрикристаллического поля V для волновых функций

$3d$-электрона и разложить V по сферическим гармоникам типа

$$A_n^m r^n P_m^{|m|}(\cos\theta) e^{im\Phi}.$$

Разложить сначала по сферическим гармоникам произведение $\Psi_i^*\Psi_j$ и показать, что члены с $n>4$ отсутствуют. Тем самым будет показано, что матричные элементы для $n>4$ равны нулю. Показать также, что матричные элементы для нечетных значений n равны нулю.

8.15. Показать, что для парамагнитного материала, который подчиняется закону Кюри, разность удельных теплоемкостей задается соотношением

$$C_H - C_M = CH^2/T^2,$$

а следовательно, теплоемкость системы спинов может быть записана в виде

$$C_H = (b + CH^2)/T^2,$$

где C — постоянная Кюри, а $b = C_M T^2$.

8.16. Расщепление на два дублета основного состояния хромокалиевых квасцов, $Cr_2(SO_4)_3K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ при нулевом поле соответствует температуре $\theta_0 = 0{,}25\,^\circ K$. Построить график температурной зависимости удельной магнитной теплоемкости в интервале температур ниже $1\,^\circ K$. Сравнить удельную теплоемкость данной соли с удельной теплоемкостью какого-либо металла в том же температурном интервале. Рассчитать температуру такой соли после выключения поля $H = 15 \cdot 10^3$ *э*, если начальная температура соли $1{,}5\,^\circ K$.

8.17. По теории Казимира и дю Пре частотная зависимость вещественной χ' и мнимой χ'' частей восприимчивости парамагнетика имеет вид

$$\chi' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau_1^2}, \quad \chi'' = \frac{(\chi_T - \chi_S)\,\omega\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2},$$

где χ_T и χ_S — изотермическая и адиабатическая восприимчивости, τ_1 — время спин-решеточной релаксации, ω — круговая частота.

Построить график зависимости χ''/χ_T от χ'/χ_T.

Для хорды с началом в точке пересечения окружности с осью χ'/χ_T найти выражение для $\operatorname{tg}\varphi$, где φ — острый угол, составляемый хордой с осью χ'/χ_T.

***8.18.** Крамерс и Крониг показали, что вещественная χ' и мнимая χ'' части полной восприимчивости не являются независимыми, а связаны следующими соотношениями:

$$\chi'(\omega_0) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega\chi''(\omega)\,d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2} + \chi'(\infty), \qquad \chi''(\omega_0) = -\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega_0\chi'(\omega)\,d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2}.$$

Показать, что формулы Казимира — дю Пре (см. задачу 8.17) удовлетворяют этим соотношениям.

***8.19.** Показать, что у парамагнетика, атомы или молекулы которого могут находиться в нескольких энергетических состояниях с энергиями $\mathscr{E}_i$, время спин-решеточной релаксации τ_1 определяется выражением

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{n \sum P_{ij} \Delta\mathscr{E}_{ij}^2}{\sum \Delta\mathscr{E}_{ij}^2},$$

где суммирование ведется по всем значениям i и j; P_{ij} — вероятность перехода между уровнями i и j; $\Delta\mathscr{E}_{ij}$ — разность энергий уровней i и j; n — число заселенных уровней.

8.20. При $S=1$ рассчитать энергию уровней и расщепление в нулевом поле для системы, описываемой спиновым гамильтонианом

$$\mathscr{H}_s = \mu_B g_\parallel H_z S_z + \mu_B g_\perp (H_x S_x + H_y S_y) + D\,[S_z^2 - {}^1/_3 S\,(S+1)],$$

где $g_\parallel$ и $g_\perp$ — параллельная и перпендикулярная компоненты g-фактора для аксиального кристаллического поля, а D — константа кристаллического поля.

***8.21.** Для $H \parallel z$ и $S=1$ рассчитать энергию уровней для системы, описываемой спиновым гамильтонианом

$$\mathscr{H}_s = \mu_B \boldsymbol{H} \cdot g\boldsymbol{S} + D\,[S_z^2 - {}^1/_3 S\,(S+1)] + \mathscr{E}_c\,(S_x^2 - S_y^2),$$

где член $\mathscr{E}_c\,(S_x^2 - S_y^2)$ определяет расщепление в нулевом поле, обусловленном внутрикристаллическим полем более низкой симметрии, чем аксиальная.

***8.22.** Ион Cu^{2+} в октаэдрической позиции (окруженный шестью молекулами H_2O) находится в своем основном состоянии,

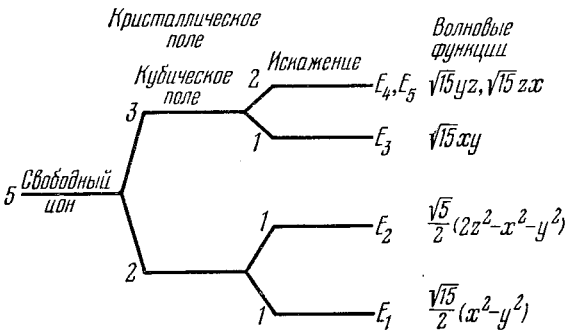


Рис. 8.22.1. Диаграмма, иллюстрирующая расщепление под действием внутрикристаллического поля уровней иона Cu^{2+}, находящегося в октаэдрическом окружении шести молекул H_2O.

т. е. в состоянии, когда имеет место расщепление внутрикристаллическим полем, как показано на рис. 8.22.1 (там же выписаны угловые части волновой функции для каждого состояния).

Вычислить параллельную и перпендикулярную компоненты g-фактора через константу спин-орбитальной связи.

8.23. Пусть спиновый гамильтониан парамагнитной соли задан выражением

$$\mathscr{H}_s = g_{\parallel}\mu_B H_z S_z + g_{\perp}\mu_B (H_x S_x + H_y S_y) + A S_z J_z + B (S_x J_x + S_y J_y),$$

где A и B — постоянные сверхтонкого взаимодействия.

Для случая $H \parallel z$, $S = 1$ и $J = 1$ составить детерминанты для расчета энергетических уровней.

8.24. Настоящая задача основана на интересном опыте [17]. Предположим, что ядерное спин-спиновое взаимодействие в кристалле LiF соответствует эффективному полю $H_{ss} = 30$ *э*. Предположим также, что кристалл помещают в поле, равное 100 *э*, при температуре 5 °К. Кроме того, предположим, что за время, малое по сравнению со временем спин-спиновой релаксации, происходит неадиабатическое изменение поля до —100 *э*. Тогда спин-спиновая температура ядер T_{ss} останется равной 5 °К, но зеемановская температура ядер T_z будет равной — 5 °К.

Считая, что поле $H = -100$ *э* поддерживается постоянным, рассчитать конечную равновесную спиновую температуру ядер. (При расчете следует пренебречь ядерным спин-решеточным взаимодействием, которое в этой системе является весьма дальнодействующим.)

Какой будет конечная спиновая температура ядер при выключенном поле? Какой будет указанная температура, если поле вновь достигнет величины 100 *э*?

9. Ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм *) [18]

9.1. Исходя из модели молекулярного поля, построить теорию ферромагнетизма полуклассическим путем, т. е. воспользоваться функцией Ланжевена $L(y)$. Показать, что для $T/T_C < 1$ (где T_C — температура Кюри) состояние, для которого выполняется соотношение $M(T)/M(0) \neq 0$, является стабильным.

9.2. Показать, что в случае $J = 1/2$, $g = 2$ удельная теплоемкость в интервале температур $0 < T < T_C$ связана со спонтанной намагниченностью соотношением

$$C_{sp} = \frac{\left[\frac{M(T)}{M(0)}\right]^2 \left\{1 - \left[\frac{M(T)}{M(0)}\right]^2\right\}}{\frac{T}{T_C}\left\{\frac{T}{T_C} - \left[1 - \left(\frac{M(T)}{M(0)}\right)^2\right]\right\}}.$$

Исходя из этого, показать, что вблизи точки Кюри ($T \approx T_C$)

$$C_{sp} = \frac{3}{2}\left(3 - \frac{2T_C}{T}\right) Nk.$$

---

*) A. H. Morrish (University of Manitoba).

***9.3.** Рассмотреть одномерную цепочку из N атомов, каждый из которых имеет спин $S = 1/2$. В этом случае обменный гамильтониан Гайзенберга имеет вид

$$\mathscr{H} = -2J_e \sum_{ij} \boldsymbol{S}_i \boldsymbol{S}_j, \tag{9.3.1}$$

где J_e — обменный интеграл.

Найти условие, при котором волновая функция

$$X = \sum c_w \chi_w$$

является собственной функцией уравнения Шредингера с гамильтонианом (9.3.1). Здесь функции χ_w имеют вид

$$\chi_w = \chi_{\alpha_1} \chi_{\alpha_2} \cdots \chi_{\alpha(w-1)} \chi_{\beta w} \chi_{\alpha(w+1)} \cdots \chi_{\alpha_N};$$

χ_α и χ_β — спиновые волновые функции

$$\chi_\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Пользуясь этим результатом, вывести дисперсионный закон для спиновых волн в ферромагнетике.

***9.4.** Применить классическое уравнение движения гироскопа без затухания $d\boldsymbol{G}/dt = \boldsymbol{T}$ (где $\boldsymbol{G}$ — угловой момент, $\boldsymbol{T}$ — вращающий момент) для случая, когда действуют только обменные силы.

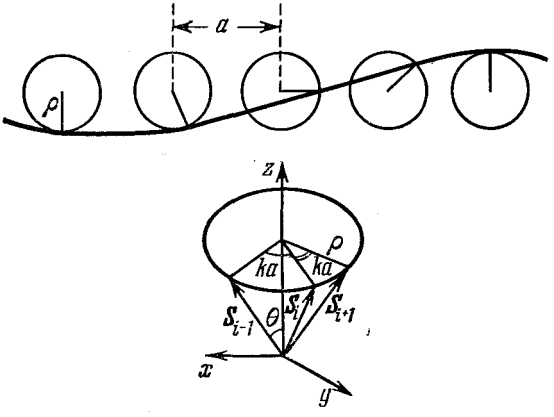


Рис. 9.4.1. Схема расположения спинов при образовании спиновой волны.

Рассмотреть линейную цепочку атомов, каждый из которых имеет спин $S = 1/2$, и сделать аппроксимацию на случай $S = \sqrt{S(S+1)}$. Используя схему на рис. 9.4.1, показать, что для малых значений k уравнение движения приводит к дисперсионному закону для спиновых волн

$$\hbar\omega = J_e k^2 a^2.$$

9.5. Показать, что из теории спиновых волн следует невозможность существования двумерной ферромагнитной решетки.

***9.6.** В теории ферромагнетизма, основанной на модели коллективизированных электронов, принимается, что энергию электрона на незаполненном $3d$-уровне можно записать в виде

$$\mathscr{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm N_W M \mu_B,$$

где m^* — эффективная масса, N_W — постоянная молекулярного поля. Здесь первый член есть кинетическая энергия электрона, а второй — энергия обменного взаимодействия между электронами, записанная в приближении молекулярного поля.

Найти выражение для намагниченности при температуре абсолютного нуля $T = 0\,°\mathrm{K}$. Найти условие существования спонтанной намагниченности, т. е. $M \neq 0$, при $T = 0\,°\mathrm{K}$, а также условие равенства $\zeta = 1$ ($\zeta = M/N\mu_B$).

9.7. В теории ферромагнетизма Вонсовского — Зинера принято, что локализованные непарные $3d$-электроны одного иона «подмагничивают» $4s$-электроны (электроны проводимости), а эти электроны в свою очередь «подмагничивают» другие ионы. Предположим, что $s-d$-взаимодействие может быть описано в приближении молекулярного поля и что взаимодействием между $3d$-электронными оболочками и $4s$-электронами можно пренебречь.

Показать, что если намагниченность ионных остовов подчиняется закону Кюри, то температура Кюри T_C определяется соотношением $T_C = \chi_{\text{пара}} C N_W^2$, где $\chi_{\text{пара}}$ — паулиевская восприимчивость электронов проводимости, N_W — постоянная молекулярного поля.

***9.8.** Пусть система состоит из двух частиц, положение которых фиксировано. Каждая частица имеет постоянный магнитный момент, равный $\boldsymbol{\mu}$; магнитный момент может быть ориентирован только вдоль положительного или отрицательного направлений оси z. Между частицами действуют силы обменного взаимодействия, так что полная энергия системы равна либо $+c$ (когда два момента параллельны), либо $-c$ (когда они антипараллельны), причем $c = \mathrm{const}$. На систему действует внешнее магнитное поле H, направленное вдоль оси z.

Чтобы объяснить магнитное поведение некоторого твердого магнетика, примем в качестве его теоретической модели ансамбль систем описанного выше типа, т. е. магнитных частиц. Пусть в единице объема содержится N таких систем. Предполагается, что отдельные системы такого ансамбля не взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой, исключая небольшие взаимодействия, достаточные для установления термодинамического равновесия.

Вывести точную формулу для намагниченности M такого магнетика, находящегося в термодинамическом равновесии при произвольной температуре T в поле с напряженностью H.

Вывести и обсудить приближенные выражения для намагниченности для следующих частных случаев:

1) $|\mu H| \ll kT, \quad |c| \ll kT;$
2) $|\mu H| \ll kT, \quad |c| \gg kT, \quad c < 0;$
3) $|\mu H| \ll kT, \quad |c| \gg kT, \quad c > 0;$
4) $|\mu H| \gg kT \gg |c|;$
5) $kT \ll \mu H \ll |c|, \quad c < 0;$
6) $kT \ll \mu H \ll |c|, \quad c > 0.$

9.9. Рассмотреть образец монокристалла железа, вырезанный в форме плоского диска, поверхности которого параллельны кристаллографической плоскости (001).

Предположим, что диск помещен в магнитное поле $\boldsymbol{H}$, приложенное в плоскости (001) под углом θ к направлению [100]. Допустим также, что поле настолько велико, что весь объем образца занимает один магнитный домен; намагниченность домена $\boldsymbol{M}$ составляет угол φ с направлением [100].

Найти условия равновесия образца. Рассчитать вращающий момент для случая бесконечно протяженного поля. Рассчитать также вращающий момент для диска, вырезанного параллельно плоскости (110).

9.10. Показать, что когда к ферромагнетику приложено напряжение σ, то выполняется соотношение

$$\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_\sigma = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_H, \tag{9.10.1}$$

где l — длина образца, M — намагниченность.

9.11. Рассчитать магнитный потенциал однородно намагниченной сферы радиуса a в точке, находящейся на расстоянии r от центра сферы, для случаев $r > a$ и $r < a$. Используя полученные результаты, вычислить для сферы размагничивающий фактор D.

***9.12.** Рассчитать энергию однородно намагниченного образца объемом v_1, имеющего форму эллипсоида, внутри которого имеется полость объемом v_2. Дипольный момент образца равен $\boldsymbol{M}(v_1 - v_2)$.

9.13. Электромагнит с однородной намагниченностью $\boldsymbol{M}$ имеет полюсные наконечники в виде усеченных конусов; базовый радиус наконечников равен b, а радиус в зазоре равен a. Центр воздушного зазора совпадает с вершинами конусов, задающих форму полюсных наконечников.

Рассчитать поле в центре воздушного зазора. Показать, что если пренебречь действием поверхности полюсных наконечников, то максимальное поле будет достигнуто при угле конуса $\theta = 54°44'$.

9.14. Пусть монодоменная частица имеет форму удлиненного эллипсоида вращения с полярной полуосью a и экваториальной полуосью b. Обозначим через D_a и D_b соответственно продольную и поперечную составляющие размагничивающего фактора и пред-

положим, что энергия кристаллографической магнитной анизотропии равна нулю. Предположим также, что магнитное поле приложено под углом θ по отношению к полярной оси.

Показать, что необратимое вращение вектора намагниченности (скачок или изменение ориентации) возникает при критическом поле, определяемом соотношениями

$$h_{\text{крит}} = -\frac{\sqrt{1-w^2+w^4}}{1+w^2},$$

где

$$h_{\text{крит}} = \frac{H_{\text{крит}}}{(D_b - D_a)\,M} \quad \text{и} \quad w = \operatorname{tg}^{1/3}\theta.$$

Оценить критическое поле для $\theta = 10$; 45; 80 и 90°.

***9.15.** Рассмотреть цепочку из четырех сфер радиуса a с дипольным моментом μ. Пусть намагниченность каждой сферы однородна и единственное взаимодействие между сферами — диполь-дипольное. Магнитное поле приложено параллельно оси цепочки.

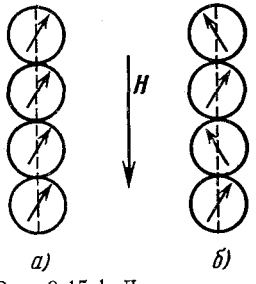


Рис. 9.15.1. Два типа ориентации векторов намагниченности.

а) Параллельная, *б*) «веерная».

Вывести выражение для полной энергии цепочки для двух случаев: когда векторы намагниченности всех сфер ориентированы параллельно одному направлению и когда они имеют «веерную» ориентацию (рис. 9.15.1). Магнитострикционной (магнитоупругой), кристаллографической и обменной энергиями пренебречь.

Оценить и сравнить значения коэрцитивной силы для этих двух случаев.

9.16. Рассмотреть тонкую пленку с одноосной анизотропией в направлении оси z. Показать, что если приложено как продольное, так и поперечное поле, то критические поля для необратимого поворота вектора намагниченности удовлетворяют уравнению

$$h_x^{2/3} + h_z^{2/3} = 1,$$

где

$$h_x = \frac{H_x}{H_K}, \quad h_z = \frac{H_z}{H_K} \quad \text{и} \quad H_K = \frac{2K_1'}{M}.$$

Найти уравнение касательной к астроиде.

***9.17.** Рассмотреть систему монодоменных частиц, имеющих форму удлиненных эллипсоидов вращения с полярными полуосями a и экваториальными полуосями b. Пусть полярные оси каждой частицы параллельны некоторому направлению, например оси z, и вектор намагниченности для половины частиц располагается вдоль положительного направления оси z (полная намагниченность M_{+z}), а для другой половины частиц — вдоль отрицатель-

ного направления оси z (полная намагниченность M_{-z}). Считать силы взаимодействия между частицами и кристаллическую анизотропию пренебрежимо малыми; внутренние напряжения и возможные несовершенства не учитывать.

Рассчитать начальную магнитную восприимчивость λ_0 такой системы, выразив ее через размагничивающие факторы D_a и D_b, относящиеся к направлениям осей a и b. Магнитное поле считать приложенным перпендикулярно оси z. Найти численные значения для случая, когда $a/b = 10$; 5 и 1. Рассчитать начальную восприимчивость для случая, когда поле приложено под углом θ к оси z. Предложить модификацию модели и расчета, для которой вышеизложенные представления применимы к случаю магнитно-мягкого материала.

9.18. Пусть магнитно-мягкий ферромагнетик содержит немагнитные включения в форме сфер радиуса r, располагающихся в узлах простой кубической решетки с постоянной решетки l. Когда доменная граница пересекает включение, площадь границы, а следовательно, и ее энергия уменьшаются.

Рассчитать начальную магнитную восприимчивость λ_0 материала, если плоскость 180°-ной границы располагается параллельно поверхности решетки включений.

9.19. Пусть в магнитном материале имеются внутренние напряжения σ_i, причем $\lambda_s\sigma_i > 0$, где $\lambda_s = \delta l/l$ — магнитострикция насыщения, δl — относительное изменение длины образца в магнитном поле при насыщении. Предположим, что направления приложенного внешнего напряжения σ и магнитного поля H составляют угол φ с направлением внутренних напряжений σ_i; распределение внутренних напряжений предполагается однородным в пределах каждого домена.

Рассчитать производную $\partial M_r/\partial\sigma$, где M_r — остаточная намагниченность, для случая одного домена и для случайного распределения внутренних напряжений в материале.

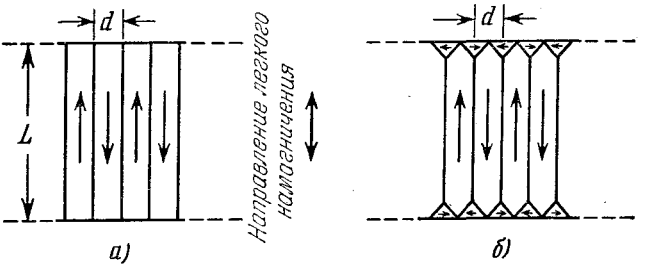


Рис. 9.20.1. Доменная структура.

а) Исходная, *б*) после возникновения замыкающих доменов.

9.20. Рассмотреть одноосный магнитный материал, доменная структура которого (в сечении) показана на рис. 9.20.1 (домены имеют форму плоских пластин длины L и толщины d). Предпо-

ложим, что направление вектора намагниченности доменов лежит вдоль направления легкого намагничения. Рассчитать толщину доменов.

Далее, пусть кубический кристалл с $K_1 > 0$ обладает доменной структурой аналогичного типа, причем поверхность доменов параллельна плоскости (100). Рассчитать толщину доменов для этого случая.

9.21. Для гранецентрированной кубической решетки, состоящей из однотипных атомов, найти миллеровские индексы (hkl) плоскостей, которые не будут давать нейтронных рефлексов. Рассмотреть конкретный случай кристалла MnO, являющегося антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 122\,°K$ и постоянной кристаллической решетки $a = 4{,}43$ Å (для химической элементарной ячейки). Объяснить картину дифракции нейтронов, наблюдаемую при облучении кристалла MnO нейтронами с длиной волны $\lambda = 1{,}06$ Å (рис. 9.21.1).

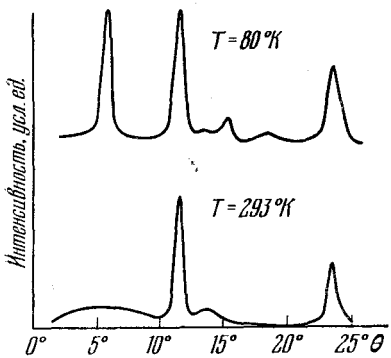


Рис. 9.21.1. Картины нейтронной дифракции на MnO.

9.22. Исходя из модели молекулярного поля, построить теорию двухподрешеточного антиферромагнетика (обозначим подрешетки через A и B). Обменное взаимодействие (отрицательное) учитывать только между разными подрешетками (типа AB).

9.23. Обобщить результат для продольной магнитной восприимчивости антиферромагнетика, найденный в задаче 9.22, включив в рассмотрение обменное взаимодействие внутри подрешеток, т. е. типов AA и BB, описывая его при помощи постоянных молекулярного поля N_{ii}. Оценить величину продольной восприимчивости для случаев:

1) $T = 0\,°K$; 2) $T > T_N$; 3) $T = T_N$; 4) $S = 1/2$; 5) $S = \infty$ (классический случай).

9.24. Показать, что при низких температурах поперечная магнитная восприимчивость образца двухподрешеточного антиферромагнетика дается соотношением

$$\chi_\perp = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4z\,|J_e|},$$

где z — число ближайших соседних ионов.

***9.25.** Антиферромагнетики, обладающие гранецентрированной кубической решеткой, удобно описывать, выделяя в решетке магнитных ионов антиферромагнетика четыре подрешетки: A, B, C и D, как показано на рис. 9.25.1. В такой структуре взаимодействие между катионами, образующими второй слой ближайших

соседей, является более важным, чем взаимодействие между ближайшими соседями.

Показать, что при температуре выше точки Нееля для магнитной восприимчивости получается обычное для антиферромагнетиков выражение, т. е. закон Кюри — Вейсса, в котором

$$\theta = {}^1/_4 C\,(N_{AB} + 3N_{ii}),$$

где N_{AB} — постоянная молекулярного поля, учитывающая взаимодействие данного иона (из решетки A) с ионами второго слоя, а N_{ii} — постоянная молекулярного поля, учитывающая взаимодействие между ближайшими соседями.

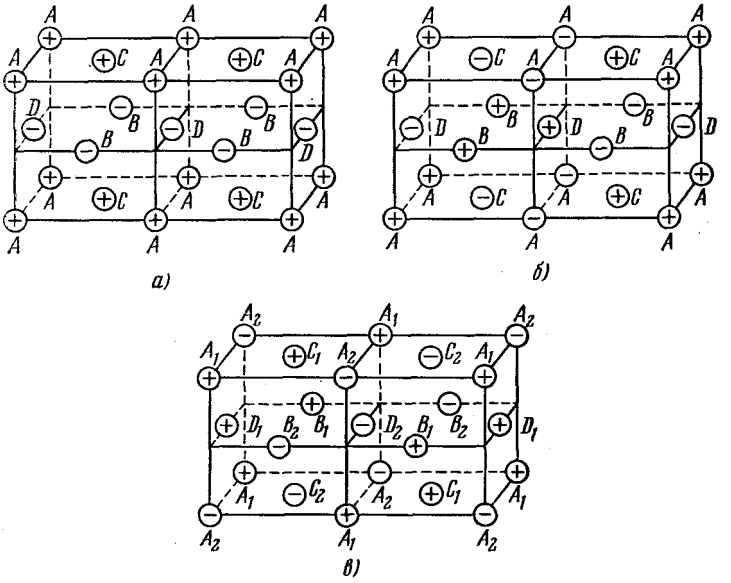


Рис. 9.25.1. Типы упорядочения в антиферромагнетиках.

На рис. 9.25.1 показаны три типа магнитного упорядочения спинов по подрешеткам A, B, C, D. Случай (*а*) мы назовем первым типом упорядочения, случай (*б*) — улучшенным первым типом, (*в*) — вторым типом упорядочения.

Рассчитать температуру Нееля для этих трех типов упорядочения и вывести условия, необходимые для осуществления каждого из этих случаев.

***9.26.** Рассмотреть простой двухподрешеточный ферримагнетик (феррит); пусть N_{AB}, N_{AA} и N_{BB} — постоянные молекулярного поля, отвечающие обменным взаимодействиям типа AB, AA и BB соответственно. Показать, что при температурах выше точки Кюри — Нееля T_{FN} магнитная восприимчивость ферримагнетика имеет вид

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta'},$$

где C, χ_0, σ, θ' — константы. Показать также, что для идентичных подрешеток это выражение преобразуется в выражение для антиферромагнетика. Дать геометрическую интерпретацию уравнения для восприимчивости ферримагнетика.

9.27. Пользуясь результатами задачи 9.26, показать, что условие существования ферримагнетизма ($T_{FN} > 0$) сводится к выполнению соотношения

$$\alpha\beta = 1, \quad \text{где} \quad \alpha = N_{AA}/N_{AB}, \quad \beta = N_{BB}/N_{AB}.$$

***9.28.** Показать для двухподрешеточного ферримагнетика, что если

$$\alpha > M_B(0)/M_A(0),$$

то при $T = 0\,°\mathrm{K}$ $M_A < M_A(0)$; здесь $M_A(0) = N_A g \mu_B S_A$, $M_B(0) = N_B g \mu_B S_B$. Обсудить поведение результирующей намагниченности вблизи абсолютного нуля. Предложить вариант магнитной структуры, стабильной при $\alpha > M_B/M_A$.

9.29. Принимая, что молекулярные поля H_{mA} и H_{mB} двухподрешеточного ферримагнетика при $T = 0\,°\mathrm{K}$ равны по величине, показать, что

$$M_A(0)/M_B(0) = (N_{AB} + N_{BB})/(N_{AB} + N_{AA}).$$

Найти $M_A(0)/M_B(0)$, если производная $dM/dT \to 0$ по такому же закону, что и $T \to T_{FN}$.

9.30. Показать для ферримагнетика, что если $N_{AB}(T) = N_{AB}(0)(1 + \rho T)$ и α, $\beta = \mathrm{const}$, то

$$\frac{1}{C_e} = \frac{1}{C} + \frac{\rho}{\chi_0(0)},$$

где C_e и C — соответственно значения наблюдаемой и вычисленной постоянной Кюри,

$$\frac{1}{\chi_0(0)} = -\frac{1}{C^2}\left[C_A^2 N_{AA}(0) + C_B^2 N_{BB}(0) + 2C_A C_B N_{AB}(0)\right].$$

10. Магнитный резонанс *) [18—21]

О единицах. В литературе по магнитному резонансу почти всегда используются единицы системы СГС. Однако все более расширяющееся применение рационализированной системы МКС, имеющей определенные преимущества при числовых расчетах, показалось автору столь важным обстоятельством, что он счел целесообразным использовать ее в настоящем разделе. Ответы будут даны в обеих упомянутых системах, и для студента, который предпочитает систему СГС, не составит особого труда перейти к этой системе.

Обозначения:

T_1 — время спин-решеточной или продольной релаксации;
T_2 — время спин-спиновой или поперечной релаксации;
γ_e, γ_n — гиромагнитные отношения для электронов и ядер;
β, μ_B — магнетон Бора (магнитный момент электрона);
μ_n — ядерный магнетон (магнитный момент протона).

---

*) P. T. Squire (Bath University of Technology).

10.1. Сигнал ядерного резонанса As^{75} в образце GaAs в магнитном поле с индукцией в 1 *тл* наблюдался при температуре 300 °K.

Оценить величину напряжения, соответствующую максимуму поглощения, которое будет индуцироваться в настроенной катушке возбуждения, имеющей 10^3 витков на метр, индуктивность 1 *мкгн* и добротность Q, равную 100. Фактор заполнения $F = 0{,}5$.

Дополнительные данные: $\gamma(As^{75}) = 45{,}7 \cdot 10^6$ *рад·сек*$^{-1}$·*тл*$^{-1}$; $J = {}^3/_2$; $T_1 = 0{,}1$ *сек*; полуширина линии $\Delta B = 3 \cdot 10^{-4}$ *тл*; плотность кристалла GaAs $\rho = 5{,}3 \cdot 10^3$ *кг·м*$^{-3}$.

10.2. Электронный спиновый резонанс (ЭСР) является одним из наиболее чувствительных методов определения прецизионных количеств магнитных примесей в кристаллической решетке исходного вещества.

Оценить минимальную концентрацию атомов фосфора, которую можно обнаружить в кремнии при следующих условиях.

Имеется ЭСР-спектрометр (рис. 10.2.1), в котором генератор, работающий на резонансной частоте ω_0, подает ток постоянной амплитуды i_0 в настроенный контур с добротностью Q (шунтированный сопротивлением R), который соединен с линейным детектором через входное сопротивление R.

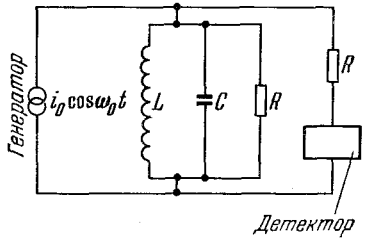


Рис. 10.2.1. Эквивалентная схема ЭСР-спектрометра.

а) Записать выражение для изменения напряжения, обусловленного магнитным резонансным поглощением, при прохождении СВЧ волны через резонатор с образцом.

б) Записать выражение для напряжения шумов на входе детектора.

в) Вывести выражение для минимального числа регистрируемых электронных спинов N, если отношение сигнал — шум равно 2:1.

г) Рассчитать соответствующую концентрацию атомов фосфора в кремнии.

Дополнительные данные: температура $T = 4{,}2$ °K; $\omega_0/2\pi = 10$ *Ггц*; мощность на нагрузке $P = 1$ *мвт*; $Q = 5000$, объем резонансной полости $V_c = 3$ *см*^{3}; фактор заполнения $F = 0{,}5$; ширина полосы пропускания детектора $b = 1$ *гц*; коэффициент шума $G = 50$; ширина резонансной линии $\Delta\omega = 8$ *Мгц*; ядерный спин фосфора $J = {}^1/_2$; $T_1 = 5 \cdot 10^{-6}$ *сек*.

10.3. Исходя из выражения для спин-гамильтониана

$$\mathscr{H}_s = g\beta \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{B} + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)\right],$$

определить энергетические уровни парамагнитного иона с эффек-

тивным спином $S = {}^3/_2$, находящегося в кристаллическом поле с осевой симметрией под действием постоянного магнитного поля $\boldsymbol{B}$. Рассмотреть случаи, когда: а) $\boldsymbol{B} \parallel Oz$, б) $\boldsymbol{B} \parallel Ox$. Схематически изобразить энергетические уровни для значений B, лежащих в интервале от 0 до $\gg D/g\beta$. Принять во внимание, что матричные элементы для $S_z^2 - {}^1/_3 S(S+1)$ табулированы (см., например, [21]). Учесть также, что в обоих случаях детерминантное уравнение распадается на простые множители.

***10.4.** Определить вероятность индуцированных переходов W_{ab} (в единицу времени) между зеемановскими состояниями $|a\rangle$ и $|b\rangle$. Переходы индуцируются слабым внешним переменным полем B_1, циркулярно поляризованным в плоскости, перпендикулярной сильному постоянному магнитному полю.

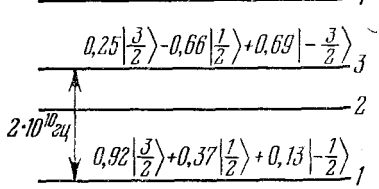


Рис. 10.4.1. Энергетические уровни твердотельного лазера.

Рассмотреть конкретный случай кристалла рубина (кристаллическая решетка — корунд Al_2O_3, активная примесь — ионы Cr^{3+}). На рис. 10.4.1 изображены энергетические уровни Cr^{3+} в Al_2O_3 в твердотельном лазере. Действие этого прибора основано на «инверсии» населенностей уровней *2* и *3*, достигаемой в результате внешней «накачки», переводящей электроны с уровня *1* на уровень *3*; при этом населенности n_1 и n_3 уравниваются и возникает инверсия: $n_3 > n_2$.

Определить:

а) мощность микроволновой накачки резонатора, требуемую для создания разности населенностей $n_3 - n_1$, составляющей не менее 10% от равновесного значения;

б) мощность, активно поглощаемую ионами Cr^{3+} при накачке.

Дополнительные данные. Считать, что переход $1 \leftrightarrow 3$ характеризуется линией лоренцевой формы с полушириной (на половине высоты), равной 50 *Мгц*, и частотой релаксации $\omega = 50$ *сек*$^{-1}$. Считать также, что общее количество ионов Cr^{3+} в образце $n = 10^{20}$, объем образца 5 *см*^{3}, прибор работает при температуре 4,2 °К. Влияние уровней *2* и *4* не учитывать. Считать, что добротность резонатора $Q = 1000$ и что резонатор целиком заполнен образцом.

10.5. Для проверки теории уширения дипольной линии хорошим материалом является фторид кальция CaF_2. Единственными магнитными ядрами в этом случае являются F^{19} ($J = {}^1/_2$), которые образуют кубическую решетку с постоянной решетки, равной 2,73 Å.

Оценить ширину линии ядерного резонанса для F^{19} в двух случаях:

а) очень приближенно, учитывая магнитное дипольное взаимодействие лишь соседних пар ядер F^{19};

б) воспользоваться выражением Ван-Флека для второго момента (см., например, [19, 20]).

Рассмотреть монокристалл CaF_2 и учесть первых шесть соседей, следующих за ближайшими. Считать поле $\boldsymbol{B}$ направленным вдоль оси куба, а материал — поликристаллом ($\gamma = 2{,}67 \cdot 10^8$ *рад·сек*$^{-1}$*тл*$^{-1}$).

10.6. Температурный ход ширины линии ядерного магнитного резонанса на ядрах Na^{23} в металлическом натрии показан на рис. 10.6.1.

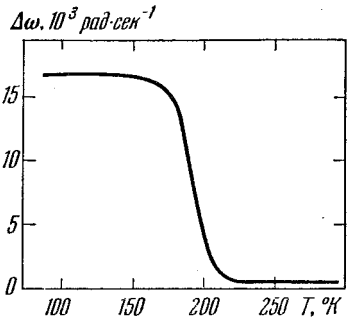


Рис. 10.6.1. Ширина полосы резонанса Na^{23} в металлическом натрии, измеренная между пиками поглощения.

Дать качественное объяснение основных особенностей кривой. Рассчитать приближенно значение коэффициента диффузии D_0 натрия, полагая, что температурная зависимость D дается выражением $D = D_0 \exp(-E_D/RT)$, где E_D — энергия активации, связанная с диффузией, R — универсальная газовая постоянная. Считать также, что время релаксации τ_c для диффузии равно $r^2/8D$, где r (расстояние между ближайшими атомами натрия) равно $3{,}7 \cdot 10^{-10}$ *м*.

***10.7.** В неоднородном электрическом поле электрический квадрупольный момент ядер, имеющих $J > {}^1/_2$, вызывает уширение линии ядерного резонанса. При переходах $m \leftrightarrow m-1$ величина уширения описывается выражением

$$\Delta\omega_Q = \frac{3eQ\,(2m-1)}{4J\,(2J-1)\,\hbar}\,\overline{V}_{zz},$$

где Q — электрический квадрупольный момент ядер, $\overline{V}_{zz}$ — усредненный по ядрам градиент электрического поля.

Такой эффект наблюдался для резонанса на ядрах In^{115} в InSb [22], причем градиент $\overline{V}_{zz}$ был обусловлен введением примеси Te. Увеличение концентрации Te контролировалось путем измерения величины P — максимума производной от амплитуды линии поглощения по частоте.

Оценить величину $\overline{V}_{zz}$, предполагая, что при концентрации Te, равной 10^{24} *м*$^{-3}$, вклад величины P, возрастающей при переходах $\pm {}^3/_2 \leftrightarrow \pm {}^1/_2$, уменьшается до одной трети значения в образце без примесей. Сравнить найденное значение V_{zz} с величиной, которая получается при использовании модели точечного заряда для донорных атомов Te, и объяснить причину расхождения в значениях $\overline{V}_{zz}$, полученных с помощью разных методов.

Дополнительные данные. Форму резонансной линии считать гауссовой, $J = {}^9/_2$; $Q = 1{,}2 \cdot 10^{-28}$ *к·м*^{2}, $\Delta\omega$ (беспримесное) $= 4{,}6 \cdot 10^3$ *рад·сек*$^{-1}$; диэлектрическая проницаемость InSb $\varepsilon = 15{,}9$.

10.8. Рассмотреть систему электронов ($S = 1/2$) и протонов ($J = 1/2$) с расположением энергетических уровней, показанным на рис. 10.8.1. Рассмотреть также механизм связи, который допускает возможность возбуждения переходов $1 \leftrightarrow 4$.

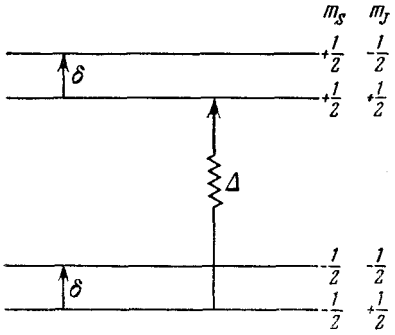


Рис. 10.8.1. Энергетические уровни системы протон — электрон.

Рассчитать максимальное увеличение интенсивности сигнала при ядерном резонансе, обусловленное насыщением перехода $1 \leftrightarrow 4$, предположив, что релаксация чисто электронных переходов ($1 \leftrightarrow 3$ и $2 \leftrightarrow 4$) происходит мгновенно. Какова будет эффективная спиновая температура протонов и степень их поляризации P, если эксперимент проводится в магнитном поле, равном 1,2 *тл*, при температуре 4,2 °К? Принять во внимание, что величина P определяется как отношение $(n_+ - n_-)/(n_+ + n_-)$, где $n_\pm$ — населенности состояний ядер, имеющих $m_J = \pm 1/2$.

10.9. Рассчитать относительную разницу в положении линий ядерного резонанса Na^{23} в металлическом натрии и водном растворе NaCl. Что произойдет с этой величиной в случае насыщенного электронного резонанса? Насколько будет смещена линия электронного резонанса по сравнению с ее положением в случае свободного электрона, при наличии сверхтонкого взаимодействия?

Температуру считать равной 300 °К. Считать также, что для металла можно воспользоваться волновой функцией свободного электрона. Константа сверхтонкого взаимодействия для Na^{23} $A = 0{,}0296\ см^{-1}$, $J = 3/2$, $\gamma_n = 7{,}06 \cdot 10^7\ рад \cdot сек^{-1} \cdot тл^{-1}$; восприимчивость электронов проводимости $\chi_e^s = 1{,}19 \cdot 10^{-5}$ объемных единиц МКС.

***10.10.** Определить первую константу кристаллографической магнитной анизотропии кобальта K_1' по измерениям частоты ферромагнитного резонанса на сферическом образце. Вывести или найти в справочнике подходящую формулу для частоты резонанса. Из таблицы размагничивающих факторов для эллипсоидов вращения (см., например, [18]) определить степень отклонения формы образца от сферической, при которой резонансная частота образца отличалась бы от частоты ларморовской прецессии менее чем на 10%.

Пусть приложенное постоянное магнитное поле $\boldsymbol{B}_0$, направленное вдоль направления легкого намагничивания (оси z), является достаточно сильным, чтобы создать насыщение. Перпендикулярно полю $\boldsymbol{B}_0$ приложено слабое возбуждающее высокочастотное поле $\boldsymbol{B}_1$. Влиянием K_2' пренебречь ($K_1' = 4{,}1 \cdot 10^5\ дж \cdot м^{-3}$; намагниченность насыщения $M_s = 1{,}4 \cdot 10^6\ а \cdot м^{-1}$).

Предварительно целесообразно вывести выражение для эффективного поля анизотропии и записать его через эффективные раз-

магничивающие факторы, принимая во внимание момент вращения образца, обусловленный анизотропией.

10.11. На рис. 10.11.1 показан спектр спиновых волн в тонкой пленке пермаллоя (80% Ni, 20% Fe), полученный при приложении магнитного поля с фиксированной частотой 24,0 *Ггц* перпендикулярно к плоскости пленки. Толщина пленки 1480 Å.

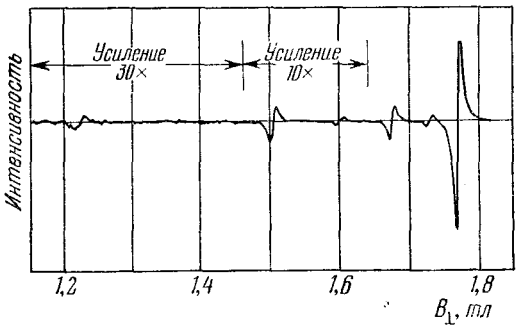


Рис. 10.11.1. Спин-волновой спектр пермаллоя.

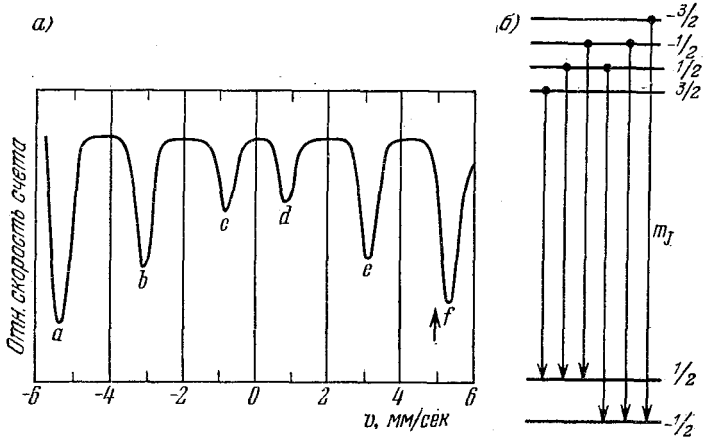


Рис. 10.12.1 Мёссбауэровский спектр металлического Fe^{57} в нулевом поле (*а*) и энергетические уровни Fe^{57}, иллюстрирующие разрешенные мёссбауэровские переходы (*б*).

Стрелка на рис. (*а*) показывает положение внешней линии в приложенном поле, равном 2 *тл*

Рассчитать значение намагниченности насыщения M_s образца и обменный интеграл J_e, используя характеристики спектра, приведенные на рис. 10.11.1 (будьте внимательны и правильно идентифицируйте моды СВЧ поля). Принять $g=2{,}1$; $S={}^1/_2$, постоянную решетки $a=3{,}5$ Å.

10.12. Мёссбауэровский спектр Fe^{57} в металлическом железе и соответствующие энергетические уровни представлены на рис. 10.12.1.

Рассчитать: а) знак и величину поля сверхтонкого расщепления на ядрах Fe^{57}; б) g-фактор первого возбужденного состояния; в) наименьшее значение времени жизни возбужденного состояния. Принять g-фактор основного состояния равным 0,181.

11. Электронная теория металлов *)

11.1. Вывести выражение для энергии Ферми для модели свободных электронов металла при абсолютном нуле температуры. Используя данные табл. 11.1.1 и другие константы, вычислить энергию Ферми для щелочных металлов. Предложить методы измерения энергии Ферми для этих металлов.

Таблица 11.1.1

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
Плотность, $г \cdot см^{-3}$	0,534	0,971	0,86	1,53	1,87
Атомный вес	6,939	22,99	39,102	85,47	132,905

11.2. Найти выражение для отношения коэффициентов теплопроводности и электропроводности ($\varkappa/\sigma$) для модели свободных электронов металла. Вычислить значение числа Лоренца

$$L = \varkappa/\sigma T,$$

где T — абсолютная температура. Объяснить расхождение между вычисленным значением и экспериментально измеренными значениями L для Na при низких температурах (табл. 11.2.1). Значения числа Лоренца взяты из работы [23].

Таблица 11.2.1

T, °K	10	20	30	60
$L^{эксп}$, $вт \cdot ом \cdot град^{-2}$	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$	$0{,}7 \cdot 10^{-8}$	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$

11.3. Считая серебро одновалентным металлом со сферической поверхностью Ферми, вычислить следующие величины:

1) энергию Ферми и температуру Ферми;
2) радиус k_F сферы Ферми в $\boldsymbol{k}$-пространстве;
3) скорость Ферми;
4) площадь поперечного сечения поверхности Ферми;
5) циклотронную частоту в поле $H = 5000$ *э*;
6) среднюю длину свободного пробега электронов при комнатной температуре и вблизи абсолютного нуля температур;

*) P. M. Lee (University of Lancaster).

7) радиус циклотронной орбиты в поле $H = 5000$ *э*;

8) длину ребра кубической элементарной ячейки;

9) длину векторов обратной решетки первых двух координационных сфер в $\boldsymbol{k}$-пространстве;

10) объем первой зоны Бриллюэна.

Использовать в расчетах следующие данные для Ag: плотность 10,5 $г \cdot см^{-3}$; атомный вес $A = 107{,}87$, удельное сопротивление $\rho = 1{,}61 \cdot 10^{-6}$ *ом·см* при 295 °К и $0{,}0038 \cdot 10^{-6}$ *ом·см* при 20 °К.

11.4. Показать, что средняя энергия $\bar{\mathscr{E}}$, приходящаяся на одну частицу при 0 °К для электронов, подчиняющихся статистике Ферми — Дирака, равна $\bar{\mathscr{E}} = {}^3/_5\,\mathscr{E}_F(0)$, где $\mathscr{E}_F(0)$ — энергия Ферми при $T = 0$ °К.

Полагая $\bar{\mathscr{E}}(T)$ (среднюю энергию электрона при конечной температуре) равной

$$\bar{\mathscr{E}}(T) = \frac{3}{5}\mathscr{E}_F(0)\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mathscr{E}_F(0)}\right)^2\right],$$

найти величину отношения $(C_v)_{FD}/(C_v)_{кл}$ для электронного газа с энергией Ферми, равной 7 *эв*. $(C_v)_{FD}$ — удельная теплоемкость газа, состоящего из частиц, подчиняющихся статистике Ферми — Дирака, а $(C_v)_{кл}$ — удельная теплоемкость газа, подчиняющегося классической статистике.

11.5. Вычислить ток термоэлектронной эмиссии от вольфрамовой проволоки длиной 3 *см* и радиусом 1 *мм*, нагретой до 2 000 °С (работу выхода φ для вольфрама принять равной 4,5 *эв*).

11.6. Показать, что электромагнитная волна, падающая на поверхность металла, быстро затухает по мере проникновения в металл (скин-эффект). Вычислить классическую глубину скин-слоя и показать, что она значительно меньше средней длины свободного пробега в чистом металле при низких температурах.

11.7. Показать, что когда к металлу приложено магнитное поле $\boldsymbol{H}$, волновой вектор $\boldsymbol{k}$ данного состояния изменяется, описывая в $\boldsymbol{k}$-пространстве орбиту, определяемую пересечением энергетической поверхности плоскостью, перпендикулярной полю $\boldsymbol{H}$. Показать, что циклотронная эффективная масса для данной орбиты равна

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{dA}{d\mathscr{E}},$$

где A — площадь этой орбиты в $\boldsymbol{k}$-пространстве, а $\mathscr{E}$ — энергия.

11.8. Найти давление газа электронов, подчиняющихся статистике Ферми — Дирака. Вычислить величину давления для случая меди.

11.9. Пользуясь классическими методами, вычислить частоту продольных плазменных колебаний в электронном газе с однородным положительно заряженным фоном. Как, по вашему

мнению, повлияет на результат квантовомеханическое рассмотрение этой задачи?

11.10. Согласно простой модели одновалентного металла, состоящего из точечных положительных атомных ядер, погруженных в однородный электронный газ (модель «желе»), средняя энергия, приходящаяся на один электрон, равна

$$\overline{\mathscr{E}} = -\frac{9}{10}\frac{e^2}{r} + \frac{3\hbar^2}{10mr^2}\left(\frac{9}{4\pi}\right)^{2/3},$$

где r — радиус сферы, содержащей один электрон.

Найти равновесное значение r_0, модуль всестороннего сжатия B при 0 °К и скорость звука.

***11.11.** Приложенное переменное гармоническое поле (частоты ω) вызывает возмущение плотности газа свободных электронов. Ограничиваясь членами первого порядка по возмущению, показать, что реакция электронного газа на такое возмущение описывается диэлектрической проницаемостью, равной

$$\varepsilon(\omega, \boldsymbol{q}) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2}\sum_{\boldsymbol{k}} \frac{f_0(\mathscr{E}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}}) - f_0(\mathscr{E}_{\boldsymbol{k}})}{\mathscr{E}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \mathscr{E}_{\boldsymbol{k}} - \hbar\omega}.$$

***11.12.** Пользуясь результатом задачи 11.11, показать, что статическое возмущение влияет на диэлектрическую проницаемость, в результате чего происходит полная экранировка внешнего длинноволнового ($\omega \to 0$) поля, так что при $\boldsymbol{q} \to 0$

$$\varepsilon(\boldsymbol{q}, 0) \to 1 + \frac{\lambda^2}{q^2},$$

где $\lambda^2 = 4\pi e^2 N(\mathscr{E}_F)$ [$N(\mathscr{E}_F)$ — плотность состояний на поверхности Ферми]. Этот результат известен как приближение Томаса — Ферми.

Вывести отсюда, что возмущающий потенциал точечного заряда eZ в электронном газе имеет вид

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r}\exp(-\lambda r).$$

Вычислить радиус экранирования в металле со свободными электронами при плотности электронов, соответствующей Ag (см. задачу 11.3).

***11.13.** Показать, что для модели свободных электронов металла диагональная компонента тензора сопротивления не зависит от магнитного поля (т. е. что эффект поперечного магнетосопротивления отсутствует).

***11.14.** а) Объяснить смысл времени релаксации τ и обсудить вопрос о том, при каких условиях это понятие применимо.

б) Многие кинетические явления в благородных металлах можно описать простой двухзонной моделью, в которой двумя группами носителей являются области «шеек» (индекс 1) и «вздутий» (индекс 2) поверхности Ферми.

Вывести из данной модели выражение для отклонений от правила Матиссена при высоких температурах. Для этого надо рассмотреть следующие вопросы.

1) Показать, что выражение для остаточного сопротивления сплава можно записать в виде

$$\frac{1}{\rho_0} = B_1\tau_1 + B_2\tau_2,$$

где τ_1 и τ_2 — времена релаксации двух групп носителей. Какими параметрами этого сплава определяются коэффициенты B_1 и B_2?

2) Предположить, что время релаксации, обусловленное электрон-фононным взаимодействием при высоких температурах, одинаково для шеек и для вздутий и равно τ_0. Рассмотреть далее только разбавленные сплавы при высоких температурах, для которых можно считать τ_1, $\tau_2 \gg \tau_0$.

3) Отклонение от правила Матиссена можно характеризовать величиной отношения Δ/ρ_0, где

$$\Delta = \rho_{\text{сплава}}(T) - \rho_{\text{чистого металла}}(T) - \rho_0.$$

Определить, как зависит величина Δ от концентрации сплава и от температуры.

4) Показать, что обычно $\Delta \geqslant 0$, и установить, в каком случае Δ больше: для сплава из двух металлов одинаковой валентности (обычно $\tau_1 = 5\tau_2$) или для гетеровалентного (обычно $\tau_1 = 2\tau_2$) сплава. Зная, что в первом случае $\Delta/\rho_0 = 0{,}2$, определить, какая часть тока обусловлена шейками в чистом металле, если там электроны являются неосновными носителями.

***11.15.** Найти число электронных состояний (отнесенное к одному атому) внутри сферы, вписанной в первую зону Бриллюэна, для ГЦК, ОЦК решеток и решетки типа γ-латуни.

Каким условиям должны удовлетворять различные члены, дающие вклад в свободную энергию, чтобы выполнялись правила Юм-Розери для фазовых переходов в бинарных сплавах?

***11.16.** Проводимость металла не зависит от толщины d образца до тех пор, пока средняя длина свободного пробега λ_0 не станет сравнимой с d.

Считая рассеяние на поверхности хаотическим, показать, что если свободный пробег оканчивается на поверхности, то проводимость изменяется следующим образом:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{3d}{4\lambda_0} + \frac{d}{2\lambda_0}\ln\frac{\lambda_0}{d};$$

здесь σ — проводимость образца в виде тонкой пленки; σ_0 — проводимость массивного образца, λ и λ_0 — средние длины пробега соответственно для пленки и для массивного образца.

***11.17.** Результаты задачи 11.7 показывают, что когда металл помещен в магнитное поле $\boldsymbol{H} = (0, 0, H_z)$, волновой вектор электрона описывает орбиту в $\boldsymbol{k}$-пространстве, причем k_z и $\mathscr{E}$ постоянны на всем пути.

Введя третий параметр φ, связанный с изменением направления вектора $\boldsymbol{k}$ следующим соотношением:

$$d\varphi = \frac{\hbar\, dk_t}{mv_p}$$

(где dk_t — малое приращение $\boldsymbol{k}$, тангенциальное к пути, а v_p — перпендикулярная к $\boldsymbol{H}$ компонента скорости), вывести уравнение Больцмана в переменных $\mathscr{E}$, k_z и φ для системы, на которую действует слабое электрическое поле $\boldsymbol{E}$. Сохраняя члены лишь первого порядка относительно электрического поля $\boldsymbol{E}$, найти выражения для плотности тока и тензора проводимости. Показать, что в случае замкнутых орбит, лежащих в плоскости (k_x, k_y), магнетосопротивление в сильных полях достигает насыщения, а в случае открытых орбит — возрастает пропорционально H^2.

***11.18.** Показать, что сопротивление жидкого металла

$$\rho = \frac{3\pi m}{8he^2}\frac{N}{\mathscr{E}_F}\Omega_0 \int\limits_0^{2k_F} |S(q)|^2 |V_a(q)|^2 \left(\frac{q}{k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{k_F}\right),$$

где $|S(q)|^2$ — квадрат абсолютной величины структурного фактора для жидкости; $|V_a(q)|^2$ — квадрат матричного элемента слабого псевдопотенциального взаимодействия между состояниями $\boldsymbol{k}$ и $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}$; $\mathscr{E}_F$ — энергия Ферми; Ω_0 — атомный объем.

Считать, что 1) полный псевдопотенциал является суммой слабых псевдопотенциалов с центрами в различных атомных узлах; 2) вероятность рассеяния определяется борновским приближением.

Вычислить значение ρ для цинка, исходя из данных табл. 11.18.1 (значения $V_a(q)$ взяты из [24], значения $N|S(q)|^2$ — из [25]).

Таблица 11.18.1

q/k_F	$V_a(q)$, Ry	$N\|S(q)\|^2$	q/k_F	$V_a(q)$, Ry	$N\|S(q)\|^2$	q/k_F	$V_a(q)$, Ry	$N\|S(q)\|^2$
0,0	—4,69	0,0	0,8	—2,3	0,5	1,6	—0,1	1,0
0,2	—4,27	0,06	1,0	—1,75	0,57	1,8	0,34	1,79
0,4	—3,65	0,15	1,2	—1,19	0,53	2,0	0,67	1,38
0,6	—2,85	0,3	1,4	—0,6	0,64			

***11.19.** Для металлов, у которых на границе зоны Бриллюэна щель между энергетическими зонами мала, существует вероятность перехода электрона через эту щель, если приложено магнитное поле; это явление называют магнитным пробоем.

Показать, что магнитный пробой имеет место при условии

$$\frac{\hbar\omega_c \mathscr{E}_F}{\mathscr{E}_g^2} > 1,$$

где $\mathscr{E}_F$ — энергия Ферми, $\mathscr{E}_g$ — ширина энергетической щели, ω_c — циклотронная частота.

***11.20.** а) Рассмотреть следующую модель одновалентного металла: в объеме большой сферы радиуса R размещены свободные электроны и однородно распределенные положительные ионные центры (число ионов равно числу электронов).

Найти в первом приближении теории возмущений изменение энергии, необходимое для образования вакансии с заданным потенциалом возмущения $V(r)$. Используя асимптотическую форму волновой функции, применить правило Фриделя для фазовых сдвигов и показать, что величина изменения энергии сводится к величине $^2/_3\mathscr{E}_F$, где $\mathscr{E}_F$ — энергия Ферми. Учтя изменение энергии, вызванное возрастанием объема вследствие того, что высвобождаемый ион уходит на поверхность сферы, показать, что полное изменение энергии равно

$$\Delta\mathscr{E}_V = \frac{4}{15}\mathscr{E}_F.$$

б) Зная, что для изотропного твердого тела дебаевская температура Θ пропорциональна скорости звука, показать, что

$$\Theta = A\mathscr{E}_F^{1/2},$$

где A — множитель, зависящий от атомного объема Ω и массы атома M. Используя результат пункта (а), показать, что величина

$$\Theta\left(\frac{\Delta\mathscr{E}_V}{M\Omega^{2/3}}\right)^{-1/2}$$

должна быть константой, и вычислить ее, исходя из данных:

Металл	Θ, °K	$\Delta\mathscr{E}_V$, эв	Металл	Θ, °K	$\Delta\mathscr{E}_V$, эв
Au	165	0,94	Al	428	0,75
Ag	225	1,09	Pb	94,5	0,53
Cu	245	1,17	Pt	229	1,4
Mg	406	0,89	Ni	441	1,5

Считая, что температура T_f плавления металла пропорциональна $\Delta\mathscr{E}_V$, вывести соотношение Линдемана между Θ и T_f:

$$\Theta = \text{const}\cdot\left(\frac{T_f}{M\Omega^{2/3}}\right)^{1/2}.$$

12. Энергетическая зонная структура *)

12.1. Электрон движется в одномерном периодическом потенциальном поле, создаваемом атомами, находящимися на расстоянии d друг от друга.

Показать, что волновые функции электронов могут иметь вид $u(x)\exp(ikx)$, где $u(x)$ — функция той же периодичности, что и потенциал. Предполагая, что в трехмерном случае волновая функция имеет аналогичный вид: $u(\boldsymbol{r})\exp(i\boldsymbol{kr})$, определить значения волнового вектора $\boldsymbol{k}$ для гранецентрированной кубической решетки.

12.2. Пусть в трехмерной кубической решетке (в единице объема) содержится N атомов, причем каждый из атомов имеет Z валентных электронов.

Вывести выражение для радиуса сферы Ферми (в обратной решетке) в приближении свободных электронов. Для случая двумерной квадратной решетки построить (в обратной решетке) поверхность Ферми для атомов с одним, двумя, тремя и четырьмя валентными электронами. Изобразить поверхность Ферми в первой зоне Бриллюэна для случая, когда на атом приходится четыре электрона.

12.3. Показать, что на границах первой зоны Бриллюэна волновые функции свободного электрона в одномерной периодической решетке с периодом d вырождены. Показать, что если каждый атом вносит малое возмущение, то в первом приближении по возмущению волновые функции на границе зоны пропорциональны

$$\sin\frac{n\pi x}{d} \quad \text{и} \quad \cos\frac{n\pi x}{d} \quad (n\text{ — целое}).$$

12.4. Показать, что для случая одномерной решетки существование энергетических разрывов на границе зоны Бриллюэна эквивалентно условию брэгговского отражения электронных волн.

12.5. Рассмотреть энергетические уровни в одномерной решетке с периодом d, где потенциальная энергия имеет вид

$$V = V_0 \quad \text{при} \quad -b \leqslant x \leqslant 0,$$
$$V = 0 \quad \text{при} \quad 0 \leqslant x \leqslant d-b,$$
$$V(x+d) = V(x).$$

Определить значения энергии для верхнего края первой зоны и нижнего края второй зоны на границе зон, если $V_0 = 0{,}1$; $d = 8$ и $b = 3$ ат. ед.

12.6. Показать, что в случае, когда движение электрона в кристалле можно рассматривать как распространение плоской волны $\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$, квант $\hbar\boldsymbol{k}$ соответствует импульсу. Показать, что если на кристалл действует внешнее электрическое поле, то

---

*) P. M. Lee (University of Lancaster).

скорость изменения импульса в зависимости от времени такова, что электрон может рассматриваться как частица, обратная масса которой является тензорной величиной, имеющей компоненты

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial k_i\, \partial k_j}.$$

12.7. Обсудить различия между металлом, полупроводником и диэлектриком с точки зрения структуры их энергетических зон. Дать схематическое изображение поверхности Ферми двумерного кубического кристалла, который имеет небольшое число носителей эффективных зарядов на атом (полуметалл). Объяснить это явление с точки зрения картины энергетических зон.

12.8. Нижняя граница зоны проводимости висмута характеризуется тензором обратных эффективных масс вида

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ 0 & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}.$$

Найти компоненты этого тензора и определить характер энергетических поверхностей вблизи нижней границы зоны проводимости.

12.9. Найти выражение для структурного фактора и вычислить его для решетки, имеющей гексагональную плотноупакованную структуру. Показать, что для этой структуры ширина энергетической щели для состояний, соответствующих гексагональной грани зоны Бриллюэна, обращается в нуль.

12.10. Показать, что уравнение Шредингера для волновой функции $\Psi_{nk}(\boldsymbol{r})$ можно записать в виде

$$\left(\frac{(\boldsymbol{p}+\hbar\boldsymbol{k})^2}{2m} + V(\boldsymbol{r})\right) u_{nk}(\boldsymbol{r}) = \mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})\, u_{nk}(\boldsymbol{r}),$$

где индекс n относится к n-й энергетической полосе, а функция $u_{nk}(\boldsymbol{r})$ имеет периодичность решетки.

Определить зависимость $\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})$ вблизи края зоны ($\boldsymbol{k}=0$), выразив правую часть через $\mathscr{E}_n(0)$ и матричные элементы импульса с функциями $u_{i0}(\boldsymbol{r})$ для всех энергетических полос i. Получить отсюда компоненты тензора обратных эффективных масс (через те же матричные элементы импульса). Показать, что при учете взаимодействия электронов двух разных энергетических полос эффективная масса дырки, соответствующая нижней полосе, и эффективная масса электрона, соответствующая краю верхней полосы, будут равны по величине.

***12.11.** Доказать теорему Блоха для трехмерной решетки.

***12.12.** Используя разложение волновой функции электрона в ряд по плоским волнам, найти вид детерминантного уравнения для определения собственных значений энергии в случае одномерного кристалла. Найти собственные значения энергии для последовательных приближений, получаемых при увеличении

числа плоских волн в разложении, если в таком кристалле потенциал с периодом π имеет вид

$$V(x) = -3 - 2\cos 2x.$$

***12.13.** Используя для электронов атомов в объемноцентрированной кубической решетке приближение сильной связи и предполагая при этом, что s-функции могут быть взяты в качестве электронных атомных волновых функций (атомных орбиталей), показать, что энергетические поверхности такой системы при $\boldsymbol{k} = 0$ имеют сферическую симметрию. Определить эффективную массу у края зоны (вблизи $\boldsymbol{k} = 0$).

***12.14.** Пользуясь приближением сильной связи, показать, что линейная цепочка атомов с одним свободным концом может иметь уровни в запрещенной зоне, т. е. в щели между нормальными зонами (в трехмерном случае это отвечает учету атомов на поверхности).

***12.15.** Рассмотреть энергетические уровни и поверхностные состояния системы, описанной в задаче 12.14, в случае, когда поверхностный атом является примесным.

***12.16.** Пользуясь приближением сильной связи, найти собственные значения энергии нижнего края зоны для случая одномерной решетки с периодом π, если ее потенциал имеет вид

$$V(x) = -3 - 2\cos 2x.$$

Предположить, что атомные волновые функции такие же, как и у простого гармонического осциллятора,

$$\Psi(x) = \exp(-ax^2),$$

где a — подгоночный параметр, выбираемый так, чтобы энергия, отвечающая состояниям $\Psi(x)$, была минимальной.

***12.17.** Энергетические уровни в верхней части валентной зоны в германии при $\boldsymbol{k} = 0$ являются вырожденными. Детерминантное уравнение для энергий состояний вблизи $\boldsymbol{k} = 0$ можно получить, используя теорию возмущений; оно имеет вид

$$\begin{vmatrix} Ak_x^2 + B(k_y^2 + k_z^2) - \mathscr{E} & Ck_xk_y & Ck_xk_z \\ Ck_yk_x & Ak_y^2 + B(k_z^2 + k_x^2) - \mathscr{E} & Ck_yk_z \\ Ck_zk_x & Ck_zk_y & Ak_z^2 + B(k_x^2 + k_y^2) - \mathscr{E} \end{vmatrix} = 0,$$

где $\mathscr{E}$ — энергия состояний $\boldsymbol{k} = (k_x, k_y, k_z)$; A, B, C — компоненты тензора обратных эффективных масс.

Рассмотреть ход изменения энергии вблизи $\boldsymbol{k} = 0$ вдоль основных направлений [100], [111] и др. в $\boldsymbol{k}$-пространстве и для произвольного направления. Показать, что поверхности постоянной энергии вблизи $\boldsymbol{k} = 0$ отличаются от сферы.

***12.18.** Доказать, что функции Ванье и собственные функции оператора импульса правильной трехмерной решетки получаются одна из другой преобразованием Фурье. Показать также, что

функции Ванье для атомов различных узлов решетки ортогональны.

***12.19.** В двумерной квадратной решетке с постоянной решетки d для точки $(\pi/d,\ \pi/d)$ в зоне Бриллюэна вырождаются четыре плоские волны.

Показать, что внутрикристаллическое поле в решетке снимает это вырождение. Определить в этом случае число и симметрию новых состояний.

***12.20.** Рассчитать энергетическую зонную структуру алюминия, исходя из следующих данных:

$$H = \frac{p^2}{2m^*} + V,$$

где $m^* = 1{,}1716m$. Потенциал V имеет только два ненулевых коэффициента Фурье [26]:

$$V_{[111]}(\boldsymbol{K}_n) = 0{,}0295 \text{ Ry} \quad \text{при} \quad \boldsymbol{K}_n \parallel [111],$$
$$V_{[200]}(\boldsymbol{K}_n) = 0{,}0550 \text{ Ry} \quad \text{при} \quad \boldsymbol{K}_n \parallel [200].$$

Значения $V(\boldsymbol{K}_n)$ равны при одних и тех же значениях $|\boldsymbol{K}_n|$. Параметр решетки $d_{\text{Al}} = 7{,}633$ Å.

Выразить волновую функцию через набор четырех плоских волн, описывающих вырожденное состояние в точке $(1/2,\ 0,\ 1)$ зоны Бриллюэна.

13. Свойства однородных полупроводников *) [27]

13.1. Обсудить качественно причины того, почему так легко осуществляется модуляция проводимости в полупроводниках и так трудно — в металлах.

13.2. Вывести закон действующих масс для концентраций основных и неосновных носителей в полупроводнике, предполагая, что для носителей тока в зоне проводимости и в валентной зоне, так же как для классических свободных частиц, применима статистика Максвелла — Больцмана и что функция плотности состояний параболическая для обеих зон. Эффективные массы m_n^* (для электронов) и m_p^* (для дырок) считать известными и постоянными.

13.3. Найти энергию Ферми для собственного полупроводника, принимая, что статистика Максвелла — Больцмана применима и для зоны проводимости, и для валентной зоны.

13.4. Явления, возникающие при добавлении в полупроводник донорных или акцепторных примесей, можно объяснить, предполагая, что каждый атом донора (или акцептора) приводит к появлению локального энергетического уровня в запрещенной зоне чуть ниже дна зоны проводимости (или чуть выше потолка валентной зоны), с которого электрон (или дырка) легко возбуждается при термической ионизации.

---

*) J. P. McKelvey (Pennsylvania State University).

Обосновать эту картину исследованием водородоподобного атома, погруженного в однородную изотропную диэлектрическую среду. Атом донора считать пятивалентным, полагая, что внутри решетки четыре валентных электрона осуществляют химическую связь, а свободный пятый валентный электрон находится в кулоновском поле положительного ионного остова (примесного центра); диэлектрическую проницаемость среды считать равной диэлектрической проницаемости полупроводникового кристалла ($\varepsilon = 16$ для Ge, $\varepsilon = 12$ для Si). В частности, рассчитать размер электронных орбит и энергию ионизации основного состояния. Можно использовать боровскую теорию водородного атома с круговыми электронными орбитами.

*13.5. Показать, что вследствие принципа Паули и двукратного спинового вырождения уровня основного состояния донора функция распределения электронов на этих уровнях имеет вид

$$f_0^d(\mathscr{E}) = \frac{1}{2}\left\{1 + \frac{1}{2}\exp\left[(\mathscr{E} - \mathscr{E}_F)/kT\right]\right\}^{-1}.$$

13.6. В полупроводнике, в котором все донорные и акцепторные атомы ионизованы, найти концентрации электронов n_0 и дырок p_0, выразив их через концентрации донорных и акцепторных примесей N_d, N_a и через концентрацию собственных носителей n_i.

13.7. Найти выражение для энергии Ферми в примесном полупроводнике при условии, что уровни донора и акцептора полностью ионизованы; обсудить условия, при которых это предположение законно. Принять, что статистика Больцмана применима и к зоне проводимости, и к валентной зоне, а также к донорным и акцепторным уровням.

13.8. Исходя из уравнения переноса Больцмана и используя приближение времени релаксации, показать, что электрическую проводимость однородного полупроводника, рассматриваемого как больцмановский газ электронов и дырок, можно записать как $\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p)$, где μ_n и μ_p — подвижности, т. е. средние скорости дрейфа в электрическом поле единичной напряженности. Для электронов и дырок они соответственно равны

$$\mu_n = \frac{e}{m}\frac{\langle v^2\tau_n(v)\rangle}{\langle v^2\rangle}, \quad \mu_p = \frac{e}{m}\frac{\langle v^2\tau_p(v)\rangle}{\langle v^2\rangle},$$

где $\tau_n(v)$ и $\tau_p(v)$ — времена релаксации для электронов и дырок.

13.9. Рассматривая кристалл как сосуд, содержащий фононный газ, и используя приближения теории теплоемкости Дебая, показать, что для температур, больших по сравнению с температурой Дебая, число акустических фононов в единице объема составляет $9NT/2\Theta$ (где N — число атомов решетки в единице объема, а Θ — температура Дебая).

Затем полуколичественно показать, что в полупроводниковом кристалле для температур, больших по сравнению с температу-

рой Дебая, рассеяние электрона или дырки на акустическом фононе можно рассматривать аналогично взаимодействию электрона или дырки с нейтральной частицей, масса которой намного больше эффективной массы электрона или дырки. Показать, что при такой трактовке мы придем к независимости среднего свободного пробега от скорости.

13.10. Для веществ, в которых рассеяние на акустических фононах является основным механизмом рассеяния, показать, что при температурах, превышающих температуру Дебая, подвижность электронов (а значит, для постоянной плотности носителей, и электропроводность) должна быть пропорциональна T^{-1} в металлах и $T^{-3/2}$ в полупроводниках. Сравнить эти результаты с экспериментальными данными для металлов и примесных полупроводников и объяснить причины обнаруженного расхождения.

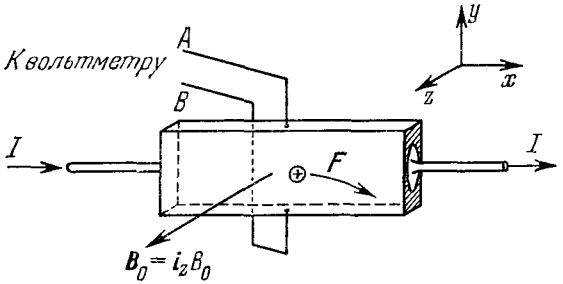


Рис. 13.11.1. Образец p-типа в однородном магнитном поле $\boldsymbol{B}_0$.

13.11. Образец примесного полупроводникового кристалла p-типа вырезан в виде прямоугольного параллелепипеда и помещен в однородное постоянное магнитное поле $\boldsymbol{B}_0$, как показано на рис. 13.11.1.

Показать, что проводимость образца уменьшается с увеличением магнитного поля. В частности, если $\omega_0\tau_p \ll 1$ ($\omega_0 = eB_0/m_p^* c$) и средняя длина свободного пробега не зависит от скорости, то

$$\sigma(B_0) = \sigma_0 \left(1 - \frac{e^2 B_0^2}{m_p^* c^2} \frac{\lambda^2}{kT} \frac{4-\pi}{8}\right)$$

(здесь σ_0 — проводимость в отсутствие магнитного поля, а λ — средняя длина свободного пробега). Предполагается, что эффективная масса изотропна и, следовательно, изоэнергетические поверхности в импульсном пространстве имеют сферическую форму.

13.12. Показать, что в схеме опыта, показанной на рис. 13.11.1, на клеммах A и B появляется напряжение, которое соответствует электрическому полю $E_y = \frac{1}{p_0 ec}\left(\frac{\overline{\tau^2}}{(\overline{\tau})^2}\right)$ при условии, что $\omega_0^2\tau_p^2 \ll 1$ (эффект Холла). Показать, что когда длина среднего свободного пробега не зависит от скорости, то $\frac{\overline{\tau^2}}{(\overline{\tau})^2} = \frac{3\pi}{8}$.

13.13. Найти выражение для коэффициента Холла полупроводника с большой концентрацией как электронов, так и дырок при условии, что $\omega_0^2\tau^2 \ll 1$ для обоих типов носителей. К чему в этом случае приводит независимость от скорости длины свободного пробега электрона и дырки?

13.14. Найти частоту и относительную интенсивность всех циклотронных резонансов, ожидаемых для кристалла кремния n-типа. Постоянное магнитное поле приложено: а) вдоль направления [100], б) вдоль [110], в) вдоль [111].

***13.15.** Найти компоненты тензора проводимости в системе координат, в которой оси расположены вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Вдоль тех же направлений [111], $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ ориентированы эллипсоидальные зоны проводимости, причем минимумы энергии расположены на тех же направлениях (случай кристалла германия). Показать, что суммарная проводимость кристалла изотропна, несмотря на анизотропию, связанную с каждым отдельным эллипсоидом, при условии, что нет внешнего напряжения или других воздействий, которые могли бы нарушить эквивалентность четырех минимумов энергии.

13.16. Показать, что если в полупроводниковом кристалле создан градиент концентрации, то устанавливается диффузионный поток носителей, пропорциональный градиенту концентрации с коэффициентом, равным $-\lambda\bar{c}/3$ (где $\bar{c}$ — средняя тепловая скорость). Предполагается, что относительное изменение концентрации на расстоянии порядка средней длины свободного пробега мало́, что средняя длина свободного пробега не зависит от скорости и что функцию распределения можно записать в виде произведения $n(\boldsymbol{r})\,\varphi(\boldsymbol{v})$, где n — концентрация в данной точке, а $\varphi(\boldsymbol{v})$ — функция распределения скоростей, которая не зависит от координат.

13.17. Показать, что подвижности электрона и дырки связаны с соответствующими коэффициентами диффузии соотношениями Эйнштейна

$$D_n = \mu_n kT/e, \qquad D_p = \mu_p kT/e.$$

Принять, что длина среднего свободного пробега для электронов и дырок не зависит от скорости.

***13.18.** Найти дифференциальное уравнение, описывающее амбиполярную диффузию и дрейф распределения избыточных пар электрон — дырка внутри полупроводника, имеющего равновесные концентрации электронов n_0 и дырок p_0, которые сравнимы по величине при приблизительном выполнении условия электронейтральности внутри кристалла.

13.19. На основании результатов, полученных в задаче 13.18, можно сказать, что в полупроводнике n-типа избыток электронно-дырочных пар дрейфует в направлении приложенного поля, несмотря на то, что основные носители тока в кристалле (т. е. электроны) движутся в *противоположном* направлении.

Исследуя движение импульса избытка носителей постоянной плотности при условии, что в пределах ступенчатой или гладкой наружной поверхности избыток носителей $\delta n = \delta p = \text{const}$, объяснить на основании физических соображений, почему это поведение наблюдается. Рассмотреть одномерный случай, т. е. считать, что концентрации и поля являются функциями только одной координаты x.

*** 13.20.** В известном эксперименте Хайнса — Шокли (схема показана на рис. 13.20.1) дрейфовая подвижность неосновных носителей заряда в примесных образцах полупроводника определяется по результатам измерения времени, необходимого для того,

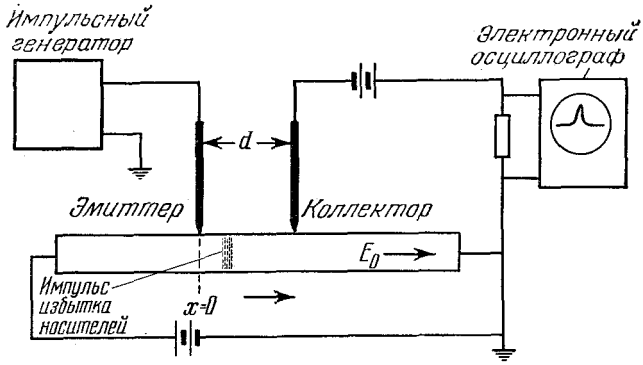


Рис. 13.20.1. Схема эксперимента Хайнса — Шокли.

чтобы избыток носителей (инжектируемых через точечный контакт эмиттера) продрейфовал к точечному контакту коллектора, расположенного на известном расстоянии, под действием постоянного поля E_0 внутри кристалла.

Можно сделать простой анализ результатов и убедиться, что дрейфовая скорость носителей равна $\mu^* E_0$, а время t_0, необходимое для того, чтобы носители преодолели расстояние d между зондами эмиттера и коллектора, будет поэтому равно $d/\mu^* E$, откуда $\mu^* = d/E_0 t_0$.

В предположении одномерной диффузии, когда инжекцию избыточных носителей в кристалле в точке $x = 0$ при $t = 0$ можно описывать δ-функцией, показать, что при рассмотрении эффектов диффузии и рекомбинации максимальный коллекторный сигнал (который пропорционален величине δp при $x = d$) имеет место при $t = t_0$. Величина t_0 находится из соотношения

$$t_0 = \frac{\sqrt{1 + 4\alpha d^2/D^*} - 1}{4\alpha},$$

где

$$\alpha = \frac{\mu^{*2} E_0^2}{4D^*} + \frac{1}{\tau} = \frac{e\mu_p E_0^2}{4kT} \frac{b(n-p)^2}{(n+p)(bn+p)} + \frac{1}{\tau}.$$

Подвижность μ^* связана с t_0 соотношением

$$\mu^* = \frac{d}{E_0 t_0}\left(\sqrt{1+x^2} - x\right);$$

здесь

$$x = \frac{2kT}{eE_0 d}\left(\frac{t_0}{t} + \frac{1}{2}\right)\frac{n+p}{n-p}.$$

13.21. На рис. 13.21.1 приведены результаты измерений дрейфовой подвижности импульса избыточных носителей заряда в германии p-типа в зависимости от температуры.

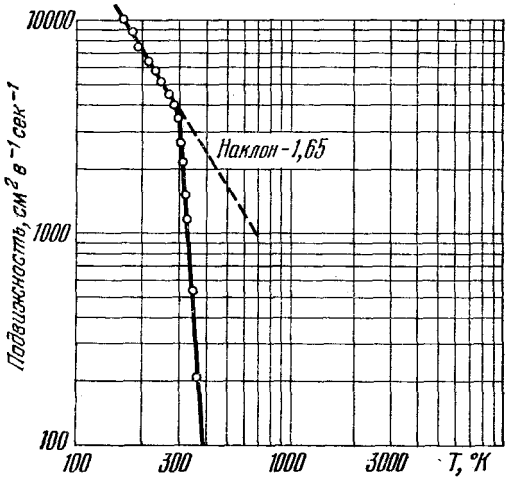


Рис. 13.21.1. Температурная зависимость дрейфовой подвижности импульса избыточных носителей заряда в Ge p-типа.

Объяснить получающуюся кривую и в особенности острый излом на ней при температуре около 300 °К и наблюдаемое затем быстрое уменьшение подвижности импульса.

***13.22.** Для полупроводника n-типа в стационарном состоянии вероятность того, что неосновной носитель при столкновении с поверхностью кристалла не испытает рекомбинации, определяется коэффициентом поверхностного отражения R_0.

Показать, что граничное условие для уравнения непрерывности у поверхности кристалла можно записать в виде

$$-D_p\left[\frac{\partial(\delta p)}{\partial x}\right]_s = [\delta p]_s \frac{\varepsilon_p}{2}\frac{1-R_0}{1+R_0},$$

где индекс s относится к значениям соответствующих величин у поверхности образца.

13.23. Из кристалла примесного германия n-типа вырезаны большие тонкие пластинки одинаковой толщины, равной $2a$. Длина

и ширина образца достаточно велики для того, чтобы пренебречь краевыми эффектами и, следовательно, гарантировать, что перенос избытка носителей внутри образца происходит в одном измерении. Поверхности обрабатываются таким образом, чтобы на обеих поверхностях образца скорость поверхностной рекомбинации s была одинаковой. Затем кристалл облучается светом, длина волны которого достаточно велика для того, чтобы проникнуть в кристалл без значительного поглощения, но тем не менее близка к краю основного поглощения (где $\hbar\omega = \Delta\mathscr{E}$) настолько, чтобы создать заметную концентрацию электронно-дырочных пар.

Найти стационарную концентрацию избыточных носителей во всех точках внутри кристалла и описать стационарный эффект фотопроводимости, возникающей в образце.

13.24. Используя условия предыдущей задачи, показать, что ответ, который получается, когда s принимает свое максимальное значение $\bar{c}_p/2$, и результат, полученный, если устремить s к бесконечности, по существу одинаковы, если диффузионная длина намного больше, чем средняя длина свободного пробега.

***13.25.** Образец примесного германия n-типа имеет те же размеры, форму и объем, как и образец, рассмотренный в задаче 13.23. Посередине между поверхностями образца содержится зерно с плоской границей, параллельной поверхностям образца. Дислокации, связанные с границей зерна, действуют как центры рекомбинации, причем выполняется граничное условие уравнения непрерывности в форме (13.22.12) со скоростью рекомбинации s_0. Скорость рекомбинации, связанная с обеими наружными поверхностями образца, равна s_1.

Найти решение уравнения непрерывности для избыточной концентрации носителей заряда $\delta p(x, t)$ при данных условиях, полагая известным начальное распределение (при $t = 0$) избыточных носителей заряда, а именно, в виде $f(x) = \delta p(x, 0)$. Найти соотношение, выражающее s_0 как функцию s_1, толщины образца a и величины $\Delta = \tau_0^{-1} - \tau^{-1}$, где τ — время жизни объемного избытка концентрации носителей заряда, а τ_0 — постоянная, характеризующая время затухания неустановившейся фотопроводимости, которая наблюдается в течение достаточно длительного промежутка времени.

14. Полупроводниковые переходы *) [28]

14.1. Выразить концентрации равновесных носителей тока n_0 и p_0 в однородном невырожденном полупроводнике через энергию уровня Ферми, отсчитывая последнюю от дна зоны проводимости или от потолка валентной зоны. Определить квазиуровни Ферми при инжекции неравновесных носителей.

---

*) A. K. Jonscher (Chelsea College, University of London).

14.2. Вывести уравнения, определяющие распределение равновесного потенциала вблизи границы однородного полупроводника с постоянной концентрацией доноров N_d, предполагая, что при данной температуре атомы примеси полностью ионизованы.

14.3. Область объемного заряда $p-n$-перехода обладает емкостью. Вывести выражение для емкости в случае скачкообразного перехода.

14.4. Объяснить смысл утверждения, что $p-n$-переход может служить устройством, задающим концентрацию неравновесных носителей на краях области, содержащей объемный заряд. Вывести зависимость избыточной концентрации носителей от приложенного напряжения.

14.5. Инжекция избыточных неосновных носителей заряда через $p-n$-переход в примесный полупроводник обычно не нарушает нейтральности материала.

Обсудить количественные стороны этого утверждения.

14.6. Если избыточные концентрации электронов и дырок ввести в определенную плоскость, например в плоскость $p-n$-перехода, то результирующий электрический ток в хорошем приближении можно считать обусловленным лишь неосновными носителями.

Объяснить, почему и при каких условиях можно пренебречь основными носителями.

14.7. Определить прямые вольт-амперные характеристики диодов с реальными $p-n$-переходами.

14.8. Обратная характеристика идеального $p-n$-перехода должна быть насыщенной. Реальные $p-n$-переходы в большей или меньшей мере отклоняются от такого идеального поведения.

Объяснить, почему это происходит.

14.9. Контактный транзистор по существу состоит из двух $p-n$-переходов, разделенных относительно узкой областью базы

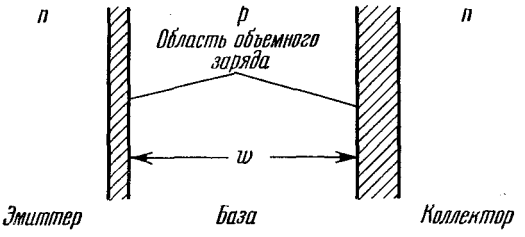


Рис. 14.9.1. Схема контактного транзистора.

для $n-p-n$-конфигурации (рис. 14.9.1). Неосновные носители заряда, введенные через имеющий положительное смещение эмиттерный переход, диффундируют через область базы и, за исключением потерь на рекомбинацию, собираются на обратно смещенном коллекторном переходе.

Обсудить основные факторы, влияющие на характеристики транзистора при постоянном токе.

***14.10.** Описать малый результирующий импульс (сигнал) и большой переходный (неустановившийся) импульс транзистора при переменном токе.

15. Оптические свойства твердых тел *)

15.1. В произвольных ортогональных осях тензоры диэлектрической проницаемости ε для нескольких кристаллов при тех длинах волн, при которых нет поглощения, имеют вид

$$\text{а)}\ \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix};\quad \text{б)}\ \begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix};\quad \text{в)}\ \begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix};\quad \text{г)}\ \begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix}. \quad (15.1.1)$$

Указать кристаллографические системы, к которым могут принадлежать эти кристаллы. Найти главные оси и соответствующие оптические оси кристаллов, описываемых тензорами (а) — (г). Для каких систем главные и оптические оси могут зависеть от длины волны?

***15.2.** Показать, что тензор электрооптического эффекта первого порядка χ_{ijk} [29] для кристалла типа сфалерита ZnS (точечная группа $\bar{4}3m$ (T_d)) имеет только одну отличную от нуля независимую компоненту χ. Пусть электрическое поле $\boldsymbol{E}$ приложено к кристаллу по одному из направлений: [100], [111] или [110]. Найти главные значения и оси тензора диэлектрической проницаемости и оптические оси после приложения поля.

Как изменится решение для структуры типа каменной соли NaCl?

15.3. Оптические постоянные непрозрачного кубического материала при заданной длине волны λ можно определить, измеряя коэффициенты отражения для угла падения φ линейно поляризованного света с длиной волны λ при плоскостях поляризации, параллельной ($R_{\parallel}$) и перпендикулярной ($R_{\perp}$) к плоскости падения.

Показать, что этот метод непригоден для φ_0, близкого к 0, 45 и 90°.

***15.4.** Дан кристалл (например, ZnSe), у которого действительный нелинейный электрооптический тензор первого порядка имеет вид такой, как в задаче 15.2.

Показать, что удвоение частоты имеет место для плоской волны, распространяющейся вдоль направлений [111] и [110], но не для [100]. Показать, что оптимальное удвоение [30] получается при $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(2\omega)$, где $\varepsilon(\omega)$ — линейная диэлектрическая проницаемость на основной частоте ω, а $\varepsilon(2\omega)$ — то же на частоте второй гармоники. Возможный способ компенсации собственной

---

*) M. Cardona (Brown University, Providence, Rhode Island).

дисперсии кристалла и выполнения условия $\varepsilon(\omega)=\varepsilon(2\omega)$ заключается в том, чтобы ввести примесные центры, для которых частота поглощения (дисперсии) лежит между ω и 2ω.

Кристалл ZnSe имеет $\varepsilon(\omega=0)=5{,}9$. Собственную дисперсию можно представить гармоническим осциллятором с энергией фотона 6,5 *эв*. Введем не вызывающие потерь примесные центры типа гармонического осциллятора с резонансной энергией $\mathscr{E}_i=1{,}5$ *эв* и силой осциллятора $f=1$ на атом (ед. СГС). Вычислить, какая концентрация таких центров необходима, чтобы создать оптимальное удвоение частоты фотонов с $\hbar\omega=1$ *эв*.

15.5. Щелочно-галоидный кристалл имеет статическую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(0)=5{,}9$. Его недисперсионная диэлектрическая проницаемость в ближней инфракрасной области $\varepsilon(\infty)=2{,}25$. Коэффициент отражения кристалла равен нулю при длине волны 30,6 *мкм*.

Вычислить частоты продольных и поперечных фононов при $\boldsymbol{k}=0$. Результаты выразить в *эв*, °К и *сек*$^{-1}$ (обычная, или угловая частота). Начертить график зависимости коэффициента отражения от длины волны. Используя таблицы [3], определить, какой это кристалл.

***15.6.** Вывести правила отбора для структур сфалерита, каменной соли и алмаза, для следующих оптических процессов, в которых участвуют фононы с $\boldsymbol{k}=0$:

однофононное поглощение, двухфононное поглощение, однофононное бриллюэновское рассеяние, однофононное комбинационное рассеяние, двухфононное комбинационное рассеяние (таблицы необходимых величин имеются в [31]).

15.7. Рассмотреть тот же кристалл, что и в задаче 15.5.

Определить, при какой длине волны поглощение фотона приводит к образованию трех фононов с нулевыми квазиимпульсами.

Рассчитать отношение интенсивностей соответствующих полос поглощения при 300 °К к интенсивностям тех же полос при 77 °К.

Определить длины волн, при которых появится двухфононное (для обоих фононов $\boldsymbol{k}=0$) комбинационное рассеяние светового луча с длиной волны 5000 Å. Рассчитать отношение интенсивностей рассеянного света при 300° К к соответствующим интенсивностям при 77° К.

15.8. Дисперсионный закон для оптических фононов кристалла, использованный в задачах 15.7 и 15.5, можно разложить в ряд по степеням $\boldsymbol{k}$ в окрестности $\boldsymbol{k}=0$.

Ограничившись в этом разложении членами второго порядка, определить форму двухфононного спектра комбинационного рассеяния, обусловленного фононами с квазиимпульсами, лежащими в окрестности $\boldsymbol{k}=0$.

15.9. Концентрация свободных электронов в полупроводнике равна N. Электроны располагаются в долине, для которой тензор эффективных масс имеет главные компоненты m_x, m_y, m_z (анизо-

тропная эффективная масса). К кристаллу прикладывается постоянное магнитное поле $\boldsymbol{B}$.

Определить вклад свободных носителей в диэлектрическую проницаемость кристалла (считать, что главные оси тензора диэлектрической проницаемости совпадают с главными осями тензора эффективных масс).

*15.10. Для слабых магнитных полей фарадеевское вращение в кубических кристаллах изотропно.

Используя значение диэлектрической проницаемости, полученное в предыдущей задаче, рассчитать вклад свободных носителей в фарадеевское вращение кубического кристалла при условии, что электроны находятся в эквивалентных параболических долинах в окрестности $\boldsymbol{k}=0$ (т. е., например, случай германия и кремния n-типа).

*15.11. Пусть в кубическом полупроводниковом кристалле (кремний) концентрация электронов в эквивалентных долинах вдоль направлений [100] равна N, а диагональные компоненты тензора эффективных масс m_x, m_y и m_z. Под действием нагрузки, приложенной к кристаллу, вырождение долин снижается и расщепление уровней энергии описывается выражением

$$\Delta\mathscr{E}_n=\mathscr{E}_1\,(\boldsymbol{n}\mathbf{e}\boldsymbol{n}-{}^1/_3\,\mathrm{Sp}\,\mathbf{e}), \qquad (15.11.1)$$

где $\boldsymbol{n}$ — единичный вектор по направлению этой долины, $\mathbf{e}$ — тензор деформации (см. [32]).

Рассчитать вклад свободных носителей в компоненты тензора упругооптических коэффициентов (тензор четвертого ранга), считая, что полупроводник полностью вырожден.

*15.12. В кристалле кремния n-типа концентрация носителей $N=10^{18}$ *см*$^{-3}$. Будем считать, что она постоянна.

Можно ли в случае одноосного сжатия этого кристалла в направлении [100] применить тензор упругооптических коэффициентов, полученный в задаче 15.11? Величина нагрузки — 10^{10} *дин·см*$^{-2}$. Определить состояние поляризации монохроматического луча ($\lambda=4$ *мкм*), падающего перпендикулярно направлению [100] и поляризованного под углом 45° к направлению [100], после прохождения им слоя этого материала толщиной 0,25 *мм*, находящегося под действием данной нагрузки. Предполагается, что полупроводник вырожден. Упругие податливости кристалла равны $s_{11}=0{,}768\cdot10^{-12}$ *дин·см*$^{-2}$, $s_{12}=-0{,}214\times\times10^{-12}$ *дин·см*$^{-2}$; $\mathscr{E}_1=9$ *эв*; $m_{\parallel}=0{,}8m$ и $m_{\perp}=0{,}2m$. Диэлектрическая проницаемость решетки $\varepsilon_L=12$.

15.13. В кристалле InSb (n-типа) концентрация электронов $N=10^{18}$ *см*$^{-3}$. Предположим, что эффективная масса электрона равна $0{,}015m$ и не зависит от величины энергии (т. е. зона проводимости имеет идеальную параболическую форму).

Определить плазменную частоту и длину волны, при которой в отражательной способности появляется соответствующий минимум.

Концентрацию электронов можно считать постоянной. Диэлектрическая проницаемость решетки $\varepsilon_L = 16$.

***15.14.** Рассмотреть полупроводник со структурой сфалерита, в котором минимум наинизшей зоны проводимости расположен в окрестности $\boldsymbol{k} = 0$ (например, InP). Используя $\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p}$-приближение гамильтониана для электронов [33] и двухзонную модель, разложить энергию электрона в зоне проводимости в ряд по степеням $|k|$ в окрестности минимума $\boldsymbol{k} = 0$ (в двухзонной модели учитывается только $\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p}$-взаимодействие между наинизшей зоной проводимости и верхней валентной зоной). Считать, что все другие состояния весьма удалены и не вносят существенного вклада в $\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p}$-взаимодействие. Состояние электрона в зоне проводимости при $\boldsymbol{k} = 0$ является состоянием s-типа (Γ_1), а состояние электрона в валентной зоне — состоянием p-типа (Γ_{15}), причем трехкратно вырожденным (пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием).

Используя полученные результаты, определить «оптическую эффективную массу» [34] электронов в этом материале, т. е. массу m^*, которая входит в выражение, определяющее вклад свободных носителей в диэлектрическую проницаемость,

$$\Delta\varepsilon = -\frac{4\pi N e^2}{\omega^2 m^*}, \tag{15.14.1}$$

и ее зависимость от концентрации носителей. Считать полупроводник полностью вырожденным. Для каких из полупроводников InSb, GaAs, InAs, GaSb, InP, AlSb, GaP допустимо пренебрежение спин-орбитальным расщеплением?

***15.15.** Рассчитать в $\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p}$-приближении вариации оптической эффективной массы свободных электронов в InSb в зависимости от концентрации электронов N. Считать, что величина спин-орбитального расщепления валентной зоны (Γ_{15}) Δ_s равна бесконечности (это предположение допустимо, так как Δ_s намного больше ширины запрещенной зоны $\mathscr{E}_g$). Рассмотреть образец InSb n-типа с $N = 10^{18}$ *см*$^{-3}$. Определить длины волн λ_p, соответствующие плазменному краю ($R = 1$ для $\lambda > \lambda_p$ и $R < 1$ для $\lambda < \lambda_p$) и соответствующие минимуму отражательной способности. Считать концентрацию электронов неизменной. Эффективная масса электронов у дна зоны $m^* = 0{,}015$. Диэлектрическая проницаемость решетки $\varepsilon_L = 16$. Ширина запрещенной зоны $\mathscr{E}_g = 0{,}24$ *эв*. Сравнить полученные результаты с результатами задачи 15.13.

***15.16.** Рассмотреть диэлектрический кристалл, имеющий слоистую тетрагональную структуру, такую, что взаимодействием между слоями можно пренебречь (двумерный кристалл). Валентная зона такого кристалла имеет нулевую ширину, т. е. $\mathscr{E}_v(k) = \text{const}$. Выражение для зоны проводимости можно записать в виде

$$\mathscr{E}_c(k) = \mathscr{E}_c(0) - A(\cos ak_x + \cos ak_y), \tag{15.16.1}$$

где a — параметр решетки, A — зависящая от структуры зоны постоянная. Считаем A положительной.

Определить особенности Ван-Хова [35] для прямых межзонных переходов между этими зонами. Определить форму мнимой части диэлектрической проницаемости ε_i около каждой из этих особенностей, предполагая, что переходы являются разрешенными. Схематически изобразить энергетический спектр.

***15.17.** Рассчитать форму ε_i вблизи особенностей Ван-Хова, полученных в задаче 15.16, в предположении, что переходы первого порядка являются запрещенными. Считать, что для запрещенных переходов матричный элемент $\boldsymbol{p}$ имеет компоненты $p_x = C\Delta k_x$ и $p_y = C\Delta k_y$ ($\Delta \boldsymbol{k}$ — квазиимпульс кристалла минус квазиимпульс особенности Ван-Хова). Схематически изобразить форму энергетического спектра ε_i для кристалла из задачи 15.16, считая все критические точечные переходы запрещенными переходами первого порядка.

***15.18.** Найти форму вещественной части диэлектрической проницаемости для прямых разрешенных переходов в окрестности двумерных критических точек (см. задачу 15.16).

Указание. Считать для всех значений энергии плотность состояний такой, как в задаче 15.16. Строго говоря, это верно лишь вблизи критических энергетических зазоров. Воспользоваться соотношениями Крамерса — Кронига [36]. Схематически изобразить спектр ε_r для кристалла, рассмотренного в задаче 15.16.

***15.19.** Определить зависимость матричного элемента $\boldsymbol{p}$ для прямых межзонных переходов в окрестности $\boldsymbol{k} = 0$ для полупроводника со структурой сфалерита, рассмотренного в задаче 15.14. Использовать двухзонную модель.

***15.20.** Полупроводник типа германия имеет у границы зоны Бриллюэна почти изотропную оптически разрешенную ширину запрещенной зоны $\mathscr{E}_g$, из-за чего у этого полупроводника имеется существенное поглощение. Диэлектрическая проницаемость в близкой инфракрасной области для этого материала равна 12, а параметр решетки $a_0 = 5{,}42$ Å.

Рассчитать приблизительную величину $\mathscr{E}_g$ в электрон-вольтах [35].

15.21. Рассмотреть критическую точку минимума M_0 для прямых межзонных переходов, предполагая, что параболическое разложение плотности состояний вблизи M_0 справедливо вплоть до значений энергии, равных бесконечности, и что матричные элементы p постоянны.

Рассчитать форму соответствующей действительной части диэлектрической проницаемости. Схематически изобразить формы ε_r для других типов критических точек Ван-Хова [37].

***15.22.** Полупроводник со структурой вюрцита (CdSe) имеет ширину запрещенной зоны (при $k = 0$), равную 1,6 *эв*. Симметрия потолка валентной зоны Γ_9 (точечная группа C_{6v}), а симметрия дна зоны проводимости Γ_7. Матричный элемент для прямых переходов между краями этих зон равен $6{,}1 \cdot 10^{-20}$ *г·см·сек*$^{-1}$, а приведенная эффективная масса составляет $0{,}08m$. Коэффициент

преломления для длин волн, близких к $\mathscr{E}_g$, равен приблизительно 3.

Определить производную отражательной способности R по энергии фотонов, близкой к $\mathscr{E}_g$, для случая нормального падения света, распространяющегося вдоль оси c, в предположении одноэлектронного перехода зона — зона.

(*Указание*. Доказать, что вблизи наименьшей $\mathscr{E}_g$ величина $dR/d\mathscr{E}$ пропорциональна $d\varepsilon_r/d\mathscr{E}$, и использовать результаты, полученные в задаче 15.21.) Схематически изобразить характер изменения этой производной при учете влияния кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой (экситонный эффект) [37].

***15.23.** Определить форму разрешенных переходов и запрещенных непрямых переходов первого порядка на экситонный уровень с квазиимпульсом K, лежащим у края зоны Бриллюэна.

15.24. Мнимая часть диэлектрической проницаемости ε, обусловленная прямыми разрешенными переходами на определенный дискретный экситонный уровень, дается формулой Лоренца (с несимметричным уширением)

$$\varepsilon_i(\mathscr{E}) \sim \frac{{}^1/_2\Gamma_{ex}+2A_i(\mathscr{E}-\mathscr{E}_{ex})}{(\mathscr{E}-\mathscr{E}_{ex})^2+({}^1/_2\Gamma_{ex})^2}. \qquad (15.24.1)$$

Рассчитать вещественную часть диэлектрической проницаемости, которая соответствует тем же оптическим процессам.

***15.25.** Определить характер симметрии экситонных уровней, образованных валентным электроном симметрии Γ_8^+ и электроном проводимости симметрии Γ_6^-, для кристалла типа германия [31]. Ограничиться S-образными огибающими функциями. Какие из этих уровней будут разрешенными для дипольных оптических переходов, а какие для квадрупольных?

15.26. В германии в валентной зоне представление Γ'_{25} и в зоне проводимости представления Γ'_2 и Γ_{15} получаются расщеплением восьмикратно вырожденных $2\pi/a[111]$ уровней модели свободных электронов.

Определить матричные элементы p между Γ'_{25}, Γ'_2 и Γ_{15} в приближении слабой связи (предполагается, что взаимодействие между электронами на $\frac{2\pi}{a}[\bar{1}11]$ уровнях свободных электронов и электронами на всех других уровнях с $\boldsymbol{k}=0$ пренебрежимо мало). Симметризованные комбинации плоских волн типа [111] предложены Мариотом [38].

16. Сверхпроводимость *) [39]

16.1. Электрический ток индуцируется так, что обтекает стенки тонкой свинцовой трубки, имеющей указанные на рис. 16.1.1 размеры и поддерживаемой при температуре 4,2° К. Измерения

*) H. J. Goldsmid (Bath University of Technology).

показали, что затухание тока за время $2{,}5 \cdot 10^4$ *сек* составило менее чем 2%.

Определить верхнее предельное значение электропроводности свинцового образца. Предположить, что магнитное поле проникает в сверхпроводник на глубину $5 \cdot 10^{-6}$ *см*. (Эта задача основана на экспериментах, проведенных Куином и Иттнером [40].)

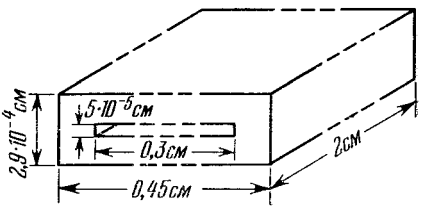


Рис. 16.1.1. Размеры образца из свинца для измерения сверхпроводимости [40].

16.2. Металлический шар, помещенный в магнитное поле, охлаждается ниже некоторой критической температуры T_c, при которой металл становится сверхпроводящим.

Изобразить схематически конфигурацию линий магнитного потока выше и ниже температуры T_c и сопоставить свойства этого металла со свойствами другого металла, для которого при $T < T_c$ сопротивление становится просто равным нулю, но который, с другой стороны, не обнаруживает свойств сверхпроводимости.

Показать, что свойства сверхпроводника согласуются со следующим предположением:

$$\boldsymbol{j} = -\frac{ne^2}{mc}\boldsymbol{A}, \tag{16.2.1}$$

где $\boldsymbol{j}$ — плотность тока; $\boldsymbol{A}$ — векторный потенциал, определяемый соотношением

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{A} = \boldsymbol{H};$$

$\boldsymbol{H}$ — магнитное поле; n — концентрация электронов в металле; e и m — соответственно заряд и масса электрона.

16.3. Критическая температура сверхпроводящего олова в нулевом магнитном поле равна 3,7 °К, а критическое поле при 0 °К равно 306 *э*.

Найти в сверхпроводящем состоянии приближенное значение максимального тока, протекающего в оловянной проволоке диаметром 0,1 *см* при 2 °К. Определить диаметр проволоки, при котором по ней может протекать ток в 100 *а* без перехода олова в нормальное состояние.

16.4. Эллипсоидальный образец сверхпроводника 1-го рода, имеющего критическое поле H_c, помещен в магнитное поле $\boldsymbol{H}$ $(0 < H < H_c)$. Ось образца ориентирована параллельно направлению поля.

Определить зависимость намагниченности образца от поля H. Показать, что при H в интервале $H_c(1-D) < H < H_c$ в образце должны существовать как нормальные, так и сверхпроводящие области (здесь D — размагничивающий фактор). Построить график зависимости намагниченности от поля H для: а) бесконечно

протяженного цилиндра с осью, параллельной H; б) сферы. Для эллипсоида вращения, ориентированного в направлении поля, величина D задается соотношением

$$D=\left(\frac{1}{e^2}-1\right)\left[\frac{1}{2e}\ln\frac{1+e}{1-e}-1\right],$$

где $e=\sqrt{1-b^2/a^2}$; a — ось эллипсоида, в направлении поля; b — ось эллипсоида, перпендикулярная направлению поля.

16.5. Для сверхпроводника 1-го рода вычислить разность свободных энергий Гиббса для случая нулевого поля и для случая однородной намагниченности во внешнем поле H. Отсюда через критическое поле H_c получить выражение для разности энтропий и удельных теплоемкостей, соответствующих нормальному и сверхпроводящему состояниям. Показать, что при критической температуре имеется скачок удельной теплоемкости, скачок же скрытой теплоты перехода отсутствует.

16.6. В табл. 16.6.1 приведены значения удельных теплоемкостей олова, соответствующие сверхпроводящему C_s и нормальному C_n состояниям (последние величины получены при внешних магнитных полях, бо́льших H_c).

Определить величину вклада электронов C_{es} в удельную теплоемкость в сверхпроводящем состоянии и построить график зависимости логарифма C_{es} от $1/T$. Какой смысл имеет построенный график?

Таблица 16.6.1

T °К	C_s, *мдж·моль⁻¹·град⁻¹*	C_n, *мдж·моль⁻¹·град⁻¹*
2,48	10,39	8,29
1,91	5,01	5,10
1,62	3,03	3,89
1,46	2,10	3,31
1,24	1,14	2,62
1,08	0,65	2,18

Таблица 16.7.1

M	$H_c(0)$, *э*	$T_{0,01}$, °К
113,6	312	3,786
118,7	304	3,712
123,8	298	3,641

16.7. В табл. 16.7.1 приведены результаты измерений зависимости критического поля H_c от температуры для обычного олова (среднее значение атомной массы $M=118{,}7$) и для двух образцов олова с другой концентрацией изотопов (здесь $T_{0,01}$ — температура, при которой отношение $H_c/H_c(0)=0{,}01$). Было найдено также, что все образцы удовлетворяют полиномиальному соотношению

$$h=1-1{,}08t^2-0{,}06t^4+0{,}35t^6-0{,}21t^8,$$

где $h=H_c/H_c(0)$, H_c — критическое поле, равное при 0 °К величине $H_c(0)$, $t=T/T_c$ (T_c — критическая температура в нулевом поле).

Найти критическую температуру T_c для каждого образца. Найти отсюда характерное свойство соотношения между T_c и M для изотопов олова и для изотопов ртути и объяснить его важность. Критические температуры для образцов ртути, содержащих различные концентрации изотопов, приводятся в табл. 16.7.2. (Эта задача основана на экспериментах Серина и др. [41, 42].)

Таблица 16.7.2

M	199,5	200,7	202,0	203,3
T_c, °K	4,185	4,173	4,159	4,146

16.8. Электрический ток проходит через контакт двух металлов: свинца и алюминия, отделенных друг от друга очень тонким изолирующим слоем. На рис. 16.8.1, *а* схематически изображена зависимость туннельного тока от приложенного напряжения при температуре 0,5 °K, причем максимуму тока соответствует напряжение $V_1 = 11{,}8 \cdot 10^{-4}$ *в*, минимуму — напряжение $V_2 = 15{,}2 \cdot 10^{-4}$ *в*.

Объяснить, почему кривая имеет такую форму, и найти величину энергетической щели для сверхпроводящих свинца и алюминия. При какой температуре можно ожидать, что максимум и минимум тока исчезают и зависимость тока от напряжения будет

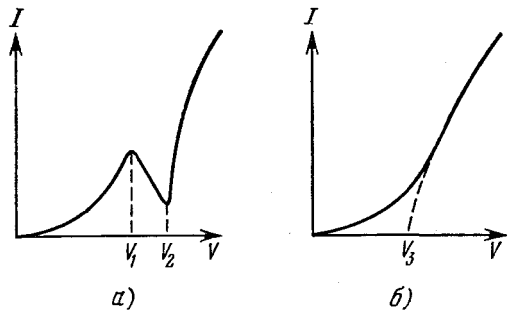


Рис. 16.8.1 Зависимость туннельного тока I от приложенного напряжения V. В случае (*а*) температура ниже, чем в случае (*б*).

характеризоваться кривой, изображенной на рис. 16.8.1, *б*? Предположить, что в температурном интервале от 0 °K до $T_c/2$ величина энергетической щели сверхпроводника изменяется незначительно.

16.9. Двойной джозефсоновский контакт имеет вид, показанный на рис. 16.9.1. Обнаружено, что когда ток I, протекающий через два сверхпроводника, достигает критической величины,

напряжение скачком уменьшается до нуля. В случае свободного от потерь тока критический ток I_c является модулированным, когда приложено магнитное поле, перпендикулярное плоскости кольца. Обнаружено также, что при увеличении поля модуляции критического тока являются периодической функцией поля.

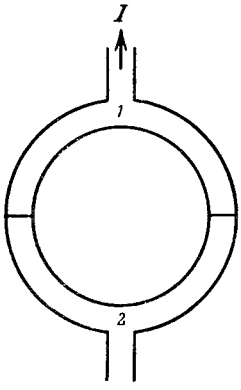


Рис. 16.9.1. Двойной джозефсоновский контакт между двумя сверхпроводниками.

Объяснить это явление и рассчитать период модуляции. Показать, каким образом это явление может быть использовано при измерении очень малых напряжений. Оценить наименьшее изменение напряжения, которое можно определить в случае, когда постоянная времени не превышает 1 *сек*.

16.10. Известно, что для массивного образца сверхпроводника 1-го рода критическое поле равно 500 *э*. Найдено, что для пленки толщиной в $5 \cdot 10^{-5}$ *см* критическое поле равно 550 *э*.

Какой будет величина критического поля для образца толщиной 10^{-6} *см*?

Предположить, что проникновение поля в сверхпроводник задается лондоновской теорией и глубина проникновения не зависит от магнитного поля; эффектами размагничивания пренебречь.

16.11. Оценить глубину проникновения для чистого олова, основываясь на нелокальной теории и используя следующие данные: критическая температура $T_c = 3{,}7$ °K; плотность равна 7,3 $г \cdot см^{-3}$; атомная масса $M = 118{,}7$; эффективная масса $m^* = 1{,}9\,m$ (где m — масса свободного электрона).

Оценить глубину проникновения для образца олова с малым содержанием индия, в котором остаточное удельное сопротивление (определяемое из измерений проводимости в нормальном состоянии) равно $4 \cdot 10^{-6}$ *ом·см*. Это остаточное удельное сопротивление в $10^3 - 10^4$ раз превосходит величину сопротивления для номинально чистого олова.

16.12. Рассмотреть устойчивость сверхпроводящей фазы сверхпроводника, помещенного в магнитное поле, по величине меньшее, чем термодинамическое критическое поле H_c; при рассмотрении использовать длину когерентности ξ и глубину проникновения λ. Используя тот факт, что параметр Ландау — Гинзбурга $\varkappa$ для случая, когда поверхностная энергия в критическом поле является положительной, должен быть меньше $1/\sqrt{2}$, показать, что предположение о связи между отношением λ/ξ и параметром $\varkappa$ является вполне приемлемым. Почему сверхпроводник целиком не переходит в нормальное состояние при внешних полях, превышающих H_c, когда поверхностная энергия отрицательна?

Найдено, что некий сверхпроводник, у которого $H_c = 165$ *э*, ведет себя, как сверхпроводник 2-го рода, когда глубина про-

никновения при введении примесей увеличивается не менее чем на 10^{-5} *см*. Определив $\varkappa$ как $\sqrt{2}e^*H_c\lambda^2/\hbar c$, рассчитать значение величины e^*, имеющей размерность заряда, и объяснить смысл полученного результата. Пусть при дальнейшем увеличении концентрации примесей глубина проникновения возрастает до $2\cdot10^{-5}$ *см*. Каким тогда должно быть магнитное поле, необходимое для подавления всех сверхпроводящих свойств?

16.13. Используя уравнение Лондонов и предполагая, что длина когерентности ξ меньше, чем глубина проникновения λ, вывести соотношения, позволяющие связать намагниченность свободного от деформаций сверхпроводника 2-го рода с величиной приложенного поля. Предположить, что в случае смешанного состояния доменная структура сверхпроводника является ламинарной. Выразить наибольшее и наименьшее значения критического поля H_{c1} и H_{c2}, определяющие границы смешанного состояния, через ξ, λ и термодинамическое критическое поле H_c.

Экспериментально установлено, что критические поля H_{c1} и H_{c2} для хорошо отожженного сплава равны соответственно 300 и 5400 *э*. Каким будет значение термодинамического критического поля для этого сплава?

16.14. Было обнаружено, что критическое значение поля H_c для некоторого сверхпроводящего сплава равно 400 *э* и что при наложении поля 500 *э* намагниченность такого сплава уменьшается до половины его отрицательного значения при H_{c1}.

Найти расстояние между центрами вихрей потока, предположив для смешанного состояния справедливость модели Абрикосова.

16.15. Зная парамагнитную восприимчивость электронов в нормальном металле, оценить максимальное значение критического поля H_{c2}, которое может быть получено для сверхпроводника при 0 °К. Предположить, что ни один сверхпроводник не обладает критической температурой, превышающей 20 °К.

16.16. Экспериментально обнаружено [43], что в случае деформированного сверхпроводника 2-го рода при полях, значительно меньших H_{c2}, плотность критического тока j_c задается соотношением

$$j_c = \frac{\alpha}{\beta + H},$$

где α и β — постоянные для образца данного материала, H — локальное поле.

Используя это соотношение, найти выражения, описывающие изменение поля H_i внутри длинной цилиндрической трубки с толщиной стенок w, для случая, когда внешнее поле H_e возрастает от нуля до некоторой величины H_m и затем вновь уменьшается до нуля. Каково наибольшее значение поля, которое может быть экранировано от внутреннего с помощью трубки из сплава Nb_3Sn (толщина стенок трубки 1 *см*) при 4,2 °К, если

$\alpha = 5 \cdot 10^9$ *э · а · см*$^{-2}$ и $\beta = 6000$ *э*? Если бы для такого поля потребовалась ловушка внутри трубки, какое внешнее поле нужно было бы приложить сначала?

16.17. В случае деформированных сверхпроводников 2-го рода в приемлемо высоких полях соотношение между плотностью критического тока и магнитным полем имеет вид

$$j_c \approx \alpha / H.$$

Было найдено, что изменение параметра α в зависимости от температуры подчиняется закону

$$(a - b\alpha)/kT = \text{const}.$$

Показать, что эти факты находятся в хорошем соответствии с моделью, согласно которой пучки магнитных потоков закрепляются на дефектах решетки.

Используя модель вязкого течения потока, найти зависимость от времени изменения магнитного поля внутри данной тонкостенной сверхпроводящей трубки, для которой выполняется приведенное выше соотношение для параметра α.

Решения

1. Кристаллография и структура кристаллов

1.1. а) Существует много доказательств этого фундаментального положения кристаллографии. Одно из самых изящных доказательств принадлежит Барлоу [44].

На рис. 1.1.1 A — выход оси симметрии n-го порядка, B — ближайший к нему выход оси симметрии того же порядка n. Так как B обладает вращательной симметрией n-го порядка, то должна существовать точка A' такая, что угол $ABA' = 2\pi/n$. Точно так же существует точка B', потому что точка A' (симметричная точке A) обладает вращательной симметрией n-го порядка. Если $n = 5$, то $2\pi/n = 72°$ и $B'A < BA$, что противоречит условию, согласно которому B — точка, ближайшая к A. Если же $n > 6$, то $2\pi/n < 60°$ и $A'A < BA$, т. е. приходим к тому же противоречию. Возможными значениями n являются только $n = 2$ (прямая линия), $n = 3$ (показано на рис. 1.1.1), $n = 4$ (квадрат), $n = 6$ (равносторонний треугольник).

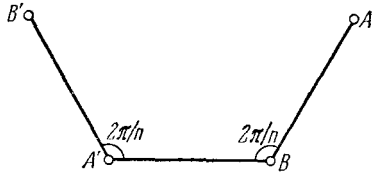


Рис. 1.1.1. К доказательству невозможности существования оси симметрии пятого порядка.

Можно также исходить из того, что существует явное тождество между допустимыми значениями n и порядками таких одинаковых правильных треугольников, которыми можно заполнить бесконечную плоскость. Действительно, внешний угол n-стороннего многоугольника равен $\pi - 2\pi/n$. Если в одной вершине встречаются q таких многоугольников, то

$$\pi - \frac{2\pi}{n} = \frac{2\pi}{q}, \quad \text{или} \quad (n-2)(q-2) = 4.$$

Следовательно, n может равняться только 3, 4, 6. Этим, очевидно, доказывается, что из выпуклых многогранников только треугольники, квадраты и шестиугольники могут заполнить плоскость без промежутков (три правильных заполнения плоскости).

б) Единичный вектор нормали к грани (hkl) есть $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{i}\cos\alpha+\boldsymbol{j}\cos\beta+\boldsymbol{k}\cos\gamma$, где $\cos\alpha$ — направляющий косинус угла с осью x и т. д. Тогда по определению индексов Миллера (рис. 1.1.2)

$$\boldsymbol{F}=\frac{dh}{a}\boldsymbol{i}+\frac{dk}{b}\boldsymbol{j}+\frac{dl}{c}\boldsymbol{k}.$$

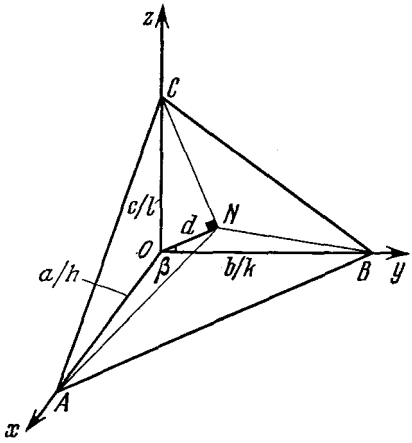


Рис. 1.1.2. К определению индексов Миллера.

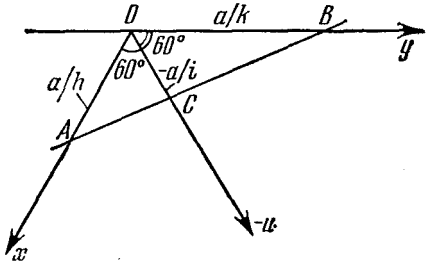


Рис. 1.1.3. К доказательству связи между индексами в четырехосной системе координат.

Направление оси зоны описывается вектором

$$\boldsymbol{Z}=ua\boldsymbol{i}+vb\boldsymbol{j}+wc\boldsymbol{k}.$$

Так как $\boldsymbol{F}$ и $\boldsymbol{Z}$ взаимно перпендикулярны, то $\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{Z}=0$. Следовательно,

$$hu+kv+lw=0.$$

в) В кубической системе единичный вектор нормали к грани равен

$$\boldsymbol{F}=\frac{dh}{a}\boldsymbol{i}+\frac{dk}{a}\boldsymbol{j}+\frac{dl}{a}\boldsymbol{k},$$

а направляющий вектор

$$\boldsymbol{Z}=ha\boldsymbol{i}+ka\boldsymbol{j}+la\boldsymbol{k};$$

$\boldsymbol{F}$ и $\boldsymbol{Z}$ параллельны.

г) $\boldsymbol{F}_1=d_1(h_1\boldsymbol{i}+k_1\boldsymbol{j}+l_1\boldsymbol{k})/a,$

$\boldsymbol{F}_2=d_2(h_2\boldsymbol{i}+k_2\boldsymbol{j}+l_2\boldsymbol{k})/a,$

$\boldsymbol{F}_1\cdot\boldsymbol{F}_2=\cos\varphi=d_1d_2(h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2)/a^2.$

Так как

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2},$$

то

$$\cos\varphi=\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}}.$$

д) Из рис. 1.1.3 видно, что площадь OAC + площадь OBC = = площадь OAB. Следовательно,

$$-\frac{1}{2}\frac{a}{h}\frac{a}{i}\sin 60^\circ-\frac{1}{2}\frac{a}{k}\frac{a}{i}\sin 60^\circ=\frac{1}{2}\frac{a}{h}\frac{a}{k}\sin 60^\circ,$$

откуда

$$h+k+i=0.$$

1.2. Согласно закону зон (закон Вейсса) $hu+kv+lw=0$. Следовательно, $(hkl)=(328)$. Угол между (001) и (hkl), равный 45°5′, можно получить, используя сферические треугольники или тот факт, что сумма квадратов направляющих косинусов в системе ортогональных осей координат равна единице. Затем, применяя то же уравнение к нормали, имеем: $a\cos[\widehat{(100)(hkl)}]/h = b\cos[\widehat{(010)(hkl)}]/k = c\cos[\widehat{(001)(hkl)}]/l$ и получаем $a=10{,}5$ Å, $c=24{,}6$ Å.

1.3. На рис. 1.3.1 $ABCD$ — базис гексагональной элементарной ячейки, $AD=AB=a$. В следующем слое сфера имеет центр

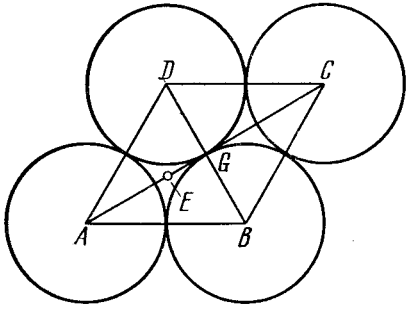


Рис. 1.3.1. Основание гексагональной элементарной ячейки.

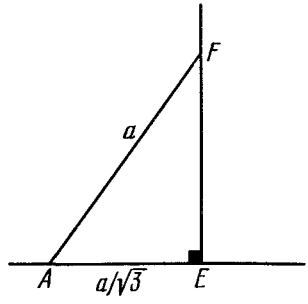


Рис. 1.3.2. К расчету отношения c/a.

в точке F, как раз над E, и касается трех сфер с центрами в точках A, B, D. Величина $AE=\frac{2}{3}$ медианы $AG=\frac{2}{3}\frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{a}{\sqrt{3}}$. Отсюда $FE\left(=\frac{c}{2}\right)=\frac{a\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$ (рис. 1.3.2), и $\frac{c}{a}=\frac{2\sqrt{6}}{3}$.

Из рис. 1.3.3 и 1.3.4 видно, что

$$\operatorname{tg}\alpha=\frac{c}{a\cos 30^\circ}=\frac{2c}{a\sqrt{3}}=\frac{4\sqrt{2}}{3}=1{,}8853,$$

откуда получаем $\alpha=62^\circ03'$.

Из рис. 1.3.3 и 1.3.5 имеем

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{2c}{a} = \frac{4\sqrt{6}}{3} = 3{,}265,$$

откуда следует, что $\beta = 72°58'$.

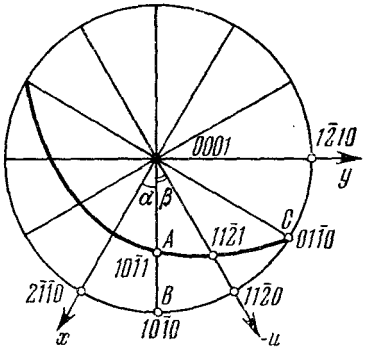


Рис. 1.3.3. Стереографическая проекция гексагонального кристалла.

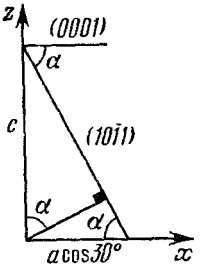


Рис. 1.3.4. К расчету угловых соотношений в гексагональной плотноупакованной ячейке.

Чтобы найти γ, надо решить сферический треугольник ABC с прямым углом при вершине B (рис. 1.3.6), используя правила Напьера, т. е.

$$\cos\gamma = \cos 60° \cdot \cos 27°57',$$

откуда следует, что $\gamma = 63°48'$.

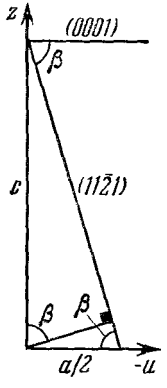


Рис. 1.3.5. К расчету угловых соотношений в гексагональной плотноупакованной ячейке.

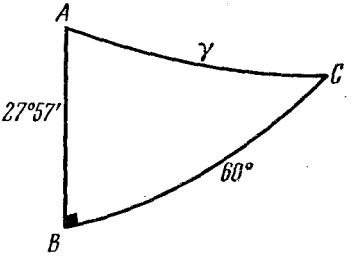


Рис. 1.3.6. К решению сферического треугольника.

Можно также использовать следующую формулу для угла φ между $(hkil)$ и $(h'k'i'l')$:

$$\cos\varphi = \frac{[hh' + kk' + (hk' + h'k)/2]\,a^{*2} + ll'c^{*2}}{\sqrt{Q(hkil)\cdot Q(h'k'i'l')}},$$

где $Q(hkil) = (h^2 + hk + k^2)\,a^{*2} + l^2c^{*2}$, $a^* = 2/a\sqrt{3}$, $c^* = 1/c$.

1.4. Теорема Эйлера весьма подробно рассмотрена в книге Бургера [45]. Из нее следует:

Сочетания	A	B	C	$\cos c$	c	Число осей каждого типа
432	90°	120°	180°	$1/\sqrt{3}$	54°44′	3, 4, 6
532	72°	120°	180°	0,7947	37°22′	6, 10, 15
643	60°	90°	120°	$\sqrt{2}+\sqrt{3}>1$	—	—

Группа 432 принадлежит к кубической системе; в ней c — угол между направлениями [100] и [111]. Группа 532 является некристаллографической, примером ее служит икосаэдр.

Сочетание 643 является недопустимым.

1.5. Обозначим плоскость зеркального отражения, параллельную полосе, через m, перпендикулярную к полосе — через M, а плоскость скользящего отражения — через g; ось симметрии второго порядка обозначим цифрой 2. Всего существует 7 групп: 1, 2, m, g, M, $2mM$ и $2gM$ (ось 2 возникает на пересечении плоскостей).

1.6. Вычисление $M=\sum_i \frac{\pm 1}{r_i}$ (+1 для положительных ионов, —1 для отрицательных) проведем сначала для квадратной группы $EFGH$ (рис. 1.6.2), причем от атомов, лежащих на ребрах, входит только по половине, а от лежащих на вершинах — по четверти. AB можно принять за единицу. Тогда

$$M_1=\frac{4/2}{1}-\frac{4/4}{\sqrt{2}}=1{,}2929.$$

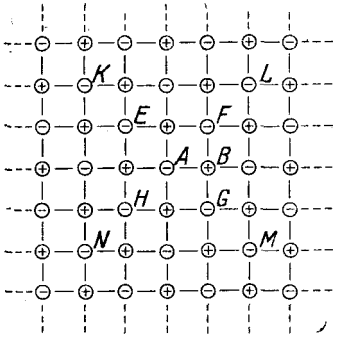


Рис. 1.6.2. Плоская ионная сетка.

Однако это приближение грубое и надо учесть следующую квадратную группу $KLMN$. Квадратная группа $EFGH$ теперь считается вся целиком,

$$M_2=\left(\frac{4}{1}-\frac{4}{\sqrt{2}}\right)+\left(\frac{8/2}{\sqrt{5}}-\frac{4/2}{2}-\frac{4/4}{\sqrt{8}}\right)=1{,}6069.$$

Аналогично

$$M_3=1{,}1716+\left(\frac{8}{\sqrt{5}}-\frac{4}{2}-\frac{4}{\sqrt{8}}\right)+\left(\frac{4/2}{3}+\frac{8/2}{\sqrt{13}}-\frac{8/2}{\sqrt{10}}-\frac{4/4}{\sqrt{18}}\right)=1{,}6105,$$

$$M_4=1{,}1716+0{,}1635+\left(\frac{4}{3}+\frac{8}{\sqrt{13}}-\frac{8}{\sqrt{10}}-\frac{4}{\sqrt{18}}\right)+$$
$$+\left(\frac{8/2}{\sqrt{17}}+\frac{8/2}{\sqrt{25}}-\frac{4/2}{4}-\frac{8/2}{\sqrt{20}}-\frac{4/4}{\sqrt{32}}\right)=1{,}6135.$$

В рационализированной системе единиц МКС

$$U(r) = -\frac{NMq^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{NK}{r^n}.$$

Величину K можно выразить из условия минимума $U(r)$ при $r = r_0$:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = +\frac{NMq^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2} - \frac{nNK}{r_0^{n+1}} = 0,$$

откуда

$$K = \frac{Mq^2 r_0^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 n}, \quad U(r_0) = -\frac{NMq^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

1.7. Пусть Z — число шаров, приходящихся на элементарную ячейку, N_i — число шаров внутри этой ячейки, N_f — число шаров на ее гранях, N_e — на ребрах, N_c — на вершинах ячейки. Тогда $Z = N_i + \frac{1}{2}N_f + \frac{1}{4}N_e + \frac{1}{8}N_c$, и доля заполненного пространства для кубической элементарной ячейки с ребром a

$$F = Z \cdot \frac{4}{3}\pi\frac{r^3}{a^3}.$$

Значит, для примитивной кубической ячейки

$$Z = 1, \quad a = 2r, \quad F = 0{,}524;$$

для объемноцентрированной кубической

$$Z = 2, \quad a\sqrt{3} = 4r, \quad F = 0{,}680;$$

для гранецентрированной кубической

$$Z = 4, \quad a\sqrt{2} = 4r, \quad F = 0{,}740;$$

для алмазной

$$Z = 8, \quad a\sqrt{3} = 8r, \quad F = 0{,}340.$$

Для решения задачи о тетраэдрическом расположении нужно найти объем, вырезанный из малого шара тетраэдром, одна из вершин которого лежит в центре этого шара. Удобнее всего это сделать, воспользовавшись сферической тригонометрией и стереографической проекцией. На рис. 1.7.1 показаны направления трех ребер тетраэдра, расположенных по [110] и проходящих через центр этой сферы. Направление [111] тоже является радиусом этой сферы и одной из осей симметрии третьего порядка для тетраэдра.

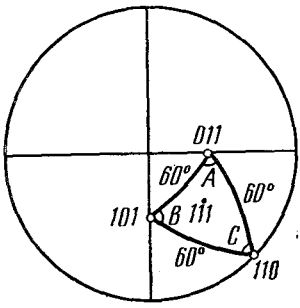


Рис. 1.7.1. Стереографическая проекция ребер и граней тетраэдра.

Угол между [101] и [011] равен 60°, углы при вершинах A, B и C равны 70°32′ каждый (как углы между гранями тетраэдра). Оставшаяся доля сферического угла равна $3 \times (70°32') - 180° = 31°36'$ и относительный объем, вырезанный из сферы, равен $31{,}6/720 = 0{,}04389$. Объем

тетраэдра с ребром a равен $a^3/6\sqrt{2}$ (см. задачу 1.3). Следовательно, относительный заполненный объем в этом случае равен

$$\frac{1}{8r^3}\cdot\frac{4}{3}\pi r^3\cdot 4\cdot 0{,}04389\cdot 6\sqrt{2}=0{,}780.$$

1.8. $P222$: все три оси симметрии второго порядка пересекаются;
$P222_1$: 2_1 пересекает и 2_x и 2_y; 2_x и 2_y между собой не пересекаются;
$P2_12_12$: винтовые оси второго порядка пересекаются между собой, ось 2 с ними не пересекается;
$P2_12_12_1$: три винтовые оси между собой не пересекаются.

1.9. На рис. 1.9.1 приведены правильная система точек (*а*) и соответствующая симметрия (*б*) для пространственной группы

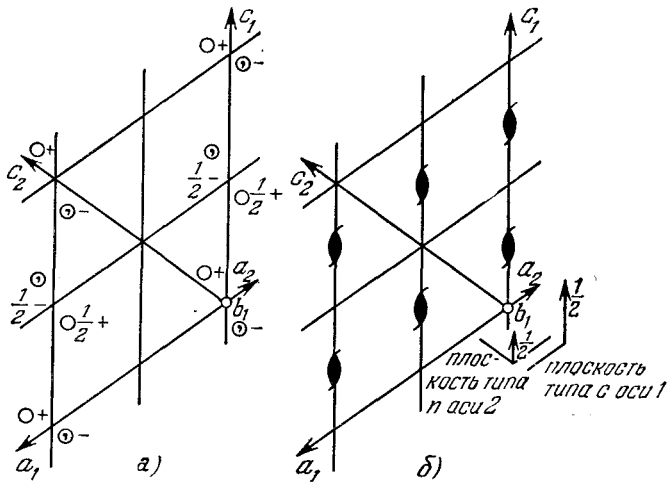


Рис. 1.9.1. Схемы расположения правильных систем точек (*а*) и элементов симметрии (*б*) для пространственной группы $P2_1/c$.

Вектор b_1 направлен от плоскости чертежа на читателя.

$P2_1/c$. Показаны старые (для $P2_1/c$) оси $a_1b_1c_1$ и новые (для $P2_1/n$) оси $a_2b_2c_2$. Видно, что

$$a_2=-a_1,\quad b_2=-b_1,\quad c_2=a_1+c_1,$$

поэтому матрица преобразования $1\to 2$ имеет вид

$$A=\begin{pmatrix}\bar{1} & 0 & 0\\ 0 & \bar{1} & 0\\ 1 & 0 & 1\end{pmatrix}.$$

Матрица, обратная A, есть матрица преобразования $2\to 1$ для осей или для индексов. В нашем случае $A^{-1}=A$. Следовательно,

$$\begin{pmatrix}h_1\\ k_1\\ l_1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\bar{1} & 0 & 0\\ 0 & \bar{1} & 0\\ 1 & 0 & 1\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}h_2\\ k_2\\ l_2\end{pmatrix},$$

отсюда $l_1 = h_2 + l_2$, т. е. если на l_1 накладываются условия четности для существования ненулевого F, они накладываются также и на $h_2 + l_2$.

1.10. При переходе к менее симметричной моноклинной сингонии угол α изменится так, что будет теперь отличаться от 90°, а это вызовет смещения некоторых из дифракционных пятен. Межплоскостные расстояния d пятен hkl задаются формулой

$$d^{-2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \alpha} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \alpha} - \frac{2kl \cos \alpha}{bc \sin^2 \alpha}.$$

Очевидно, что четвертый член в этом выражении и вызывает различия между $d(hkl)$ и $d(h\bar{k}l)$ (или $d(h\bar{k}\bar{l})$), которых нет в ромбической системе, где $\cos \alpha = 0$.

Точно так же $F(hkl)$ и $F(h\bar{k}l)$ (или $F(h\bar{k}\bar{l})$) не равны в моноклинной системе. Кроме того, $F(0k0)$ с нечетным k отсутствует в ромбической системе, но может присутствовать в моноклинной. Впрочем, все эти различия очень малы. Например, α отличается от 90° примерно на 3′.

Еще можно вычислить синтез Фурье по (001) или (010). В моноклинном случае проекции (pg) не центрированы, и непосредственное вычисление, использующее измеренные $F(hkl)$ без фазового фактора (т. е. отличающиеся плюсом или минусом), приведет к двойному отображению, где действительная структура окажется наложенной на центросимметричную отраженную. Таким образом, если структура действительно моноклинная, то все пики на диаграмме Фурье окажутся слегка раздвоенными.

На самом деле истинный переход несколько сложнее, потому что когда температура, снижаясь, проходит через 24 °С, кристаллы двойникуются (подробнее см. [46]).

1.11. Если начертить схемы эквивалентных точек, а по ним — схемы расположения элементов симметрии, то можно увидеть, что пространственная группа будет $Ibam$, ее иногда обозначают еще и как $Iccn$ [47].

Что касается систематических погасаний, то отражения обладают ненулевой интенсивностью, если выполнены следующие условия.

Для отражений типа (hkl) $h+k+l$ четное (объемноцентрированная); для $(0kl)$ k четное, скольжение b перпендикулярно к a, поэтому и l четное (из-за I), так что скольжение c перпендикулярно к a; для $(h0l)$ h четное, скольжение a перпендикулярно к b; поэтому l четное (из-за I), вследствие чего скольжение c перпендикулярно к b; для $(hk0)$ $h+k$ четное (из-за I), поэтому скольжение n перпендикулярно к c; для $(h00)$, $(0k0)$, $(00l)$ соответственно h, k или l четные.

1.12. Для (hkl) нет общих погасаний; для $(0kl)$ k четное, скольжение b перпендикулярно к a; для $(h0l)$ $h+l$ четное, скольжение n перпендикулярно к b; для $(hk0)$ нет погасаний; для $(h00)$ h четное; для $(0k0)$ k четное; для $(00l)$ l четное.

Три последних погасания однозначно получаются из первых двух, т. е. из плоскости скользящего отражения. Следовательно, пространственная группа — $Pbnm$. На рис. 1.12.1 показаны правильные системы точек (*а*) и распределение элементов симметрии (*б*). Так как в элементарной ячейке имеется только по четыре атома каждого элемента, то каждый атом должен находиться в частном (четырехкратном), а не в общем (восьмикратном) положении.

Частными положениями на плоскости симметрии являются

$$x,\ y,\ \frac{1}{4};\ x,\ y,\ \frac{3}{4};\ \frac{1}{2}+x,\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{3}{4};\ \frac{1}{2}-x,\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{4}.$$

Существуют две системы частных положений на центрах симметрии:

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

и

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

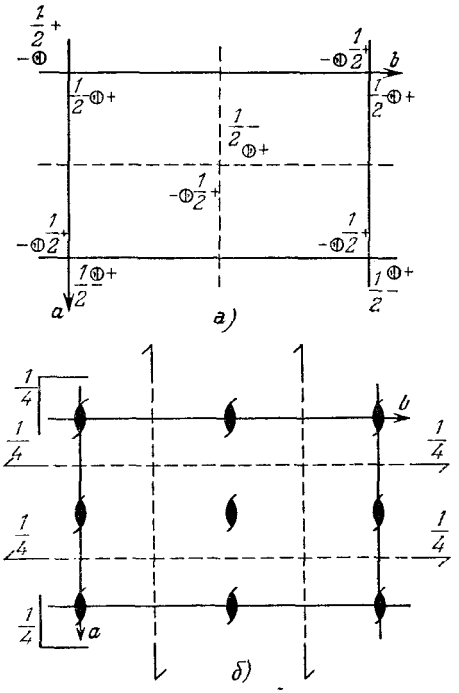


Рис. 1.12.1. Правильная система точек и элементы симметрии пространственной группы $Pbnm$

Атомы трех сортов могут занимать любую из этих систем частных положений. На единичную ячейку приходится по восемь центров симметрии.

1.13. Векторы обратной решетки $\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}, \boldsymbol{C}$ выражаются через векторы прямой решетки $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ следующими соотношениями:

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}/V,\quad \boldsymbol{B}=\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}/V,\quad \boldsymbol{C}=\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}/V,$$

где V — объем элементарной ячейки в прямом пространстве. Пусть $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ — ортогональные направления в прямом пространстве вдоль осей кубической или ромбической ячейки.

а) Примитивная ромбоэдрическая ячейка может быть описана как гранецентрированная кубическая (с длиной ребра, равной a). Векторы ребер этой ячейки:

$$\boldsymbol{a}=\frac{1}{2}a\boldsymbol{j}+\frac{1}{2}a\boldsymbol{k},\quad \boldsymbol{b}=\frac{1}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{1}{2}a\boldsymbol{k},\quad \boldsymbol{c}=\frac{1}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{1}{2}a\boldsymbol{j}.$$

Следовательно,

$$VA = \boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2}a & 0 & \frac{1}{2}a \\ \frac{1}{2}a & \frac{1}{2}a & 0 \\ \boldsymbol{i} & \boldsymbol{j} & \boldsymbol{k} \end{vmatrix} = -\frac{a^2}{4}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}),$$

где $V = \boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}) = a^3/4$. Отсюда

$$\boldsymbol{A} = (-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})/a$$

и аналогично

$$\boldsymbol{B} = (+\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})/a, \qquad \boldsymbol{C} = (+\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})/a.$$

Это векторы примитивной ромбоэдрической ячейки, выраженные через ОЦК решетку. Так как прямая решетка тоже является обратной по отношению к своей обратной решетке, значит, обратной к ОЦК решетке является ГЦК решетка.

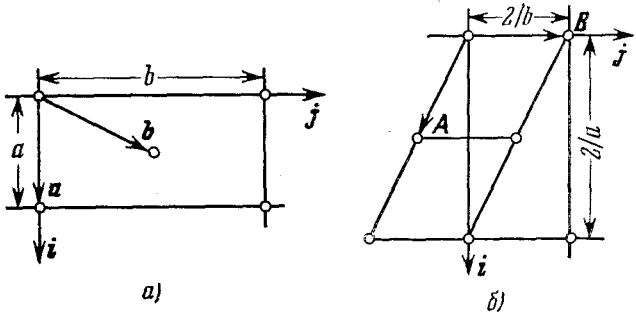


Рис. 1.13.1. Ромбическая C-ячейка.

а) Прямая, *б*) обратная.

б) Примитивная ячейка может быть совмещена с орторомбической C-ячейкой, как показано на рис. 1.13.1, *а*. Таким образом,

$$\boldsymbol{a} = a\boldsymbol{i}, \quad \boldsymbol{b} = \frac{1}{2}a\boldsymbol{i} + \frac{1}{2}b\boldsymbol{j}, \quad \boldsymbol{c} = c\boldsymbol{k}, \quad V = \frac{abc}{2},$$

$$\boldsymbol{A} = \frac{1}{a}\boldsymbol{i} - \frac{1}{b}\boldsymbol{j}, \quad \boldsymbol{B} = \frac{2}{b}\boldsymbol{j}, \quad \boldsymbol{C} = \frac{1}{c}\boldsymbol{k}.$$

Эта решетка тоже C-орторомбическая, как показано на рис. 1.13.1, *б*.

1.14. Из значений θ получим значения $\sin^2\theta$. Для данных восьми линий:

$$\sin^2\theta \sim (h^2+k^2+l^2) \sim 3,\ 4,\ 8,\ 11,\ 12,\ 16,\ 19,\ 20.$$

Следовательно, искомые индексы будут 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420. Учитывая, что $d^{-2} = (h^2+k^2+l^2)/a^2$ и $\lambda = 2d\sin\theta$,

находим $a = 6{,}30$ Å. Используя выражение $\rho = ZM/V$, где $V = a^3$, находим значение $Z = 4$.

1.15. Из значений θ получим значения $\sin^2\theta$. Материал не кубический, а гексагональный плотноупакованный. Индексы: $10\bar{1}0$, 0002, $10\bar{1}1$, $10\bar{1}2$, $11\bar{2}0$, $10\bar{1}3$. Используя выражение для $d^{-2} = [4(h^2 + hk + k^2)/3a^2] + l^2/c^2$ и формулу Вульфа — Брэгга, находим $a = 3{,}21$ Å и $c = 5{,}21$ Å. Зная, что $\rho = ZM/V$, где $V = \sqrt{3}\, a^2c/2$, $Z = 2$, находим $M = 24{,}3$ (магний).

1.16. По данным значениям расстояний x получим значения для θ, подставив $x/r = 2\theta$; затем вычислим $\sin^2\theta$ для каждого пятна. Эти значения пропорциональны 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13 $\sim$ $\sim (h^2 + k^2)$. Следовательно, индексы будут 100, 110, 200, 210, 220, 300, 310, 320; $a = 8{,}64$ Å, если мы подставим $\sin^2\theta = \lambda^2(h^2 + k^2)/4a^2 + \lambda^2 l^2/4c^2$ при $l = 0$.

Для оси c воспользуемся выражениями $h/r = \operatorname{tg}\alpha$ и $n\lambda/c = \sin\alpha$, где h — высота n-й слоевой линии. Отсюда $c = 7{,}18$ Å. Значит, будут видны только первая, вторая и третья слоевые линии на расстояниях 0,66, 1,43 и 2,53 *см* над нулевой слоевой линией.

1.17. а) Отражение (300) отсутствует потому, что пирит обладает гранецентрированной кубической структурой, для которой выполняется условие: h, k, l либо все четные, либо все нечетные. Это достигается при значениях θ, удовлетворяющих условию

$$\lambda_\alpha = 2d\sin\theta = \frac{2}{3}a\sin\theta.$$

Отражение β, получающееся при этом же θ, имеет символ (hkl). Следовательно,

$$\lambda_\beta = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}\sin\theta,$$

откуда

$$\frac{\lambda_\alpha^2}{\lambda_\beta^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{9} = 1{,}216 \quad \text{и} \quad h^2 + k^2 + l^2 = 11.$$

Символ $(hkl) = (311)$, что не является систематическим погасанием.

б) $\lambda = 2d\sin\theta$, следовательно,

$$d\lambda = d\cos\frac{L}{2r}\cdot\frac{dL}{r},$$

где $2\theta = L/r$, r — радиус камеры, L — расстояние, измеренное на пленке. Имеем

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \operatorname{ctg}\theta\cdot\frac{dL}{2r},$$

откуда $\theta = 76{,}1°$.

1.18. Необходимые операции представлены с помощью степеней их международных символов; i соответствует инверсии в центре симметрии, а 1 — оператору тождественности.

Моноклинная $2/m$

	1	m	2	i
1	1	m	2	i
m	m	1	i	2
2	2	i	1	m
i	i	2	m	1

Ромбическая $mm2$

	1	m_x	m_y	2_z
1	1	m_x	m_y	2_z
m_x	m_x	1	2_z	m_y
m_y	m_y	2_z	1	m_x
2_z	2_z	m_y	m_x	1

Ромбическая 222

	1	2_x	2_y	2_z
1	1	2_x	2_y	2_z
2_x	2_x	1	2_z	2_y
2_y	2_y	2_z	1	2_x
2_z	2_z	2_y	2_x	1

Тетрагональная 4

	1	4	2	4^{-1}
1	1	4	2	4^{-1}
4^{-1}	4^{-1}	1	4	2
2	2	4^{-1}	1	4
4	4	2	4^{-1}	1

Тетрагональная $\bar{4}$

	1	$\bar{4}$	2	$\bar{4}^{-1}$
1	1	$\bar{4}$	2	$\bar{4}^{-1}$
4^{-1}	4^{-1}	1	4	2
2	2	$\bar{4}^{-1}$	1	4
4	4	2	$\bar{4}^{-1}$	1

Здесь 4 и $\bar{4}$ — представления циклической группы четвертого порядка; $2/m$, $mm2$ и 222 являются представлениями единственной оставшейся группы четвертого порядка (vierergruppe) V или квадратичной группы Q, обозначаемой иногда еще и как D_2.

1.19. Имеем

$$F(hkl) = \sum_n f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)].$$

Для ГЦК решетки

$$F = f\{1 + \exp[\pi i(k+l)] + \exp[\pi i(h+l)] + \exp[\pi i(h+k)]\},$$

где

$$\exp(\pi i n) = \begin{cases} +1, & \text{если } n \text{ четное}, \\ -1, & \text{если } n \text{ нечетное}. \end{cases}$$

Если h, k, l разной четности, то две из сумм $k+l$, $h+l$, $h+k$ нечетные, а третья — четная. Следовательно, в этом случае $F=0$. Если h, k, l — все одинаковой четности, то $F=4f$.

Для алмаза

$$F = f\{1 + \exp[\pi i(k+l)] + \exp[\pi i(h+l)] + \exp[\pi i(h+k)]\} + \\ + f\{\exp[{}^1/_2\pi i(h+k+l)] + \exp[{}^1/_2\pi i(h+3k+3l)] + \\ + \exp[{}^1/_2\pi i(3h+k+3l)] + \exp[{}^1/_2\pi i(3h+3k+l)]\},$$

откуда

$$F = f\{1 + \exp[{}^1/_2\pi i(h+k+l)]\}\{1 + \exp[\pi i(k+l)] + \\ + \exp[\pi i(h+l)] + \exp[\pi i(h+k)]\}.$$

Если h, k, l разной четности, то выражение во вторых фигурных скобках равно нулю и $F=0$. Если h, k, l все одинаковой четности, то могут быть два случая:

а) h, k, l все нечетные, тогда суммы $h+k+l$ нечетные и $F = f(1 \pm i) \cdot 4 = 4f(1 \pm i)$, следовательно $F^2 = F \cdot F^* = 32f^2$;

б) h, k, l все четные, тогда при нечетных $(h+k+l)/2$ первая скобка равна нулю и $F=0$, а при $(h+k+l)/2$ четных $F = f \cdot 2 \cdot 4 = 8f$.

1.20. «Пентагональными» классами будут:

$$5,\ \bar{5},\ 5mm,\ \bar{5}2m \text{ и } 522$$

(не $5/m \equiv \overline{10}$ и не $5/mmm \equiv \overline{10}m$).

«Октагональными» классами будут:

$$8,\ \bar{8},\ 8/m,\ 8mm,\ \bar{8}2m,\ 822 \text{ и } 8/mmm.$$

1.21. Рассмотрим рис. 1.21.1. Здесь X — направление рентгеновского пучка, AO — ось вращения, а окружность — экваториальное сечение сферы отражения. Обычно радиус этой сферы считают единичным, здесь он равен a.

Искомый объем — это тот, который заметается площадкой $ABCDO$ за вычетом площадки $OPAQ$ при вращении вокруг AO,

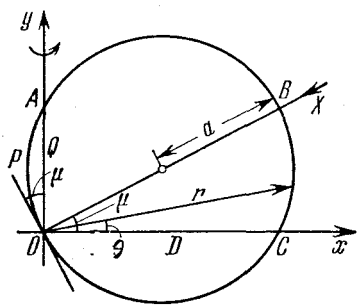


Рис. 1.21.1. Схема съемки рентгенограммы по Вейссенбергу.

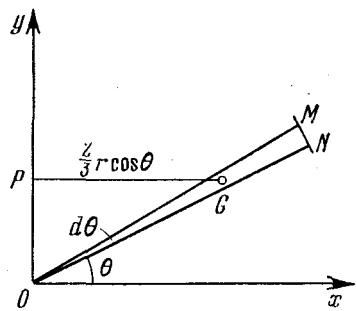


Рис. 1.21.2. Угловые соотношения на рентгенограмме Вейссенберга.

потому что плоскости дают отражения, только если соответствующие им узлы обратной решетки пересекают поверхность сферы отражения.

Удобно применить полярные координаты (r, θ). При вращении вокруг оси y элемент объема равен произведению площади OMN на $2\pi \cdot PG$, где G — центр тяжести треугольника OMN (см. рис. 1.21.2). Имеем

$$dV = \frac{1}{2} r^2\, d\theta\, 2\pi \frac{2}{3} r \cos\theta = \frac{2}{3} \pi r^3 \cos\theta\, d\theta,$$

$$r = 2a \cos(\mu - \theta).$$

Подставляя значения r, проводя необходимые преобразования и интегрируя по θ, получим

$$V=\pi a^3\left[2\theta\cos\mu+\sin(2\theta-\mu)+\frac{1}{3}\sin(2\theta-3\mu)+\frac{1}{6}\sin(4\theta-3\mu)\right].$$

Нам требуется найти объем в пределах от $\theta=0$ до $\theta={}^1/_2\pi+\mu$. Подставим эти значения θ в выражение для V и произведем вычитание. В результате получим

$$V_1=\pi a^3\left[(\pi+2\mu)\cos\mu+\frac{1}{2}\sin\mu+\frac{1}{2}\sin 3\mu\right]$$

(для проверки: при $\mu=0$ $V_1=\pi^2a^3$, при $\mu=\pi/2$ $V_1=0$).

Чтобы получить значение μ, при котором достигается максимальное значение V_1, продифференцируем и приравняем полученное выражение нулю. Получим следующее трансцендентное уравнение:

$$2{,}5\cos\mu+1{,}5\cos 3\mu-$$
$$-(\pi+2\mu)\sin\mu=0.$$

Приближенное решение этого уравнения даст значение $\mu=30°23'23''$. Объем единичной полусферы V_T равен

$$V_T=\frac{2}{3}\pi(2a)^3.$$

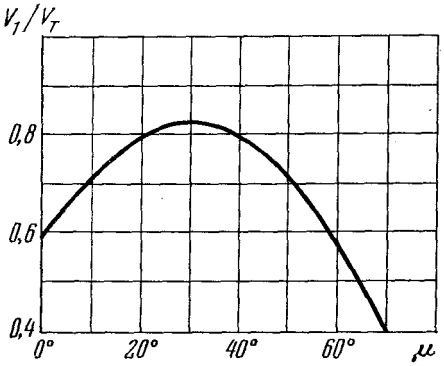


Рис. 1.21.3. Зависимость V_1/V_T от μ.

На рис. 1.21.3 показан график зависимости V_1/V_T от μ, откуда видно, что пик довольно пологий; максимальное значение V_1/V_T равно 0,820845.

1.22. Период повторяемости вдоль [001] равен c. Если высота n-й слоевой линии равна h, а радиус камеры r, то $h/r=\operatorname{tg}\alpha$ и $n\lambda=c\sin\alpha$. Отсюда $c=9{,}40$ Å. Так как $a=3{,}73$ Å, объемная диагональ тетрагональной элементарной ячейки будет 10,78 Å. По высоте слоевой линии находим, что период повторяемости вдоль [111] равен 5,38 Å. Оказывается, что эта объемная диагональ равна удвоенному периоду повторяемости, значит, решетка объемноцентрированная.

Лауэ-симметрия $4/mmm$, следовательно, возможны следующие классы симметрии: $4mm$, $\bar{4}2m$, 422 или $4/mmm$.

$$Z=\rho V/M=\rho a^2c/M,$$

где $M=(48+2\cdot 16)\cdot 1{,}66\cdot 10^{-24}$, т. е. $Z=4$.

1.23. Прежде всего по измеренным расстояниям L надо вычислить значения $\sin^2\theta$, используя соотношение $L/r=2\pi-4\theta$. Тогда $90°-\theta=3{,}183L$.

Для образца A:

L	$90° - \theta$	$\sin^2\theta$	N	hkl	$\sin^2\theta$
25,28	80,2	0,0290	2	110	0,0277
24,60	78,2	0,0418	3	111	0,0415
24,02	76,4	0,0553	4	200	0,0553
23,51	74,8	0,0688	5	210	0,0692
23,04	73,2	0,0835	6	211	0,0830
22,20	70,6	0,1102	8	220	0,1106
21,81	69,2	0,1260	9	300, 221	0,1245
21,45	68,2	0,1379	10	310	0,1383
21,10	67,0	0,1527	11	311	0,1521
20,76	66,0	0,1654	12	222	0,1660
20,43	65,0	0,1786	13	320	0,1798
20,11	64,0	0,1921	14	321	0,1936
19,48	62,0	0,2205	16	400	0,2212
19,21	61,0	0,2351	17	410, 322	0,2351

Столбец $N = h^2 + k^2 + l^2$ получен из значений $\sin^2\theta$, поскольку $N = 4a^2 \sin^2\theta/\lambda^2$. Поэтому можно считать, что решетка примитивная (не объемноцентрированная, поскольку тогда присутствовало бы $N = 28$). По наибольшему значению угла θ и $a = 6{,}576$ Å находим $\lambda = 1{,}55$ Å. В последнем столбце приведены значения $\sin^2\theta$, вычисленные для этой длины волны.

Для образца B:

L	$(90 - \theta)°$	$\sin^2\theta$	N	hkl	$\sin^2\theta$
23,94	76,2	0,0569	2	110	0,0568
22,09	70,4	0,1125	4	200	0,1135
20,80	66,2	0,1628	5,74	Примесь	—
20,62	65,9	0,1667	6	211	0,1703
19,33	61,5	0,2277	8	220	0,2270
18,16	57,9	0,2824	10	310	0,2838
17,06	54,3	0,3405	12	222	0,3406
15,99	50,9	0,3978	14	321	0,3973
14,95	47,6	0,4547	16	400	0,4541
13,93	44,4	0,5105	18	411, 330	0,5108
13,50	43,0	0,5350	18,82	Примесь	—
12,94	41,1	0,5679	20	420	0,5676
11,88	37,8	0,6244	22	322	0,6244
11,20	35,7	0,6595	23,20	Примесь	—

Решетка объемноцентрированная (не примитивная, потому что тогда присутствовало бы $N = 7$). Используя линию наибольшего угла θ, получим $a = 4{,}60$ Å.

2. Рост кристаллов

2.1. Скорость изменения концентрации растворенного вещества в зоне расплава задается выражением

$$\frac{d}{dt}(lC_L) = C_m v_m - C_f v_f, \tag{2.1.1}$$

где C_L, C_m, C_f — концентрации растворенного вещества в расплаве, в расплавляемом твердом теле и в только что закристаллизовавшемся твердом теле ($C_f = kC_L$); v_m и v_f — скорости расплавляемой и затвердевающей поверхностей раздела.

Далее

$$\frac{dl}{dt} = v_m - v_f, \tag{2.1.2}$$

и если v_m и v_f постоянны, то

$$l(t) = l(0) + (v_m - v_f)\,t.$$

Отсюда, согласно уравнению (2.1.1),

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{C_m v_m - [v_m - (1-k)\,v_f]\,C_L}{l(0) + (v_m - v_f)\,t}. \tag{2.1.3}$$

Интегрируя, получаем

$$\frac{1}{v_m - (1-k)\,v_f} \ln \frac{C_m v_m - [v_m - (1-k)\,v_f]\,C_L}{C_m v_m - [v_m - (1-k)\,v_f]\,C_0} = \int \frac{dt}{l(0) + (v_m - v_f)\,t}, \tag{2.1.4}$$

где C_0 — концентрация в расплавленной зоне при $t = 0$. Для зоны с постоянной длиной $l(t) = l(0)$ и $v_m = v_f \equiv v$, следовательно, уравнение (2.1.4) перейдет в следующее:

$$\frac{C_f}{C_0} = 1 - (1-k)\exp\left(-\frac{kx}{l}\right), \tag{2.1.5}$$

где $C_0 = C_m = \text{const}$ (исходное однородное распределение) и $x = vt$ — расстояние вдоль слитка, отложенное от того конца, с которого начался процесс.

Уравнение (2.1.5) будет справедливо до тех пор, пока поверхность расплава не достигнет конца слитка. Тогда последняя зона будет постепенно затвердевать (так называемое «нормальное затвердевание»), и распределение в этой области будет задано решением уравнения (2.1.5) при $v_m = 0$. Этим решением будет

$$\frac{C_f}{C_f(0)} = \left(\frac{L-x}{l}\right)^{k-1}, \tag{2.1.6}$$

где $C_f(0)$ — значение C_f из уравнения (2.1.5) при $x = L - l$.

Средняя степень очистки при первых n зонных проходах может быть выражена как $\bar{C}/C_0$, где

$$\bar{C}=\frac{1}{nl}\int_0^{nl} C_f(x)\,dx=C_0\left\{1-\frac{1-k}{kn}\left[1-\exp(-kn)\right]\right\}.$$

Если $n=10$, а $k=0{,}1$, то $\bar{C}/C_0=0{,}43109$.

2.2. Уравнение для эффективного коэффициента распределения $k_{\text{эфф}}$ имеет вид (см. [48])

$$k_{\text{эфф}}=\frac{k}{k+(1-k)\exp(-v\delta/D)}. \tag{2.2.1}$$

Обозначая концентрации двух растворенных в жидкости веществ как C_1 и C_2, а их коэффициенты сегрегации как k_1 и k_2, получаем, что

$$k_{\text{эфф},1}C_1=k_{\text{эфф},2}C_2. \tag{2.2.2}$$

Подставляя (2.2.2) в (2.2.1) и решая, получаем

$$v=\frac{D}{\delta}\ln\left(1+\frac{k_2C_2-k_1C_1}{k_1k_2(C_1-C_2)}\right). \tag{2.2.3}$$

Искомая концентрация в твердом состоянии равна $k_{\text{эфф},1}C_1=$ $=k_{\text{эфф},2}C_2$. Таким образом, $v=1{,}466\cdot10^{-2}$ *см/сек*, и концентрация в твердом состоянии равна $6{,}50\cdot10^{-2}$ ат.%.

2.3. Критерием существования перед поверхностью градиента диффузионного переохлаждения в процессе роста кристалла из перемешиваемого расплава служит следующее условие (см. [49]):

$$\frac{mvC_L(g)(1-k)}{D\left[k+(1-k)\exp(-v\delta/D)\right]}>G_L, \tag{2.3.1}$$

где G_L — температурный градиент в расплаве, m — наклон линии ликвидуса для системы раствор — растворенное вещество, а $C_L(g)$ — концентрация растворенного вещества в расплаве, когда затвердела часть расплава g. Остальные величины — те же, что и в предыдущих задачах.

Очевидно,

$$C_L(g)=C_L(0)(1-g)^{k_{\text{эфф}}-1}, \tag{2.3.2}$$

где $k_{\text{эфф}}$ задается формулой

$$k_{\text{эфф}}=\frac{k}{k+(1-k)\exp(-v\delta/D)} \tag{2.3.3}$$

(см. задачу 2.2). Подставляя (2.3.3) и (2.3.2) в (2.3.1), найдем, что зона диффузионного переохлаждения присутствует при

$$g>1-\left\{\frac{C_L(0)\,mv(1-k)}{G_LD\left[k+(1-k)\exp(-v\delta/D)\right]}\right\}^{\frac{1}{1-k_{\text{эфф}}}}. \tag{2.3.4}$$

Подставляя сюда заданные значения, находим, что $k_{эфф}=0{,}5$, а диффузионное переохлаждение существует, если $g>62{,}2\%$.

2.4. Уравнение Ван-Лаара [50] для линий ликвидуса и солидуса для идеальной бинарной системы:

$$x_B^L=\frac{\exp\lambda_A-1}{\exp\lambda_A-\exp(-\lambda_B)},\qquad(2.4.1)$$

$$x_B^S=\frac{\exp\lambda_A-1}{\exp(\lambda_A+\lambda_B)-1},\qquad(2.4.2)$$

где

$$\lambda_A=\frac{\Delta H_A}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_A}\right),\quad \lambda_B=\frac{\Delta H_B}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right);$$

T_A и T_B — температуры плавления составляющих A и B; ΔH_A и ΔH_B — их скрытые теплоты плавления, x_B — атомная доля элемента B. Индексы L и S относятся к жидкости и к твердой фазе.

Отсюда коэффициент сегрегации B в A при температуре T равен

$$k(T)=\frac{x_B^S}{x_B^L}=\exp(-\lambda_B),\qquad(2.4.3)$$

а положение ликвидуса при этой температуре $x_B^L(T)$ задается уравнением (2.4.1).

Температура солидуса T_S с тем же составом дается решением уравнения

$$x_B^L(T)=x_B^S(T_S)=\frac{\exp\lambda_A(T_S)-1}{\exp[\lambda_A(T_S)+\lambda_B(T_S)]-1}.\qquad(2.4.4)$$

Решение уравнения (2.4.4) для T_S можно получить графически или вычислением. Впрочем, в нашей задаче искомый температурный интервал $\Delta T=1175-T_S$ мал, и можно получить приближенное решение, разложив уравнение (2.4.4) в ряд и ограничившись членами первой степени по ΔT. Имеем

$$\exp\lambda_A(T_S)=\left(1+\frac{\Delta H_A}{RT_L^2}\Delta T\right)\exp\lambda_A(T_L)\quad \text{и т. д.},$$

где T_L — температура ликвидуса, равная 1175 °К. В результате имеем

$$\Delta T=\frac{RT_L^2(1-\exp\lambda_A)(1-\exp\lambda_B)[\exp\lambda_A-\exp(-\lambda_B)]\exp(-\lambda_A)}{\Delta H_A[(\exp\lambda_A-\exp(-\lambda_B)]+\exp\lambda_B(1-\exp\lambda_A)(\Delta H_A-\Delta H_B)},\qquad(2.4.5)$$

где λ_A и λ_B вычислены при T_L.

Из уравнения (2.4.3) коэффициент сегрегации k при температуре 1175 °К равен

$$k=\exp\left[-400\left(\frac{1}{500}-\frac{1}{1175}\right)\right]=0{,}63.$$

Состав расплава дается формулой (2.4.1)

$$x_B^L = \frac{\exp\left[1200\left(\frac{1}{1175}-\frac{1}{1200}\right)\right]-1}{\exp\left[1200\left(\frac{1}{1175}-\frac{1}{1200}\right)\right]-0{,}63} \approx 5{,}5\cdot 10^{-2} = 5{,}5 \text{ ат. \%}.$$

Из (2.4.5) получаем приближенное значение температурного интервала $\Delta T = 15\,^\circ$К.

2.5. Коэффициент действующих масс для данной реакции равен

$$K(T) = \frac{P_{HCl}^2}{P_{MeCl_2} P_{H_2}}, \tag{2.5.1}$$

где

$$RT \ln K(T) = T\Delta S - \Delta H, \tag{2.5.2}$$

T — температура реакции, а P_i — парциальные давления газовых компонент. На эту систему наложены следующие условия:

а) полное давление равно атмосферному:

$$P_{HCl} + P_{MeCl_2} + P_{H_2} = 1; \tag{2.5.3}$$

б) отношение концентрации хлора к концентрации водорода в газовой фазе сохраняется постоянным:

$$\frac{[Cl]}{[H]} = \frac{2P_{MeCl_2} + P_{HCl}}{P_{HCl} + 2P_{H_2}} = \alpha \text{ (начальное значение)}. \tag{2.5.4}$$

Совместное решение уравнений (2.5.1)—(2.5.4) дает равновесные парциальные давления газовых компонент после реакции при температуре T для заданного α. Следовательно, отношение концентрации Ме к концентрации водорода при равновесии для заданной температуры T будет

$$\frac{[Me]}{[H]} = \beta = \frac{P_{MeCl_2}}{P_{HCl} + 2P_{H_2}}. \tag{2.5.5}$$

Определяя эквивалентную величину для смеси тех же газов в начальном состоянии как

$$\frac{[Me]_0}{[H]_0} = \beta_0 = \frac{P^0_{MeCl_2}}{P^0_{HCl} + 2P^0_{H_2}} \tag{2.5.6}$$

(где индекс 0 обозначает начальное состояние до реакции), увидим, что осаждение термодинамически возможно, если

$$\beta < \beta_0, \tag{2.5.7}$$

т. е. если после реакции равновесная концентрация Ме, отнесенная к равновесной концентрации водорода, меньше, чем концентрация газа, втекающего в систему.

Необходимость характеризовать концентрации отношениями вытекает из неконсервативности системы. Общие методы решения задач такого типа описаны в [51, 52].

Из уравнений (2.5.1), (2.5.3) и (2.5.4) получаем

$$P_{H_2}=\frac{1}{2k}\left\{-(1-k\theta)\pm\sqrt{(1-k\theta)^2+k(1-k)\theta^2}\right\}, \qquad (2.5.8)$$

$$P_{HCl}=\theta-2P_{H_2}, \qquad (2.5.9)$$

$$P_{MeCl_2}=1-\theta+P_{H_2}, \qquad (2.5.10)$$

где $\theta=2/(1+\alpha)$, а $k=1-4/K(T)$. Далее $\theta=2/1{,}1=1{,}818$, а из (2.5.2) $K(1000)=1{,}0\cdot10^{-3}$; отсюда $k\approx-4\cdot10^3$.

Итак, с достаточно высокой степенью точности,

$$P_{H_2}=\frac{\theta}{2}\pm\sqrt{\frac{\theta}{4k}(\theta-2)}, \quad P_{HCl}=\mp2\sqrt{\frac{\theta}{4k}(\theta-2)}.$$

Знак перед корнем выбирается из условия положительности P_{HCl}. Тогда $P_{HCl}=9{,}09\cdot10^{-3}$, $P_{H_2}=0{,}909-4{,}5\cdot10^{-3}$ и

$$P_{MeCl_2}=0{,}091-4{,}5\cdot10^{-3}.$$

Отсюда

$$\beta=\frac{0{,}091-4{,}5\cdot10^{-3}}{2\cdot0{,}909}=0{,}0475.$$

Получается, что осаждение термодинамически возможно, если $\beta_0>4{,}75\cdot10^{-2}$, т. е. если концентрация $MeCl_2$ равна или больше 8,65 мол.% (при $\alpha=0{,}1$).

3. Химические связи и энергия решетки

3.1. В равновесном состоянии (межатомное расстояние $r=r_0$) энергия $U(r)$ минимальна. Так как

$$U(r)=-N\left(\frac{Ae^2}{r}-\frac{B}{r^n}\right), \qquad (3.1.7)$$

то

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0}=N\left(\frac{Ae^2}{r_0^2}-\frac{nB}{r_0^{n+1}}\right)=0, \qquad (3.1.8)$$

откуда

$$U(r_0)=-\frac{NAe^2}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right). \qquad (3.1.9)$$

3.2. Вычисляя

$$\frac{d^2U}{dV^2}=\frac{dU}{dr}\frac{d^2r}{dV^2}+\frac{d^2U}{dr^2}\left(\frac{dr}{dV}\right)^2,$$

заметим, что в решетке NaCl куб с ребром, равным межатомному расстоянию r, содержит «половину» молекулы. Следовательно, объем V кристалла, состоящего из N молекул, равен

$$V=2Nr^3, \qquad (3.2.3)$$

откуда

$$\left(\frac{dr}{dV}\right)^2=\frac{1}{36N^2r^4}.$$

Вспомнив, что

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0}=0,$$

получим

$$\frac{1}{\varkappa}=\frac{1}{18Nr_0}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0}, \tag{3.2.4}$$

а из уравнения (3.1.7)

$$\frac{d^2U}{dr^2}=-N\left(\frac{2Ae^2}{r^3}-\frac{n(n+1)B}{r^{n+2}}\right). \tag{3.2.5}$$

Постоянную B можно вычислить из уравнений (3.1.8) и (3.2.5), так что в конце концов для $1/\varkappa$ получим

$$\frac{1}{\varkappa}=\frac{(n-1)Ae^2}{18r_0^4}. \tag{3.2.6}$$

Подставляя сюда заданные значения $\varkappa$, A, r_0, e, находим

$$n_{\mathrm{NaCl}}=9{,}4.$$

3.3. Из уравнения (3.1.8) следует, что

$$\frac{Ae^2}{r_0^2}=\frac{nB}{r_0^{n+1}},$$

откуда

$$r_0(e)=\left(\frac{nB}{Ae^2}\right)^{1/(n-1)},$$

поэтому

$$r_0(2e)=\left(\frac{nB}{4Ae^2}\right)^{1/(n-1)}=4^{1/(1-n)}r_0(e). \tag{3.3.1}$$

Используя (3.3.1), из уравнения (3.2.6) получим

$$\varkappa(2e)=\frac{18r_0^4(2e)}{4(n-1)Ae^2}=\varkappa(e)\cdot 4^{(3+n)/(1-n)}, \tag{3.3.2}$$

а из уравнения (3.1.9)

$$U(2e)=-\frac{4NAe^2}{r_0(2e)}\left(1-\frac{1}{n}\right)=U(e)\,4^{n/(n-1)}. \tag{3.3.3}$$

3.4. Выпишем выражение для $U(r)$, соответствующее условиям задачи:

$$U(r)=-N\left[\frac{Ae^2}{r}-C\exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)\right],$$

и выражение для производной при $r=r_0$:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0}=N\left[\frac{Ae^2}{r_0^2}-\frac{1}{\rho}C\exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right)\right].$$

Следовательно,

$$U(r_0)=-\frac{NAe^2}{r_0}\left(1-\frac{\rho}{r_0}\right), \tag{3.4.1}$$

и, сравнивая с уравнением (3.1.6), получим

$$r_0 = n\rho.$$

3.5. Для линейной цепочки из равноудаленных друг от друга ионов уравнение (3.1.2) принимает вид

$$r_{ij} = \alpha_{ij} r = nr,$$

где n — целое число. Отсюда постоянная Маделунга $A = \sum_{j \neq i} \pm \alpha_{ij}^{-1}$ равна

$$A = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right) = 2 \ln 2.$$

3.6. Сумму S_n первых $n = k + l$ положительных и отрицательных членов можно записать в виде

$$S_n = \left(1 + \frac{1}{3} + \frac{1}{5} + \ldots + \frac{1}{2k-1}\right) - \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{6} + \ldots + \frac{1}{2l}\right).$$

Записывая эти ряды через h_m, получим

$$S_n = h_{2k} - \frac{1}{2} h_k - \frac{1}{2} h_l = \ln 2k - \frac{1}{2} \ln kl + r_{2k} - \frac{1}{2}(r_k + r_l).$$

При $n \to \infty$, $k \to \infty$, $l \to \infty$ получаем

$$\lim_{n \to \infty} S_n = S = \frac{1}{2} \lim \ln \frac{4k}{l} = \frac{1}{2} \ln \frac{4p}{1-p},$$

откуда

$$p = \frac{\exp(2S)}{4 + \exp(2S)}.$$

3.7. Запишем ряды для приближенных значений постоянной Маделунга A_n и A_{n+1}:

$$A_n = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots + (-1)^n \frac{1}{n-1} + (-1)^{n+1} \frac{1}{2n}\right),$$

$$A_{n+1} = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots + (-1)^{n+1} \frac{1}{n} + (-1)^{n+2} \frac{1}{2(n+1)}\right),$$

$$A_{n+1} - A_n = (-1)^{n+1}\left(\frac{1}{n(n+1)}\right). \qquad (3.7.1)$$

Обозначая

$$|A_{n+1} - A_n| = u_{n+1},$$

имеем

$$A = 1 + u_2 - u_3 + u_4 - \ldots$$

Знаки последовательных членов в этом ряду чередуются. Кроме того, при возрастании n члены этого ряда монотонно убывают и $\lim_{n \to \infty} u_n = 0$. Для любого значения n сумма A такого ряда лежит между A_n и A_{n+1}, т. е.

$$|A - A_n| < |A_{n+1} - A_n| = u_{n+1} = \frac{1}{n(1+n)} < \frac{1}{n^2}.$$

Точно так же

$$A'_n = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots + (-1)^{n+1}\frac{1}{n}\right),$$

и мы получаем

$$|A - A'_n| < |A'_{n+1} - A'_n| = \frac{1}{n}.$$

3.8. Непосредственное суммирование всех зарядов внутри данных кубов и дробных зарядов на гранях кубов дает

$$^1A = 1{,}456, \quad ^2A = 1{,}752, \quad ^3A = 1{,}747.$$

Точное значение $A = 1{,}74756$.

Все эти величины относятся к постоянной Маделунга, определенной уравнениями (3.1.2), (3.1.3) и (3.1.4) через наименьшее межатомное расстояние $r = {}^1/_2 a$, где a — ребро ячейки Эвьена (см. рис. 3.8.1). Вместо r мы можем, конечно, взять за характерный размер ячейки величину a. Тогда выражение

$$E_i = -\frac{A_a e^2}{a} + \frac{B_a}{a^n}$$

для энергии рассматриваемого иона определяет новую постоянную Маделунга A_a, связанную с A_r зависимостью

$$A_a = 2A_r.$$

3.9. Неопределенность в рядах, получающихся при суммировании по ячейкам Эвьена, заключенным в кубах возрастающего объема, служит признаком условной сходимости ряда Маделунга (см. задачу 3.6).

Чтобы показать, каким образом возникает эта неопределенность, рассмотрим куб с отрицательным ионом в центре, содержащий $(2n-1)^3$ ячеек Эвьена. Прибавляя к нему кубическую оболочку с длиной ребра $2n$ и толщиной, равной 1/2 (за единицу длины принимается ребро a ячейки Эвьена), получим куб, содержащий $(2n)^3$ ячеек Эвьена.

Внешняя поверхность этой оболочки занята отрицательными ионами, внутренняя — положительными. Если не считать ионов, лежащих на ребрах, то заряд каждого из этих ионов равен $\pm 1/2$, т. е. при больших значениях n эту оболочку можно рассматривать как однородный двойной слой зарядов, электрический момент которых на единицу площади равен $m = 1/4$ и направлен к центру оболочки.

Вклад элемента поверхности $dx\,dy$ этой однородной дипольной оболочки в потенциал в центре куба O равен

$$dP_0 = \frac{m\cos\varphi}{r^2}\,dx\,dy = \frac{mn}{(n^2+x^2+y^2)^{3/2}}\,dx\,dy, \qquad (3.9.1)$$

где r и φ определены на рис. 3.9.2. Потенциал P_0, получающийся от всей оболочки, следовательно,

$$P_0 = 6 \cdot 4mn \int_0^n \int_0^n \frac{dx\,dy}{(n^2 + x^2 + y^2)^{3/2}} = 24mn^2 \int_0^n \frac{dy}{(n^2 + y^2)(2n^2 + y^2)^{1/2}}.$$

Учитывая это выражение, а также то, что

$$\int \frac{dx}{(x^2 + c^2)(x^2 + a^2)^{1/2}} = \frac{1}{c(a^2 - c^2)^{1/2}} \operatorname{arctg} \frac{(a^2 - c^2)^{1/2} x}{c(x^2 + a^2)^{1/2}} + \text{const},$$

для $a^2 > c^2$ получим

$$P_0 = 24m \operatorname{arctg}(1/\sqrt{3}) = 4\pi m = \pi. \qquad (3.9.2)$$

Предположение об однородной дипольной оболочке допустимо только при $n \to \infty$. Только в этом предельном случае P_0 представляет собой разность между потенциалом Π_{2n} куба, содержащего $(2n)^3$ ячеек, и потенциалом Π_{2n-1} куба, содержащего $(2n-1)^3$ ячеек. Отсюда следует, что $c = P_0 = \pi$.

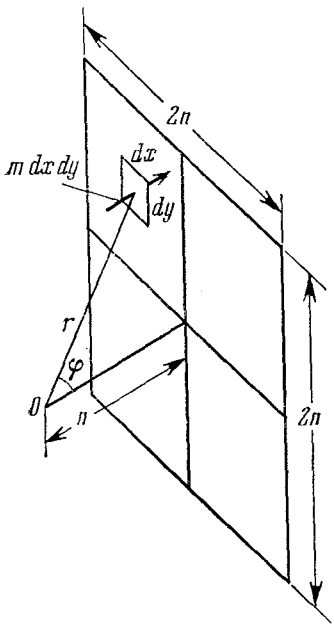


Рис. 3.9.2. К расчету ячейки Эвьена.

Кроме того, очевидно, что постоянная Маделунга A_a, определяемая через ребро ячейки a, должна являться средним из значений Π_{2n-1} и Π_{2n}, между которыми колеблется потенциал в центре куба при $n \to \infty$. Таким образом,

$$A_a = \lim_{n \to \infty} \frac{\Pi_{2n-1} + \Pi_{2n}}{2} = \lim_{n \to \infty} \Pi_{2n} - \frac{\pi}{2}.$$

Зная, что $\Pi_1 = 1{,}1546$, $\Pi_2 = 3{,}5388$, $\Pi_3 = 0{,}5074$, $\Pi_4 = 3{,}5820$, можно найти последовательные приближения ${}^{2n}A_a$ постоянной Маделунга для CsCl:

$${}^2A_a = 2{,}3467, \quad {}^4A_a = 2{,}0447.$$

Точное значение будет равно $A_a = 2{,}0354$.

3.10. На рис. 3.10.1 показан наименьший ромбододекаэдр, который можно вырезать из структуры CsCl так, чтобы в каждой его вершине находился ион. Заштрихована одна из четырех ячеек Эвьена, содержащихся в этом ромбододекаэдре, и проставлены дробные величины зарядов этих ионов.

Пользуясь этими указаниями, можно сразу найти последовательные приближения постоянной Маделунга:

$${}^1A_a = 1{,}309, \quad {}^2A_a = 2{,}173, \quad {}^3A_a = 1{,}994,$$

что отвечает суммированию по концентрическим ромбододекаэдрам, содержащим соответственно 4, 32 и 108 ячеек.

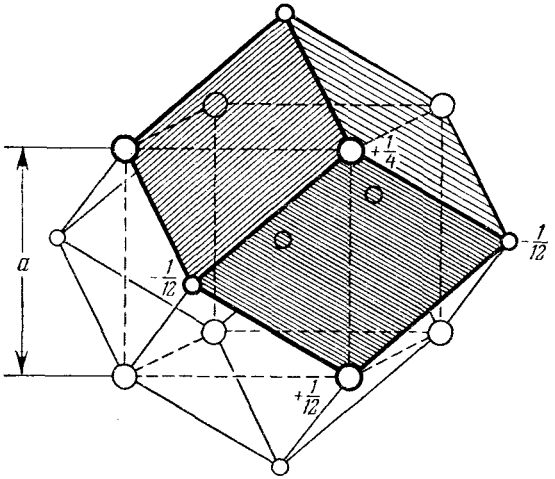


Рис. 3.10.1. Наименьший ромбододекаэдр, который можно вырезать в структуре CsCl.

3.11. В структуре CsCl величина $D = a^3$. В координатной системе, оси которой совпадают с осями куба, базисные векторы прямой решетки Бравэ $\boldsymbol{a}_i$ и обратной решетки $\boldsymbol{b}_i$ равны

$$\boldsymbol{a}_1 = a\,(1,\ 0,\ 0), \qquad \boldsymbol{b}_1 = a^{-1}\,(1,\ 0,\ 0),$$
$$\boldsymbol{a}_2 = a\,(0,\ 1,\ 0), \qquad \boldsymbol{b}_2 = a^{-1}\,(0,\ 1,\ 0),$$
$$\boldsymbol{a}_3 = a\,(0,\ 0,\ 1), \qquad \boldsymbol{b}_3 = a^{-1}\,(0,\ 0,\ 1).$$

Радиусы-векторы $\boldsymbol{r}_l$ ионов внутри единичной ячейки будут

$$\boldsymbol{r}_0 = (0,\ 0,\ 0), \qquad \boldsymbol{r}_1 = {}^1/_2 a\,(1,\ 1,\ 1).$$

Соответствующие заряды: $q_0 = -1$, $q_1 = +1$. Записав

$$\boldsymbol{k} = 2\pi\,(h\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2 + l\boldsymbol{b}_3) = 2\pi/a\,(h,\ k,\ l),$$

найдем

$$\sum_l q_l \exp(-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_l) = \begin{cases} 0 & \text{для } (h+k+l) \text{ четных,} \\ -2 & \text{для } (h+k+l) \text{ нечетных,} \end{cases}$$

т. е. $\boldsymbol{k}$ вносит некоторый вклад в A_a, только если сумма компонент $\boldsymbol{k}$ по кубическим осям будет нечетной кратной $2\pi/a$ со знаком минус. Измеряя все длины в единицах a, получим:

а) $\eta = 16/3a^2$, только 8 ближайших соседей на расстояниях $r_{ij} = {}^1/_2 a\sqrt{3}$ и 6 векторов $\boldsymbol{k} = 2\pi/a\,(\pm 1,\ 0,\ 0)$:

$$^1A_a = \frac{16}{\sqrt{3}}\left[1 - \int_0^2 \exp(-s^2)\,ds\right] - \frac{12}{\pi}\exp\left(-\frac{3\pi^2}{16}\right) + \frac{8}{\sqrt{3\pi}} = 2{,}0488.$$

б) Учтем еще 6 соседей второй координационной сферы на расстояниях $r_{ij}=a$ и 8 векторов $\boldsymbol{k}=2\pi/a\,(\pm1,\ \pm1,\ \pm1)$:

$$^2A_a=2{,}0488-6\left[1-\int\limits_0^{4/\sqrt{3}}\exp(-s^2)\,ds\right]-\frac{16}{3\pi}\exp\left(-\frac{9\pi^2}{16}\right)=2{,}0357.$$

в) Учтем еще 12 соседей третьей координационной сферы на расстояниях $r_{ij}=a\sqrt{2}$ и 24 вектора $\boldsymbol{k}=2\pi/a\,(\pm2,\ \pm1,\ 0)$:

$$^3A_a=$$
$$=2{,}0357-6\sqrt{2}\left[1-\int\limits_0^{4\sqrt{2}/\sqrt{3}}\exp(-s^2)\,ds\right]-\frac{48}{5\pi}\exp\left(-\frac{15\pi^2}{16}\right)=2{,}0354.$$

г) В координатной системе, оси которой совпадают с осями куба, базисные векторы $\boldsymbol{a}_i$ прямой решетки Бравэ и $\boldsymbol{b}_i$ обратной решетки для NaCl будут следующие:

$$\boldsymbol{a}_1={}^1/_2a\,(1,\ 0,\ 1),\qquad \boldsymbol{b}_1=a^{-1}(1,\ -1,\ 1),$$
$$\boldsymbol{a}_2={}^1/_2a\,(1,\ 1,\ 0),\qquad \boldsymbol{b}_2=a^{-1}(1,\ 1,\ -1),$$
$$\boldsymbol{a}_3={}^1/_2a\,(0,\ 1,\ 1),\qquad \boldsymbol{b}_3=a^{-1}(-1,\ 1,\ 1).$$

Для объема D единичной ячейки имеем

$$D=a^3/4,$$

а для радиусов-векторов $\boldsymbol{r}_l$ ионов внутри ячейки

$$\boldsymbol{r}_0=(0,\ 0,\ 0),\qquad \boldsymbol{r}_1={}^1/_2a\,(1,\ 1,\ 1).$$

Соответствующие заряды равны

$$q_0=-1,\qquad q_1=+1.$$

Вектор $\boldsymbol{k}=2\pi\,(h\boldsymbol{b}_1+k\boldsymbol{b}_2+l\boldsymbol{b}_3)$ может быть записан через его компоненты по осям куба

$$\boldsymbol{k}=\frac{2\pi}{a}\,(h+k-l,\ -h+k+l,\ h-k+l),$$

откуда

$$\sum_l q_l\exp(-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_l)=$$
$$=-1+\exp[-i\pi\,(h+k+l)]=\begin{cases}0 \text{ для } h+k+l \text{ четных},\\ -2 \text{ для } h+k+l \text{ нечетных}.\end{cases}$$

Так как $h+k-l$, $-h+k+l$ и $h-k+l$ нечетные, если $h+k+l$ нечетные, то приходим к выводу, что в A_a вносят вклад только те векторы $\boldsymbol{k}$, у которых компоненты по осям куба равны нечетному числу, кратному $2\pi/a$. Опять-таки, измеряя все длины в единицах a,

получим: $\eta = 16/a^2$, только 6 ближайших соседей на расстояниях $r_{ij} = {}^1/_2 a$ и 8 векторов $\boldsymbol{k} = 2\pi/a\,(\pm 1,\ \pm 1,\ \pm 1)$:

$$^1A_a = 12\left[1 - \int_0^2 \exp(-s^2)\,ds\right] - \frac{64}{3\pi}\exp\left(-\frac{3\pi^2}{16}\right) + 8\pi^{-1/2} = 3{,}5025.$$

Учитывая еще 12 соседей следующей (второй) координационной сферы при $r_{ij} = {}^1/_2 a$ и 24 вектора $\boldsymbol{k} = 2\pi/a\,(\pm 3,\ \pm 1,\ \pm 1)$, получим

$$^2A_a =$$

$$= 3{,}5025 - 12\sqrt{2}\left[1 - \int_0^{2\sqrt{2}} \exp(-s^2)\,ds\right] - \frac{192}{11\pi}\exp\left(-\frac{11\pi^2}{16}\right) = 3{,}4951.$$

3.12. На рис. 3.12.1 показаны зависимости от r_+/r_- энергий Маделунга для CsCl, NaCl и ZnS. Горизонтальные участки кривых соответствуют тем областям, где r_0 для заданной структуры определяются касанием ионов большего размера и, следовательно, зависят только от радиуса этих ионов. Верхние пределы этих горизонтальных ветвей будут следующие:

$$\text{CsCl:}\quad r_+/r_- = \sqrt{3} - 1;$$

$$\text{NaCl:}\quad r_+/r_- = \sqrt{2} - 1;$$

$$\text{ZnS:}\quad r_+/r_- = \sqrt{3/2} - 1.$$

Точки перехода, ограничивающие области устойчивости:

$$\text{CsCl} \to \text{NaCl:}\qquad r_+/r_- = 0{,}71;$$

$$\text{NaCl} \to \text{ZnS:}\qquad r_+/r_- = 0{,}32.$$

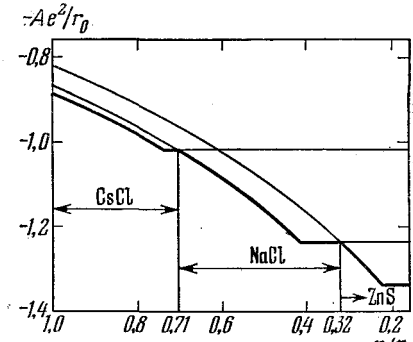


Рис. 3.12.1. Зависимость энергии Маделунга (в единицах e^2/r) от r_+/r_- для CsCl, NaCl и ZnS.

3.13. Кулоновские силы притяжения, с которыми центральный ион A действует на ионы B, вынуждают ионы B двигаться так, чтобы их центры лежали на сфере радиуса $r_A + r_B$ с центром в A. Так как каждая из этих сил уравновешивается соответствующим контактным давлением, то их можно не рассматривать. Разложив силу, действующую на ион B в поле всех остальных ионов, на тангенциальную и радиальную составляющие, увидим, что при равновесии тангенциальная составляющая обращается в нуль. Кроме того, хотя радиальная составляющая каждого отдельного иона B не должна быть равна нулю, результирующая всех радиальных составляющих должна обратиться в нуль. Заметим, наконец, что при равновесии центр тяжести ионов B совпадает с центром иона A.

а) Для того чтобы сумма радиальных составляющих сил, действующих на два иона B, была равна нулю, ионы должны рас-

полагаться с противоположных сторон от центрального иона. Следовательно, в этом случае равновесная конфигурация соответствует линейной молекуле.

б) Для того чтобы не было тангенциальных сил, действующих на B_1, центры ионов B_2 и B_3 должны лежать в плоскости, проходящей через центры A и B_1, и, кроме того, угол α_1' должен быть равен углу α_1'' (рис. 3.13.1).

Повторяя это же рассуждение применительно к ионам B_2 и B_3, найдем, что в положении равновесия центры B_1, B_2 и B_3 располагаются в вершинах равностороннего треугольника, вписанного в большой круг сферы, проведенной из точки A.

в) Тангенциальные силы, действующие на B_1 и B_2 (рис. 3.13.2), возникающие из-за взаимного отталкивания этих двух ионов, лежат в плоскости AB_1B_2 и являются зеркальными отражениями друг друга относительно плоскости, проходящей через середину

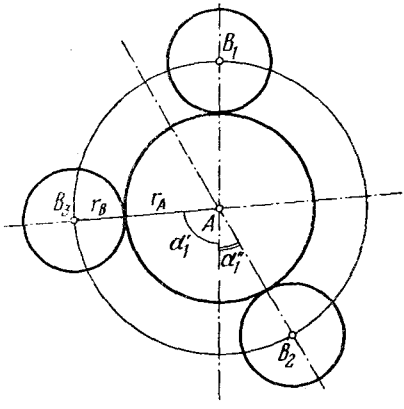


Рис. 3.13.1. Сферы действия ионов A и B.

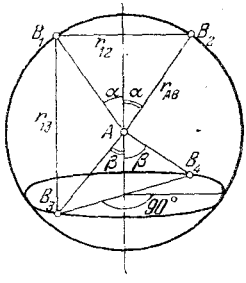


Рис. 3.13.2. К расчету сил взаимодействия в модели жестких шаров.

отрезка B_1B_2 перпендикулярно к нему. Для того чтобы эти тангенциальные силы уравновешивались силами, действующими со стороны B_3 и B_4 на B_1 и B_2, равновесные положения B_3 и B_4 должны удовлетворять одному из двух условий: 1) они должны лежать в плоскости AB_1B_2 и быть зеркальными отражениями друг друга относительно зеркальной плоскости, проходящей между B_1 и B_2, или 2) они должны лежать в зеркальной плоскости между B_1 и B_2 и быть зеркальными отражениями друг друга относительно плоскости AB_1B_2. Случай, соответствующий второму условию, показан на рис. 3.13.2.

Повторяя те же рассуждения относительно различных пар ионов B, мы получим, что при равновесии ионы B_1, B_2, B_3 и B_4 должны лежать или в вершинах квадрата, вписанного в большой круг сферы с центром в A, или в вершинах правильного тетраэдра, вписанного в эту сферу.

С другой стороны, так как центр тяжести ионов B совпадает с центром A, мы для случая, показанного на рис. 3.13.2, имеем $\alpha=\beta$. В этом случае легко минимизировать полную энергию отталкивания $\mathscr{E}$ ионов B. Приняв r_{AB} за единицу, находим:

$$r_{12}=r_{34}=2\sin\alpha,$$
$$r_{13}=r_{14}=r_{23}=r_{25}=(4-2\sin^2\alpha)^{1/2}.$$

Если каждый ион B обладает единичным зарядом, то

$$\mathscr{E}=\frac{1}{\sin\alpha}+\frac{4}{(4-2\sin^2\alpha)^{1/2}}$$

и

$$\frac{d\mathscr{E}}{d\alpha}=-\frac{\cos\alpha}{\sin^2\alpha}+\frac{8\sin\alpha\cos\alpha}{(4-2\sin^2\alpha)^{3/2}}.$$

Очевидно, $d\mathscr{E}/d\alpha=0$ при $\cos\alpha=0$ и при $\sin\alpha=\sqrt{2/3}$. В первом случае ионы лежат в вершинах квадрата, а во втором случае — в вершинах тетраэдра. Вычисляя энергии, соответствующие этим двум равновесным значениям α, можно видеть, что тетраэдрическое расположение обладает меньшей энергией и, следовательно, оказывается устойчивым.

3.14. а) В рамках нашей модели выражение для энергии молекулы состоит из двух членов, зависящих от угла между связями, а именно: от энергии V индуцированного диполя (иона A) в поле ионов B и от энергии отталкивания W между ионами B.

1) Для молекулы AB_2 имеем

$$V=-\frac{\alpha}{2}\left(\frac{2e}{r_{AB}^2}\cos\frac{\beta}{2}\right)^2, \tag{3.14.1}$$

$$W=\frac{e^2}{2r_{AB}\sin\frac{\beta}{2}}, \tag{3.14.2}$$

где e — заряд иона B. Из требования

$$\frac{d(V+W)}{d(\beta/2)}=\frac{e^2}{r_{AB}}\cos\frac{\beta}{2}\left(-\frac{1}{2\sin^2\frac{\beta}{2}}+\frac{4\alpha}{r_{AB}^3}\sin\frac{\beta}{2}\right)=0$$

получим

$$\cos\frac{\beta}{2}=0,\quad \sin^3\frac{\beta}{2}=\frac{r_{AB}^3}{8\alpha}.$$

Можно легко проверить, что линейная молекула $\left(\cos\frac{\beta}{2}=0\right)$ устойчива, только если $\alpha<r_{AB}^3/8$.

2) Для молекулы AB_3 имеем

$$V=-\frac{\alpha}{2}\left(\frac{3e}{r_{AB}^2}\cos\gamma\right)^2, \tag{3.14.3}$$

$$W=\sqrt{3}\,\frac{e^2}{r_{AB}\sin\gamma}, \tag{3.14.4}$$

где γ — угол между связью $A-B$ и осью симметрии молекулы. Из требования

$$\frac{d(V+W)}{d\gamma}=\frac{e^2}{r_{AB}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{\sin^2\gamma}+\frac{9\alpha}{r_{AB}^3}\sin\gamma\right)\cos\gamma=0$$

получим

$$\cos\gamma=0 \quad \text{или} \quad \sin^3\gamma=\frac{1}{3\sqrt{3}}\frac{r_{AB}^3}{\alpha}.$$

Подставляя $\sin\gamma=\frac{2\sqrt{3}}{3}\sin\frac{\beta}{2}$, найдем, что

$$\sin\frac{\beta}{2}=\frac{\sqrt{3}}{2}, \quad \beta=120^\circ, \quad \sin^3\frac{\beta}{2}=\frac{r_{AB}^3}{8\alpha}.$$

Опять-таки нетрудно видеть, что плоская молекула ($\beta=120^\circ$) устойчива только при $\alpha<r_{AB}^3/8$.

б) Для H_2O $\alpha_O=0{,}225\cdot10^{-24}$ *см*^{3}; для NH_3 $\alpha_N=0{,}247\cdot10^{-24}$ *см*^{3}. Эксперимент дает значения $\alpha_O=0{,}77\cdot10^{-24}$ *см*^{3}; $\alpha_N=1{,}13\cdot10^{-24}$ *см*^{3}.

3.15. Искомое уравнение будет иметь вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{a=1}^{N}\frac{\Delta_a}{M_a}-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{k=1}^{n}\Delta_k+V\right)\Psi=\mathscr{E}\Psi, \qquad (3.15.1)$$

где Δ_a и Δ_k — операторы Лапласа, действующие на ядерные $\boldsymbol{R}_a$ и электронные $\boldsymbol{r}_k$ координаты соответственно, а потенциал V задается в виде

$$V=\sum_{i<k}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_k|}-\sum_{k,\,a}\frac{Z_ae^2}{|\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{R}_a|}+\sum_{a<b}\frac{Z_aZ_be^2}{|\boldsymbol{R}_b-\boldsymbol{R}_a|}. \qquad (3.15.2)$$

3.16. Искомое уравнение имеет вид

$$\left(-\frac{1}{2}\sum_k\Delta_k+V\right)\Psi=\mathscr{E}^{\text{эл}}\Psi, \qquad (3.16.1)$$

где

$$V=\sum_{i<k}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_k|}-\sum_{k,\,a}\frac{Z_a}{|\boldsymbol{r}_k-\boldsymbol{R}_a|}+\sum_{a<b}\frac{Z_aZ_b}{|\boldsymbol{R}_b-\boldsymbol{R}_a|}. \qquad (3.16.2)$$

3.17. Уравнение Шредингера в сферических координатах имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right)+\frac{1}{R^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{1}{R^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)\right]\Psi^{\text{ядерн}}+$$
$$+\mathscr{E}^{\text{эл}}(R)\Psi^{\text{ядерн}}=\mathscr{E}\Psi^{\text{ядерн}}. \qquad (3.17.5)$$

Подставляя

$$\Psi^{\text{ядерн}}=\frac{f(R)}{R}\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$$

и разделив на $\frac{f(R)}{R}\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$, приведем уравнение (3.17.5) к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{f}\frac{d^2f}{dR^2}+\frac{1}{R^2\sin^2\vartheta}\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+\frac{1}{R^2\sin\vartheta}\frac{1}{\Theta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right)\right]+\mathscr{E}^{\text{эл}}=\mathscr{E}. \qquad (3.17.6)$$

Умножая на $R^2 \sin^2 \vartheta$, получим, что член, зависящий от φ, равен члену, не зависящему от φ, т. е. равен константе. Обозначим эту константу $-M^2$. Тогда

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -M^2\Phi. \qquad (3.17.7)$$

Нормированные решения этого уравнения хорошо известны:

$$\Phi_M(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp iM\varphi, \qquad M = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

Если учесть уравнение (3.17.7), то уравнение (3.17.6) примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{R^2}{f}\frac{d^2 f}{dR^2} - \frac{M^2}{\sin^2\vartheta} + \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{1}{\Theta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right)\right] + R^2\mathscr{E}^{\text{эл}} = R^2\mathscr{E}. \quad (3.17.8)$$

Второй и третий члены этого уравнения не зависят от R, а остальные не зависят от ϑ. Приняв, что член, содержащий ϑ и заключенный в скобках, равен $-C$, можно разделить переменные и получить отдельные уравнения для Θ и для f:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\Theta}{d\vartheta}\right) - \frac{M^2}{\sin^2\vartheta}\Theta + C\Theta = 0, \qquad (3.17.9)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \mathscr{E}^{\text{эл}} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{C}{R^2}\right) f = \mathscr{E} f. \qquad (3.17.10)$$

При $C = J(J+1)$, $J = 0, 1, 2, \ldots$ уравнение для Θ имеет известное (нормированное) решение

$$\Theta(\vartheta) = \left[\frac{(2J+1)}{2}\frac{(J-M)!}{(J+M)!}\right]^{1/2} P_J^{|M|}(\cos\vartheta), \qquad (3.17.11)$$

где $P_J^{|M|}$ — присоединенная функция Лежандра степени J и порядка $|M| \leqslant J$. Величина J определяет значение момента количества движения молекулы как $\hbar\sqrt{J(J+1)}$.

Подставим $\mathscr{E}^{\text{эл}}$ и C из уравнений (3.17.3) и (3.17.11) в уравнение для f. Тогда вместо (3.17.10) получим

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2}k(R-R_0)^2 + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2}\right] f = \mathscr{E} f. \quad (3.17.12)$$

Член $\hbar^2 J(J+1)/2\mu R^2$ представляет собой вращательную энергию молекулы и при малых J может быть заменен своим значением при $R = R_0$. Заменив $R - R_0$ на ρ, получим

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{2}k\rho^2\right) f = \left(\mathscr{E} - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_0}\right) f. \qquad (3.17.13)$$

Это уравнение гармонического осциллятора. Его собственные значения

$$\mathscr{E} - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R_0} = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right),$$

где ω — угловая частота соответствующего классического гармонического осциллятора $\omega = \sqrt{k/\mu}$ и $n = 0, 1, 2, \ldots$

Нормированные функции $f(\rho)$ будут иметь вид

$$f_n(\rho)=\sqrt{2^n n!}\left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} H_n\left(\rho\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\right)\exp\left(-\frac{\mu\omega\rho^2}{2\hbar}\right), \quad (3.17.14)$$

где функции H_n — полиномы Эрмита.

3.18. Уравнение Шредингера (3.18.1) в системе координат ζ, η, φ:

$$-\frac{2}{R^2(\zeta^2-\eta^2)}\left\{\frac{\partial}{\partial\zeta}\left[(\zeta^2-1)\frac{\partial}{\partial\zeta}\right]+\frac{\partial}{\partial\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right]+\right.$$
$$\left.+\left(\frac{1}{\zeta^2-1}+\frac{1}{1-\eta^2}\right)\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\Psi(\zeta,\eta,\varphi)-\frac{4\zeta}{R(\zeta^2-\eta^2)}\Psi(\zeta,\eta,\varphi)=$$
$$=\left(\mathscr{E}-\frac{1}{R}\right)\Psi(\zeta,\eta,\varphi). \quad (3.18.4)$$

Пользуясь уравнением (3.18.3), получим

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-m^2\Phi, \quad (3.18.5)$$

$$\begin{aligned}&\frac{d}{d\zeta}\left[(\zeta^2-1)\frac{dX}{d\zeta}\right]+\left(2R\zeta+\lambda\zeta^2-\frac{m^2}{\zeta^2-1}+A\right)X=0,\\&\frac{d}{d\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{dY}{d\eta}\right]+\left(-\lambda\eta^2-\frac{m^2}{1-\eta^2}-A\right)Y=0,\end{aligned} \quad (3.18.6)$$

где $\lambda=\frac{R^2}{2}\left(E-\frac{1}{R}\right)$, A — постоянная, возникающая при разделении.

3.19. Как было показано в задаче 3.18, электронные волновые функции для H_2^+ имеют вид

$$U(\zeta,\eta,\varphi)=X(\zeta)\,Y(\eta)\,\Phi(\varphi), \quad (3.19.3)$$

где ζ, η, φ — сфероидальные координаты, определяемые уравнениями (3.18.2). При R, стремящемся к нулю, эти координаты переходят в сферические координаты r, θ, φ «единого атома», согласно соотношениям

$$\zeta=\frac{r_a+r_b}{R}\to\frac{2r}{R},$$
$$\eta=\frac{r_a-r_b}{R}\to\cos\theta, \quad \varphi\to\varphi \quad (3.19.4)$$

(рис. 3.19.1). Так как квантовые числа n_ζ, n_η, n_φ узловых поверхностей $X(\zeta)=0$, $Y(\eta)=0$ и $\Phi(\varphi)=0$ остаются неизменными при $R\to 0$, то, следовательно,

$$n_\zeta=n_r, \quad n_\eta=n_\theta, \quad n_\varphi=n_\varphi. \quad (3.19.5)$$

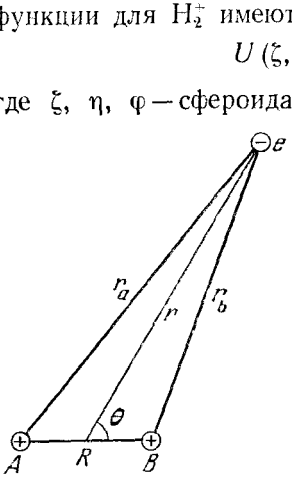


Рис. 3.19.1. К уравнениям (3.19.3) и (3.19.4).

Соотношения (3.19.2) могут быть использованы для получения первых двух столбцов табл. 3.19.1, в которой устанавливается связь между молекулярными состояниями и состояниями «единого атома». В этой таблице используются обычные обозначения

молекулярных состояний. Символами ns, np, nd обозначены атомные состояния, которым соответствуют молекулярные состояния. Индексы σ, π, δ указывают состояния с $|m|=1$, 2, 3 соответственно, а индексы g и u указывают на четность или нечетность соответствующей волновой функции при инверсии координат относительно центра симметрии молекулы.

Таблица 3.19.1

«Единый атом»				Молекула				Разделенные атомы			
	n	l	$\lvert m\rvert$		n_ζ	n_η	n_φ	n_λ	n_μ	n_φ	
$1s$	1	0	0	$1s\sigma_g$	0	0	0	0	0	0	$1s$
$2s$	2	0	0	$2s\sigma_g$	1	0	0	1	0	0	$2s$
$2p_0$	2	1	0	$2p\sigma_u$	0	1	0	0	0	0	$1s$
$2p_{\pm1}$	2	1	1	$2p\pi_u$	0	0	1	0	0	1	$2p_{\pm1}$
$3s$	3	0	0	$3s\sigma_g$	2	0	0	2	0	0	$3s$
$3p_0$	3	1	0	$3p\sigma_u$	1	1	0	1	0	0	$2s$
$3p_{\pm1}$	3	1	1	$3p\pi_u$	1	0	1	1	0	1	$3p_{\pm1}$
$3d_0$	3	2	0	$3d\sigma_g$	0	2	0	0	1	0	$2p_0$
$3d_{\pm1}$	3	2	1	$3d\pi_g$	0	1	1	0	0	1	$2p_{\pm1}$
$3d_{\pm2}$	3	2	2	$3d\delta_g$	0	0	2	0	0	2	$3d_{\pm2}$
$4s$	4	0	0	$4s\sigma_g$	3	0	0	3	0	0	$4s$
$4p_0$	4	1	0	$4p\sigma_u$	2	1	0	2	0	0	$3s$
$4p_{\pm1}$	4	1	1	$4p\pi_u$	2	0	1	2	0	1	$4p_{\pm1}$
$4d_0$	4	2	0	$4d\sigma_g$	1	2	0	1	1	0	$3p_0$
$4d_{\pm1}$	4	2	1	$4d\pi_g$	1	1	1	1	0	1	$3p_{\pm1}$
$4d_{\pm2}$	4	2	2	$4d\delta_g$	1	0	2	1	0	2	$4d_{\pm2}$
$4f_0$	4	3	0	$4f\sigma_u$	0	3	0	0	1	0	$2p_0$

Соотношение между молекулярными состояниями и состояниями разделенных атомов более сложное. При удалении одного из протонов, например B, в бесконечность, т. е. при $R\to\infty$, волновые функции $U(\zeta, \eta, \varphi)$ переходят не в водородные функции $\Psi(r, \theta, \varphi)$ в сферических координатах, а в водородные волновые функции

$$W(\lambda, \mu, \varphi)=L(\lambda)\,M(\mu)\,\Phi(\varphi) \qquad (3.19.6)$$

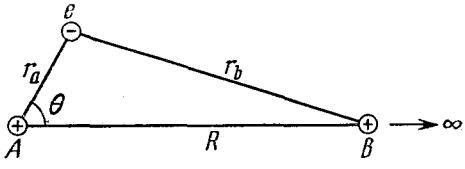


Рис. 3.19.2. К уравнению (3.19.7)

в параболических координатах λ, μ, φ с центром в A. Из рис. 3.19.2 видно, что при $R\to\infty$

$$\zeta=\frac{r_a+r_b}{R}\to 1+\frac{r_a(1-\cos\theta)}{R}=1+\frac{\lambda}{R},$$
$$\eta=\frac{r_a-r_b}{R}\to -1+\frac{r_a(1+\cos\theta)}{R}=-1+\frac{\mu}{R}, \qquad (3.19.7)$$
$$\varphi\to\varphi.$$

Если n_λ, n_μ и n_φ — квантовые числа узловых поверхностей $L(\lambda) = 0$, $M(\mu) = 0$, $\Phi(\varphi) = 0$ соответственно, то получим, кроме того (см. уравнение (3.19.2)),

$$n = n_\lambda + n_\mu + n_\varphi + 1, \tag{3.19.8}$$

где n — главное квантовое число, соответствующее состоянию $W(\lambda, \mu, \varphi)$.

Чтобы установить связь между n_λ, n_μ, n_φ, с одной стороны, и n_ζ, n_η, n_φ, с другой, надо только рассмотреть положение узловых поверхностей по отношению к плоскости, проходящей через середину оси молекулы. Все узловые поверхности, лежащие целиком на той же стороне, что и протон B, и принадлежащие к семейству поверхностей $Y(\eta) = 0$, стремятся к бесконечности при $B \to \infty$. Более того, если n_η нечетно, то плоскость, проходящая через середину оси, сама и есть узловая поверхность $Y(\eta) = 0$ и тоже уходит в бесконечность. Отсюда имеем

$$n_\eta = \begin{cases} 2n_\mu, & \text{если } n_\eta \text{ четно,} \\ 2n_\mu + 1, & \text{если } n_\eta \text{ нечетно.} \end{cases} \tag{3.19.9}$$

Все остальные узловые поверхности при $R \to \infty$ отстоят от A на конечное расстояние, т. е.

$$n_\lambda = n_\zeta, \qquad n_\mu = n_\varphi = |m|. \tag{3.19.10}$$

Из уравнений (3.19.8), (3.19.9) и (3.19.10) получается третий столбец табл. 3.19.1, задающий связь между молекулярными состояниями и состояниями разделенных атомов.

3.20. Чтобы найти значение нормирующей константы A, нужно вычислить интеграл

$$\int \Phi^* \Phi \, d\tau \qquad \left(d\tau = \prod_{i=1}^{n} d\tau_i \right),$$

причем интегрирование включает суммирование по двум возможным состояниям спина каждого электрона.

Пусть P и P' — два оператора, меняющие порядок электронов среди n функций φ_i, и пусть p и p' — четности соответствующих перестановок. Используя эти символы, получим

$$\int \Phi^* \Phi \, d\tau = \int \sum_P \sum_{P'} (-1)^{p+p'} P\left[\varphi_1^*(\tau_1) \ldots \varphi_n^*(\tau_n)\right] \times \\ \times P'\left[\varphi_1(\tau_1) \ldots \varphi_n(\tau_n)\right] d\tau. \tag{3.20.7}$$

Поскольку функции φ_i предполагаются ортонормированными, т. е.

$$\int \varphi_i^* \varphi_j \, d\tau_i \, d\tau_j = \delta_{ij},$$

то уравнение (3.20.7) легко сводится к виду

$$\int \Phi^* \Phi \, d\tau =$$
$$= \sum_P \int P \left[\varphi_1^* (\tau_1) \varphi_1 (\tau_1) \varphi_2^* (\tau_2) \varphi_2 (\tau_2) \ldots \varphi_n^* (\tau_n) \varphi_n (\tau_n)\right] d\tau = n!,$$

откуда

$$A = \frac{1}{\sqrt{n!}}.$$

3.21. Из двух координатных функций a и b и двух спиновых функций α и β можно образовать определители:

$$\Psi^{\alpha\alpha} = \begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & a(2)\alpha(2) \\ b(1)\alpha(1) & b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = [a(1)b(2) - b(1)a(2)]\alpha(1)\alpha(2),$$

$$\Psi^{\beta\beta} = \begin{vmatrix} a(1)\beta(1) & a(2)\beta(2) \\ b(1)\beta(1) & b(2)\beta(2) \end{vmatrix} = [a(1)b(2) - b(1)a(2)]\beta(1)\beta(2),$$

$$\Psi^{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & a(2)\alpha(2) \\ b(1)\beta(1) & b(2)\beta(2) \end{vmatrix} = a(1)b(2)\alpha(1)\beta(2) - b(1)a(2)\alpha(1)\beta(2),$$

$$\Psi^{\beta\alpha} = \begin{vmatrix} a(1)\beta(1) & a(2)\beta(2) \\ b(1)\alpha(1) & b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = a(1)b(2)\beta(1)\alpha(2) - b(1)a(2)\alpha(1)\beta(2).$$

Две из этих функций, $\Psi^{\alpha\alpha}$ и $\Psi^{\beta\beta}$, уже имеют вид (3.21.3). Что же касается $\Psi^{\alpha\beta}$ и $\Psi^{\beta\alpha}$, то для получения их в нужном виде придется образовывать линейные комбинации. Легко найти, что

$$\Psi^{\alpha\beta} + \Psi^{\beta\alpha} = [a(1)b(2) - b(1)a(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)],$$
$$\Psi^{\alpha\beta} - \Psi^{\beta\alpha} = [a(1)b(2) + b(1)a(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Чтобы показать, что спиновые функции

$$\chi^{\alpha\alpha} = \alpha(1)\alpha(2), \qquad \chi^{\beta\beta} = \beta(1)\beta(2),$$
$$\chi^{\alpha\beta+\beta\alpha} = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2), \quad \chi^{\alpha\beta-\beta\alpha} = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$$

являются собственными функциями $|\mathbf{S}|^2$, нужно просто подействовать на них оператором $|\mathbf{S}|^2$.

Воспользовавшись соотношениями (3.21.5) и (3.21.6), получим

$$|\mathbf{S}|^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = (s_{x_1} + s_{x_2})^2 + (s_{y_1} + s_{y_2})^2 + (s_{z_1} + s_{z_2})^2,$$

откуда непосредственно следует, что

$$|\mathbf{S}|^2 \chi^{\alpha\alpha} = 2\chi^{\alpha\alpha}, \qquad |\mathbf{S}|^2 \chi^{\beta\beta} = 2\chi^{\beta\beta},$$
$$|\mathbf{S}|^2 \chi^{\alpha\beta+\beta\alpha} = 2\chi^{\alpha\beta+\beta\alpha}, \quad |\mathbf{S}|^2 \chi^{\alpha\beta-\beta\alpha} = 0.$$

Более того, легко проверить, что

$$S_z\chi^{\alpha\alpha} = \chi^{\alpha\alpha}, \quad S_z\chi^{\beta\beta} = -\chi^{\beta\beta}, \quad S_z\chi^{\alpha\beta+\beta\alpha} = 0, \quad S_z\chi^{\alpha\beta-\beta\alpha} = 0.$$

3.22. Комбинируя координатную волновую функцию $a+b$ с двумя спиновыми функциями α и β, получим

$$\varphi = \begin{vmatrix} [a(1)+b(1)]\alpha(1) & [a(2)+b(2)]\alpha(2) \\ [a(1)+b(1)]\beta(1) & [a(2)+b(2)]\beta(2) \end{vmatrix} =$$
$$= [a(1)b(2) + b(1)a(2) + a(1)a(2) + b(1)b(2)] \times$$
$$\times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

За исключением членов $a(1)a(2)$ и $b(1)b(2)$, эта функция совпадает с функцией Гайтлера — Лондона (включающей спины) исходного состояния H_2 (см. задачу 3.21). Два дополнительных члена соответствуют одновременному присутствию обоих электронов или в окрестности протона A или в окрестности протона B. Поэтому они часто называются *ионными* членами. Из-за того, что энергия ионизации атома водорода велика по сравнению с энергией электронного сродства, ионные члены существенны только при малых межъядерных расстояниях, когда каждый электрон сильно взаимодействует с обоими протонами.

3.23. Гибридные волновые функции можно записать в виде:

$$h_1 = as + b_x p_x + b_y p_y + b_z p_z,$$

где a, b_x, b_y, b_z — безразмерные параметры. Так как s-функция сферически симметричная, направленность h_1 возникает из-за p-функций, которые из-за их неизменности при преобразовании координат ведут себя как векторы, направленные по x, y и z. Поэтому коэффициенты p-функций пропорциональны направляющим косинусам l_1, m_1, n_1, т. е.

$$h_1 = as + b\,(l_1 p_x + m_1 p_y + n_1 p_z).$$

Эквивалентная гибридная волновая функция вдоль второго направления l_2, m_2, n_2 будет

$$h_2 = as + b\,(l_2 p_x + m_2 p_y + n_2 p_z).$$

Так как атомные функции ортогональны и нормированы, а $l_1^2 + m_1^2 + n_1^2 = 1$, то, нормируя h_1, получим

$$a^2 + b^2 = 1. \tag{3.23.1}$$

Кроме того, поскольку h_1 и h_2 ортогональны, то

$$\begin{aligned} &a^2 + b^2\,(l_1 l_2 + m_1 m_2 + n_1 n_2) = 0, \\ &a^2 + b^2 \cos\vartheta = 0, \end{aligned} \tag{3.23.2}$$

где ϑ — угол между направлениями h_1 и h_2. Из уравнений (3.23.1) и (3.23.2) получим

$$\frac{a^2}{b^2} = -\cos\vartheta, \qquad a^2 = \frac{\cos\vartheta}{\cos\vartheta - 1}. \tag{3.23.3}$$

Отношение a^2/b^2 может быть только положительным, и следовательно, a/b может быть действительным, только если

$$^1/_2\pi \leqslant \vartheta \leqslant {}^3/_2\pi.$$

Из соотношения (3.23.3) видно, что отношение a/b, которое характеризует относительные вклады s- и p-состояний в гибридную волновую функцию, максимально при $\vartheta = \pi$.

3.24. Для решения этой задачи необходимо найти характеры матриц перехода, переводящих друг в друга гибридизированные

волновые функции (орбитали) при преобразовании симметрии частных точечных групп, например группы симметрии тетраэдра, октаэдра или тригональной призмы.

Можно или найти матрицы перехода и вычислить суммы их элементов (это и есть характеры), или применить следующее правило: характер $\chi(R)$ для частного преобразования R, примененного к гибридным волновым функциям, равен числу гибридных функций, не изменяющихся при преобразовании. Найдя характеры представления гибридных функций, можно затем выразить это представление через неприводимые представления частных групп.

а) В точечную группу $T_d(\bar{4}3m)$ тетраэдра входят следующие элементы симметрии: E — тождественное преобразование, C_3 — поворот вокруг осей третьего порядка, C_2 — поворот вокруг осей второго порядка, σ_d — отображение относительно плоскостей, содержащих оси второго порядка, S_4 — поворот на угол $\pi/2$ вокруг оси второго порядка с последующим отражением в плоскости, нормальной к этой оси.

Для тождественного преобразования E характер $\chi(E)=4$. Оси C_3 лежат вдоль тетраэдрических направлений, и, следовательно, $\chi(C_3)=1$. Оси C_2 нормальны к граням куба, содержащего этот тетраэдр, и поэтому $\chi(C_2)=0$.

Точно так же находятся $\chi(\sigma_d)$ и $\chi(S_4)$, и искомым представлением будет

$T_d(\bar{4}3m)$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\text{тетр}}$	4	1	0	0	2

Представление $\Gamma_{\text{тетр}}$ можно записать как $\Gamma_{\text{тетр}}=\sum_i a_i\Gamma^{(i)}$, где $\Gamma^{(i)}$ — i-е неприводимое представление. Воспользовавшись соотношением

$$a_i=\frac{1}{h}\sum_R \chi^{(i)}(R)\,\chi^{\text{тетр}}(R),$$

где $\chi^{(i)}(R)$ — характеры i-го неприводимого представления, h — полное число операций в группе и суммирование производится по всем операциям R, из таблицы характеров получим

$$\Gamma_{\text{тетр}}=A_1+T_2.$$

Из таблицы характеров видно, что s-функции преобразуются как A_1, между тем как p_x, p_y, p_z и d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} преобразуются как T_2. Следовательно, чтобы построить гибридные волновые функции σ тетраэдрической симметрии, нужно воспользоваться либо функциями s и p_x, p_y, p_z, либо функциями s и d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}.

б) Аналогично можно показать, что представление $\Gamma_{\text{окт}}$ для гибридных волновых функций σ с октаэдрической симметрией будет

$O_h(m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{\text{окт}}$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

Представление $\Gamma_{окт}$ можно привести следующим образом:

$$\Gamma_{окт} = A_{1g} + E_g + T_{1u},$$

и поэтому искомые функции

$$s,\ p_x,\ p_y,\ p_z,\ d_{z^2},\ d_{x^2-y^2}.$$

в) Для симметрии тригональной призмы

$D_{3h}(\bar{6}m2)$	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{триг}$	6	0	0	0	0	2

$$\Gamma_{триг} = A_1' + E' + A_2'' + E''.$$

Искомые функции будут

$$s,\ p_x,\ p_y,\ p_z,\ d_{xz},\ d_{yz}.$$

3.25. Общий вид волновых функций

$$f_i = a_i s + b_i p_x + c_i p_y + d_i p_z,$$

где a_i, b_i, c_i, d_i — постоянные, которые надо определить. Пусть f_1 совпадает с осью z, а f_2 лежит в плоскости $z = 0$ (рис. 3.25.1). s-функции сферически симметричны, и поскольку гибридные волновые функции все эквивалентны, следовательно, все a_i равны между собой. Тогда

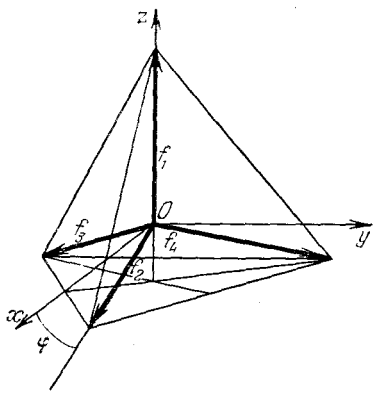


Рис. 3.25.1. Выбор координатной системы для описания орбиталей.

$$\begin{aligned} f_1 &= as + d_1 p_z, \\ f_2 &= as + b_2 p_x + d_2 p_z, \\ f_3 &= as + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z, \\ f_4 &= as + b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z. \end{aligned} \qquad (3.25.1)$$

Рассмотрим преобразования функций f_i, получаемые применением операций симметрии тетраэдра. Обозначив через $[_iC_3]$ операцию C_3 (поворот на $2\pi/3$) относительно оси волновой функции f_i, найдем из рис. 3.25.1

$$[_1C_3]\, f_2 = f_3,$$

т. е.

$$[_1C_3]\,(as + b_2 p_x + d_2 p_z) = as + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z. \qquad (3.25.2)$$

Так как поворот функции на угол ϑ вокруг некоторой оси соответствует повороту системы координат на угол $-\vartheta$ относительно той же оси, то уравнение (3.25.2) переходит в такое:

$$b_2 p_x \cos\left(-\frac{2\pi}{3}\right) - b_2 p_y \sin\left(-\frac{2\pi}{3}\right) + d_2 p_z = b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z,$$

и получаем

$$b_3 = -\frac{1}{2} b_2, \quad c_3 = -\frac{\sqrt{3}}{2} b_2, \quad d_3 = d_2. \tag{3.25.3}$$

Аналогично $[{}_1C_3^e] f_2 = f_4$,

$$b_2 p_x \cos\left(-\frac{4\pi}{3}\right) - b_2 p_y \sin\left(-\frac{4\pi}{3}\right) = b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z,$$

откуда

$$b_4 = -\frac{1}{2} b_2, \quad c_4 = \frac{\sqrt{3}}{2} b_2, \quad d_4 = d_2. \tag{3.25.4}$$

Рассмотрим далее

$$[{}_2C_3] f_1 = f_3.$$

Операция $[{}_2C_3]$ может быть выполнена следующим образом: система координат поворачивается на угол φ вокруг оси y так, что новая ось x лежит вдоль f_2. Тогда функция f_1 переходит в f_1' в новых координатах x', y', z'. Затем f_1' поворачивается на $2\pi/3$ вокруг оси x', и получается новая функция g', которая, если записывать ее в старых координатах, дает функцию g_1, тождественно равную f_3. Учитывая, что p_x, p_y, p_z преобразуются как x, y, z, получим

$$f_1(x, y, z) = f_1'(x', y', z'),$$

$$as + d_1 p_z = as + d_1 \cos\varphi\, p_z' - d_1 \sin\varphi\, p_x',$$

$$[{}_{x'}C_3] f_1' = as + d_1 \cos\varphi \left[\sin\left(-\frac{2\pi}{3}\right) p_y' + \cos\left(-\frac{2\pi}{3}\right) p_z'\right] - \\ - d_1 \sin\varphi\, p_x' = g_1'(x', y', z').$$

Возвращаясь к исходной системе координат, получим

$$g_1(x, y, z) = \\ = as - \frac{3}{2} d_1 \sin\varphi \cos\varphi\, p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} d_1 \cos\varphi\, p_y + d_1\left(1 - \frac{3}{2}\cos^2\varphi\right) p_z.$$

По определению

$$\sin\varphi = \frac{1}{3}, \quad \cos\varphi = \frac{2\sqrt{2}}{3},$$

так что

$$g_1(x, y, z) = as - \frac{\sqrt{2}}{3} d_1 p_x - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} d_1 p_y - \frac{1}{3} d_1 p_z. \tag{3.25.5}$$

Но так как $g_1 = f_3$, то подстановка (3.25.3) в (3.25.1) приводит к следующему выражению:

$$g_1 = as - \frac{1}{2} b_2 p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} b_2 p_y + d_2 p_z. \tag{3.25.6}$$

Сравнение (3.25.5) и (3.25.6) дает

$$b_2 = \frac{2\sqrt{2}}{3} d_1, \quad d_2 = -\frac{1}{3} d_1. \tag{3.25.7}$$

Из условий нормировки f_1 имеем

$$a_1^2 + d_1^2 = 1. \tag{3.25.8а}$$

Из условий ортогональности f_1 и f_2

$$a_1^2 + d_1 d_2 = 0. \tag{3.25.8б}$$

Из соотношений (3.25.7) — (3.25.8б) следует, что

$$a_1 = \frac{1}{2}, \quad d_1 = \frac{\sqrt{3}}{2},$$

а остальные константы определяются из (3.25.3), (3.25.4) и (3.25.7), так что в конечном счете получаем

$$\begin{aligned}
f_1 &= \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{3}}{2} p_z, \\
f_2 &= \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_x - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_z, \\
f_3 &= \frac{1}{2} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_z, \\
f_4 &= \frac{1}{2} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_z.
\end{aligned} \tag{3.25.9}$$

3.26. Полная группа вращений в трехмерном пространстве имеет конечное число неприводимых представлений. Сферические гармоники, используемые для построения волновых функций для состояний с заданным орбитальным моментом количества движения, являются удобными базисными функциями этих представлений, т. е. $2L+1$ функций Y_{LM} образуют базис $\Gamma^{(L)}$ представления полной группы вращений. Это представление обычно обозначается D_L.

Волновая функция состояния с орбитальным моментом количества движения L есть

$$F_L = \sum_{M=-L}^{+L} a_M Y_{LM},$$

откуда, согласно уравнению (3.26.1), следует:

$$R_a F_L = \sum_{M=-L}^{+L} \exp(-iM\alpha) \cdot a_M Y_{LM}.$$

Значит, матрица представления D_L, описывающая поворот на угол α вокруг оси z, будет диагональной, и ее характер $\chi^{(L)}(\alpha)$ задается выражением

$$\chi^{(L)}(\alpha) = \sum_{M=-L}^{+L} \exp(-iM\alpha) = \exp(-iL\alpha) \sum_{k=0}^{2L} (\exp i\alpha)^k =$$

$$= \exp(-iL\alpha) \frac{\exp[i(2L+1)\alpha] - 1}{\exp\left(\frac{1}{2} i\alpha\right) - 1} = \frac{\sin\left[\left(L + \frac{1}{2}\right)\alpha\right]}{\sin\left(\frac{1}{2}\alpha\right)}. \tag{3.26.2}$$

Используя результат (3.26.2), можно найти характеры представлений D_L для преобразований, входящих в группу октаэдра O_h:

$$\chi(C_2)=\chi(\pi)=(-1)^L,$$

$$\chi(C_3)=\chi\left(\frac{2}{3}\pi\right)=\begin{cases}1, & L=0,\ 3,\ \ldots,\\ 0, & L=1,\ 4,\ \ldots,\\ -1, & L=2,\ 5,\ \ldots,\end{cases}$$

$$\chi(C_4)=\chi\left(\frac{1}{2}\pi\right)=\begin{cases}1, & L=0,\ 1,\ 4,\ 5,\ \ldots,\\ -1, & L=2,\ 3,\ 6,\ 7,\ \ldots\end{cases} \qquad (3.26.3)$$

Группа октаэдра O_h содержит оператор инверсии, и поэтому волновые функции иона в октаэдрическом окружении будут четными или нечетными. Но так как сферические гармоники тоже четные или нечетные, то при переходе от изолированного иона в свободном пространстве к иону в октаэдрическом окружении это свойство (четности) сохраняется, вырождение снимается, но при этом из каждого четного (нечетного) членов образуется соответствующее число четных (нечетных) членов.

Следовательно, чтобы найти расщепление, обусловленное кристаллическим полем, нет необходимости рассматривать операции, включающие инверсию, так как они не дают дополнительного расщепления, и можно иметь дело с группой O (432) вместо O_h ($m3m$).

Таблица характеров для группы O (432)

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	—1	—1
E	2	—1	2	0	0
T_1	3	0	—1	—1	1
T_2	3	0	—1	1	—1

Таблица характеров для группы вращений, входящих в группу O (432)

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$
D_0	1	1	1	1	1
D_1	3	0	—1	—1	1
D_2	5	—1	1	1	—1
D_3	7	1	—1	—1	—1
D_4	9	0	1	1	1

Из таблиц следует, что:

$D_0=A_1$, не может расщепляться, одномерный случай;

$D_1=T_1$, расщепление отсутствует;

$D_2=E+T_2$, основной пятикратно вырожденный уровень расщепляется на двукратно и трехкратно вырожденные уровни;

$D_3=A_2+T_1+T_2$, основной семикратно вырожденный уровень расщепляется на три: невырожденный и два трехкратно вырожденных уровня;

$D_4=A_1+E+T+T_2$, основной девятикратно вырожденный уровень расщепляется на четыре уровня: один невырожденный, один двукратно вырожденный и два трехкратно вырожденных уровня.

Под влиянием этого возмущения симметрия снижается до D_3.

Таблица характеров для представлений группы D_3

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	—1
E	2	—1	0

Таблица характеров для представлений группы O в D_3

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	—1
E	2	—1	0
T_1	3	0	—1
T_2	3	0	1

Уровни, соответствующие A_1, A_2 и E, остаются неизменными, T_1 расщепляется на $E+A_2$, а T_2 — на $E+A_1$ (см. схему расщепления уровней, показанную на рис. 3.26.1).

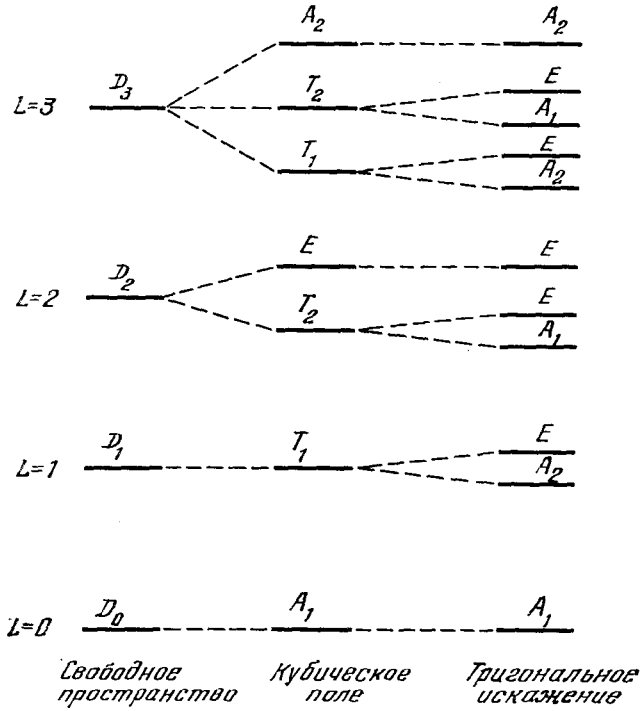


Рис. 3.26.1. Трехмерная группа вращения.

3.27. В отсутствие возмущающего потенциала кристаллического поля все плоские волны с одинаковыми значениями $|\boldsymbol{K}+\boldsymbol{k}|$ описывают вырожденные состояния. Для $\boldsymbol{k}=0$ в случае кубического кристалла волны с $\boldsymbol{K}=2\pi(100)$, $2\pi(010)$, $2\pi(001)$, $2\pi(\bar{1}00)$, $2\pi(0\bar{1}0)$, $2\pi(00\bar{1})$ образуют полный набор вырожденных функций, преоб-

разующихся друг в друга в результате действия операций симметрии, входящих в группу O_h и образующих базис шестимерного приводимого представления группы O_h.

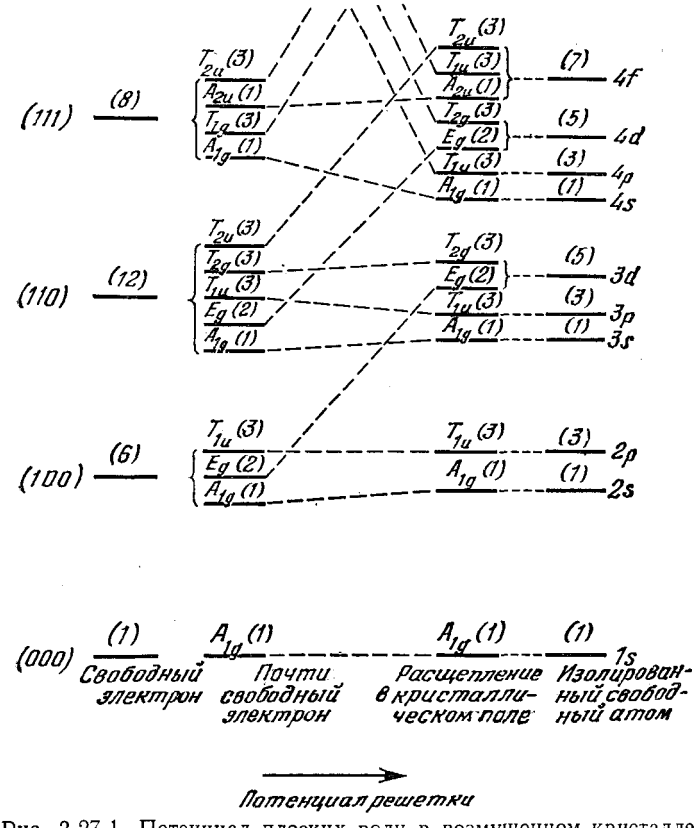


Рис. 3.27.1. Потенциал плоских волн в возмущенном кристалле.

Искомые характеры можно найти, рассматривая результаты действия каждой из типичных операций класса O_h на группу или розетку $\boldsymbol{K}$-векторов, подобно тому как мы находили представления гибридных волновых функций в задаче 3.24. Получаемая таблица характеров такова:

O_h	E	$8C_3$	$6C_4$	$3C_4^2$	$6C_2$	i	$8S_6$	$6S_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
(000)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(100)	6	0	2	2	0	0	0	0	4	2
(110)	12	0	0	0	2	0	0	0	4	2
(111)	8	2	0	0	0	0	0	4	0	0

Затем эти представления выражаются через неприводимые представления группы O_h следующим образом:

(000) A_{1g}	(110) $A_{1g}+E_g+T_{1u}+T_{2g}+T_{2u}$
(100) $A_{1g}+E_g+T_{1u}$	(111) $A_{1g}+T_{1g}+A_{2u}+T_{1u}$

По этим результатам, а также по сведениям, полученным из задачи 3.26, можно начертить схему расщепления уровней энергии для случаев слабой и сильной связи, пользуясь правилом непересечения. Это правило гласит, что линии, соединяющие между собой состояния одинаковой симметрии, не должны пересекаться.

Эта схема изображена на рис. 3.27.1.

4. Упругость кристаллов

4.1. Компоненты тензора бесконечно малой деформации по определению равны

$$\varepsilon_{jk}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_j}{\partial a_k}+\frac{\partial u_k}{\partial a_j}\right).$$

В этом примере $u_i=\alpha_{ij}a_j$ и, следовательно,

$$\varepsilon_{jk}=\frac{1}{2}(\alpha_{jk}+\alpha_{kj}).$$

Рассмотрим один из векторов $\boldsymbol{i}_j$, например $\boldsymbol{i}_1$. По определению он соединяет в исходном состоянии точки (0, 0, 0) и (1, 0, 0). Координаты этих точек в деформированном состоянии, полученные из деформационного соотношения, соответственно будут (0, 0, 0) и $(1+\alpha_{11},\ \alpha_{21},\ \alpha_{31})$, т. е. компонентами $\boldsymbol{i}'_1$ являются $(1+\alpha_{11},\ \alpha_{21},\ \alpha_{31})$. Точно так же

$$\boldsymbol{i}'_2=(\alpha_{12},\ 1+\alpha_{22},\ \alpha_{32}),\qquad \boldsymbol{i}'_3=(\alpha_{13},\ \alpha_{23},\ 1+\alpha_{33}).$$

Искомый результат получим, полагая $\boldsymbol{i}_j\cdot\boldsymbol{i}_k=\delta_{jk}$. При $j=k$ скалярное произведение $\boldsymbol{i}'_j\cdot\boldsymbol{i}'_j$ есть квадрат длины вектора $\boldsymbol{i}'_j$ в деформированном состоянии, если первоначальная длина $\boldsymbol{i}_j\cdot\boldsymbol{i}_j$ была единичной. Отсюда следует, что, пренебрегая произведениями α_{ij}, получим

$$\boldsymbol{i}'_j\cdot\boldsymbol{i}'_j=1+2\alpha_{jj}=1+2\varepsilon_{jj}\quad\text{(по } j \text{ не суммировать)},$$

и следовательно,

$$|\boldsymbol{i}'_j|=(1+2\alpha_{jj})^{1/2}=1+\alpha_{jj}=1+\varepsilon_{jj}=|\boldsymbol{i}_j|+\varepsilon_{jj}.$$

Таким образом, в этом приближении ε_{jj} — это удлинение на единицу длины в j-м направлении.

Для произведений вида $\boldsymbol{i}'_1\cdot\boldsymbol{i}'_2$ в том же приближении имеем

$$\boldsymbol{i}'_1\cdot\boldsymbol{i}'_2=(1+\alpha_{11})\,\alpha_{12}+\alpha_{21}\,(1+\alpha_{22})+\alpha_{31}\alpha_{32}=\alpha_{12}+\alpha_{21}=2\varepsilon_{12}.$$

С другой стороны,

$$\boldsymbol{i}_1' \cdot \boldsymbol{i}_2' = |\boldsymbol{i}_1'|\,|\boldsymbol{i}_2'| \cos\theta_{12},$$

где θ_{12} — угол между $\boldsymbol{i}_1'$ и $\boldsymbol{i}_2'$. Таким образом, пренебрегая высшими степенями, получим

$$\cos\theta_{12} = 2\varepsilon_{12},$$

или

$$\theta_{12} = \frac{1}{2}\pi - \varphi_{12}.$$

φ_{12} есть изменение угла между $\boldsymbol{i}_1$ и $\boldsymbol{i}_2$, измеренное в направлении $1 \to 2$. Тогда

$$\sin\varphi_{12} = 2\varepsilon_{12}.$$

Поскольку φ_{12} мало́, то можно записать: $\varphi_{12} = 2\varepsilon_{12}$, т. е. $2\varepsilon_{12}$ — это изменение в результате деформации угла между материальными векторами в направлениях 1 и 2, измеренное в направлении $1 \to 2$.

Все предыдущие рассуждения легко обобщить на случай векторов произвольной длины.

Для задачи об объеме рассмотрим исходный куб, построенный на векторах $\boldsymbol{i}_1$, $\boldsymbol{i}_2$, $\boldsymbol{i}_3$. Начальный объем V_0 равен единице. Конечный объем будет объемом V параллелепипеда, образованного векторами $\boldsymbol{i}_1'$, $\boldsymbol{i}_2'$, $\boldsymbol{i}_3'$. Площадь его основания в нашем приближении будет равна

$$|\boldsymbol{i}_1'|\,|\boldsymbol{i}_2'| \sin\theta_{12} = (1+\varepsilon_{11})(1+\varepsilon_{22})\cos\varphi_{12} = (1+\varepsilon_{11})(1+\varepsilon_{12}),$$

высота его равна $1+\varepsilon_{33}$, т. е. конечный объем (пренебрегая произведениями ε_{ij}) можно записать в виде

$$V = 1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}.$$

Это рассуждение легко обобщить на любые другие объемы.

4.2. Компоненты тензора конечных деформаций определены как

$$2\eta_{jk} = J_{pj}J_{pk} - \delta_{jk} \qquad (J_{pj} = \partial x_p/\partial a_j).$$

В нашем случае $J_{pj} = \delta_{pj} + \alpha_{pj}$. Например,

$$J_{11} = 1 + \alpha_{11}, \qquad J_{12} = \alpha_{12} \quad \text{и т. д.},$$

или

$$2\eta_{11} = J_{11}^2 + J_{21}^2 + J_{31}^2 - 1 = (1+\alpha_{11})^2 + \alpha_{21}^2 + \alpha_{31}^2 - 1,$$
$$2\eta_{12} = J_{11}J_{12} + J_{21}J_{22} + J_{31}J_{32} = (1+\alpha_{11})\,\alpha_{12} + \alpha_{21}(1+\alpha_{22}) + \alpha_{31}\alpha_{32}.$$

Рассмотрим один из заданных векторов, скажем, $\boldsymbol{c}_1$. В начальном состоянии он связывает точки (0, 0, 0) и $(c_1, 0, 0)$. Для

заданного выражения деформации конечные положения этих точек будут (0, 0, 0) и $(c_1+\alpha_{11}c_1,\ \alpha_{21}c_1,\ \alpha_{31}c_1)$. Таким образом,

$$\boldsymbol{b}_1=c_1(1+\alpha_{11},\ \alpha_{21},\ \alpha_{31}),$$
$$\boldsymbol{b}_2=c_2(\alpha_{12},\ 1+\alpha_{22},\ \alpha_{32}),$$
$$\boldsymbol{b}_3=c_3(\alpha_{13},\ \alpha_{23},\ 1+\alpha_{33}).$$

Отсюда, например,

$$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{c}_1=c_1^2[(1+\alpha_{11})^2+\alpha_{21}^2+\alpha_{31}^2-1]=c_1^2\cdot 2\eta_{11},$$
$$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{b}_2-\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{c}_2=c_1c_2[(1+\alpha_{11})\alpha_{12}+\alpha_{21}(1+\alpha_{22})+\alpha_{31}\alpha_{32}-0]=$$
$$=c_1c_2 2\eta_{12},$$

что и требовалось доказать.

Для задачи об изменении объема можно взять $\boldsymbol{c}_i$ единичной длины. Тогда первоначальный куб переходит в параллелепипед, построенный на векторах $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$. Его объем задается в следующем виде:

$$V=\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3=\begin{vmatrix}1+\alpha_{11} & \alpha_{21} & \alpha_{31}\\ \alpha_{12} & 1+\alpha_{22} & \alpha_{32}\\ \alpha_{13} & \alpha_{23} & 1+\alpha_{33}\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}J_{11} & J_{21} & J_{31}\\ J_{12} & J_{22} & J_{32}\\ J_{13} & J_{23} & J_{33}\end{vmatrix}.$$

Из свойств детерминантов и определения η_{jk} следует, что

$$V^2=|J||J|=|\delta_{jk}+2\eta_{jk}|=\begin{vmatrix}1+2\eta_{11} & 2\eta_{12} & 2\eta_{31}\\ 2\eta_{12} & 1+2\eta_{22} & 2\eta_{23}\\ 2\eta_{31} & 2\eta_{23} & 1+2\eta_{33}\end{vmatrix}.$$

4.3. Пусть $\boldsymbol{\rho}_n$ и $\boldsymbol{\rho}'_n$ — векторы, соединяющие 5-й атом с n-м атомом соответственно в недеформированной и деформированной конфигурациях. Тогда, например,

$$\boldsymbol{\rho}_1=-\frac{1}{4}\boldsymbol{c}_1-\frac{1}{4}\boldsymbol{c}_2-\frac{1}{4}\boldsymbol{c}_3,\qquad \boldsymbol{\rho}'_1=-\frac{1}{4}\boldsymbol{b}_1-\frac{1}{4}\boldsymbol{b}_2-\frac{1}{4}\boldsymbol{b}_3,$$

где $\boldsymbol{c}_1$, $\boldsymbol{c}_2$, $\boldsymbol{c}_3$ — векторы, определяющие (кубическую) элементарную ячейку в начальном состоянии, а $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ — те же векторы после деформации. Тогда

$$\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{c}_1=\boldsymbol{c}_2\cdot\boldsymbol{c}_2=\boldsymbol{c}_3\cdot\boldsymbol{c}_3=a^2,\qquad \boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{c}_2=\boldsymbol{c}_2\cdot\boldsymbol{c}_3=\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{c}_3=0.$$

Используя результаты задачи 4.2, легко находим, что при заданной деформации

$$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{b}_1=\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+c_1^2 2\eta_{11}=a^2(1+2\eta_{11}),$$
$$\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{b}_2=a^2(1+2\eta_{22}),$$
$$\boldsymbol{b}_3\cdot\boldsymbol{b}_3=a^2(1+2\eta_{33}),$$
$$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{b}_2=\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{b}_3\cdot\boldsymbol{b}_1=0.$$

Следовательно, в деформированном состоянии элементарная ячейка будет прямоугольным параллелепипедом. Длина $\boldsymbol{\rho}'_1$, например,

находится из выражения для скалярного произведения $\boldsymbol{\rho}_1'$ с самим собой:

$$\boldsymbol{\rho}_1' \cdot \boldsymbol{\rho}_1' = (\rho_1')^2 = \frac{1}{16}(\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{b}_2 + \boldsymbol{b}_3 \cdot \boldsymbol{b}_3) =$$
$$= \frac{1}{16} a^2 (3 + 4\eta_{11} + 2\eta_{33}) = \frac{3a^2}{16}\left(1 + \frac{4\eta_{11} + 2\eta_{33}}{3}\right) = \rho_1^2\left(1 + \frac{4\eta_{11} + 2\eta_{33}}{3}\right).$$

Аналогично

$$\boldsymbol{\rho}_2' \cdot \boldsymbol{\rho}_2' = \boldsymbol{\rho}_3' \cdot \boldsymbol{\rho}_3' = \boldsymbol{\rho}_4' \cdot \boldsymbol{\rho}_4' = \frac{3a^2}{16}\left(1 + \frac{4\eta_{11} + 2\eta_{33}}{3}\right),$$

и, следовательно, для заданной деформации длины всех связей равны друг другу.

Пусть θ_{mn} и θ_{mn}' — углы между связью, соединяющей 5-й атом с m-м атомом, и связью, соединяющей 5-й атом с n-м атомом, в недеформированной и деформированной конфигурациях соответственно. Тогда можно записать

$$\boldsymbol{\rho}_1' \cdot \boldsymbol{\rho}_2' = \rho_1'\rho_2' \cos\theta_{12}' =$$
$$= \left(-\frac{1}{4}\boldsymbol{b}_1 - \frac{1}{4}\boldsymbol{b}_2 - \frac{1}{4}\boldsymbol{b}_3\right) \cdot \left(\frac{1}{4}\boldsymbol{b}_1 + \frac{1}{4}\boldsymbol{b}_2 - \frac{1}{4}\boldsymbol{b}_3\right) =$$
$$= -\frac{1}{16} a^2 (1 + 4\eta_{11} - 2\eta_{33}).$$

Из первой части следует, что $\rho_1' = \rho_2'$, т. е. $\rho_1'\rho_2' = (\rho_1')^2$ и

$$\cos\theta_{12}' = -\frac{(1 + 4\eta_{11} - 2\eta_{33})}{3 + 4\eta_{11} + 2\eta_{33}}.$$

Для недеформированного состояния

$$\cos\theta_{12} = -\frac{1}{3}.$$

Аналогично

$$\cos\theta_{13}' = -\frac{1 + 2\eta_{33}}{3 + 4\eta_{11} + 2\eta_{33}},$$
$$\cos\theta_{14}' = \cos\theta_{23}' = \cos\theta_{24}' = \cos\theta_{13}',$$
$$\cos\theta_{34}' = \cos\theta_{12}'.$$

Таким образом, углы между связями, которые все одинаковы в недеформированной конфигурации, после деформации не будут одинаковыми.

4.4. Настоящая задача должна показать существенную значимость бесконечно малого приращения деформации. Первая часть задачи решается непосредственными подстановками в соответствующие соотношения. Например,

$$x_i = X_i + \beta_{ij}X_j = (a_i + \bar{\alpha}_{ip}a_p) + \beta_{ij}(a_j + \bar{\alpha}_{jp}a_p) =$$
$$= a_i + (\bar{\alpha}_{ip} + \beta_{ip} + \beta_{ij}\bar{\alpha}_{jp})\, a_p = a_i + (\bar{\alpha}_{ip} + \delta\alpha_{ip})\, a_p,$$

так что

$$\delta\alpha_{ip} = \beta_{ip} + \beta_{ij}\bar{\alpha}_{jp}.$$

Если деформацию можно всюду задать как бесконечно малую, тогда, как и в задаче 4.1,

$$2\bar{\varepsilon}_{jk} = \bar{\alpha}_{jk} + \bar{\alpha}_{kj}, \qquad 2\delta\varepsilon_{jk} = \delta\alpha_{jk} + \delta\alpha_{kj} = \beta_{kj} + \beta_{jk},$$

поскольку членами $\beta_{ij}\bar{\alpha}_{jp}$ можно пренебречь.

Для точного описания конечной деформации запишем

$$2\eta_{ij} = J_{pi}J_{pj} - \delta_{ij}.$$

Тогда для бесконечно малых отклонений от исходного деформированного состояния имеем

$$2\delta\eta_{ij} = \bar{J}_{pi}\delta J_{pj} + \delta J_{pi}\bar{J}_{pj},$$

где

$$J_{pi} = \bar{J}_{pi} + \delta J_{pi} = \delta_{pi} + \bar{\alpha}_{pi} + \delta\alpha_{pi} = \bar{J}_{pi} + \delta\alpha_{pi}.$$

Отсюда

$$\delta J_{pi} = \delta\alpha_{pi} = \beta_{pi} + \beta_{pj}\bar{\alpha}_{ji} = \beta_{pj}(\delta_{ji} + \bar{\alpha}_{ji}) = \beta_{pj}\bar{J}_{ji},$$

$$2\delta\eta_{ij} = \bar{J}_{pi}\beta_{pk}\bar{J}_{kj} + \beta_{pl}\bar{J}_{li}\bar{J}_{pj}.$$

Обозначив немые индексы одинаковыми буквами, получим

$$2\delta\eta_{ij} = \bar{J}_{ki}\beta_{kl}\bar{J}_{lj} + \bar{J}_{ki}\beta_{lk}\bar{J}_{lj} = \bar{J}_{ki}(\beta_{kl} + \beta_{lk})\bar{J}_{lj},$$

т. е.

$$\delta\eta_{ij} = \bar{J}_{ki}\bar{J}_{lj}\delta\varepsilon_{kl}.$$

Отметим, что решение задачи может быть более простым, если воспользоваться методами тензорного анализа.

4.5. В предыдущих задачах мы обсудили конкретные способы задания деформаций и их физический смысл. В настоящей задаче мы воспользуемся этим обстоятельством, чтобы получить корректную формулировку термодинамических соотношений теории упругости.

Определение компонент напряжений дано во всех стандартных учебниках.

Если взять единичный куб с ребрами, параллельными координатным осям, то σ_{ij} есть i-я компонента силы, действующей на перпендикулярную j-му направлению грань куба. Отсюда следует, что если мы возьмем вектор единичной длины, исходя из центра куба параллельно направлению 1, то на концы этого вектора будут действовать силы σ_{11}, σ_{21}, σ_{31} в направлениях 1, 2, 3 соответственно.

При дальнейшей бесконечно малой деформации, задаваемой как $\delta\varepsilon_{ij}$, этот вектор удлинится на $\delta\varepsilon_{11}$ в направлении 1 (см. задачу 4.1). Поэтому сила σ_{11} совершит работу, равную $\sigma_{11}\delta\varepsilon_{11}$. Аналогично получим вклады в работу $\sigma_{22}\delta\varepsilon_{22}$ и $\sigma_{33}\delta\varepsilon_{33}$.

Что касается остальных компонент, то данный вектор повернется на угол α_{21} относительно направления 2, что даст нам работу, равную $\sigma_{21}\alpha_{21}$. Точно так же вектор в направлении 2

поворачивается на угол α_{12} относительно направления 1, и при этом совершается работа $\sigma_{12}\alpha_{12}$. Так как $\sigma_{12}=\sigma_{21}$ и поскольку (как показано в задаче 4.1) $\alpha_{12}+\alpha_{21}=2\delta\varepsilon_{12}=\delta\varepsilon_{12}+\delta\varepsilon_{21}$, то этот результат, вместе с такими же результатами для всех остальных направлений, можно записать в виде

$$\delta W_1=\sigma_{ij}\delta\varepsilon_{ij}.$$

Здесь δW_1 представляет собой работу, отнесенную к единичному объему в деформированном состоянии, которую надо затратить, чтобы совершить дальнейшую бесконечно малую деформацию $\delta\varepsilon$.

Поскольку этот результат относится к какому-то определенному количеству материала, которое в процессе деформации меняется, то величина δW_1 не может служить термодинамическим параметром. Поэтому удобнее рассматривать работу δW, приходящуюся на единицу массы. Очевидно, δW связана с δW_1 следующим образом:

$$\delta W=\delta W_1/\rho,$$

где ρ — плотность в деформированном состоянии.

Для доказательства последнего соотношения начнем с того, что $\delta W=\sigma_{ij}\delta\varepsilon_{ij}/\rho$. Получим $\sigma_{ij}=\rho\,\partial W/\partial\varepsilon_{ij}$. Рассматривая W как функцию η_{kl} и воспользовавшись равенством $\delta\eta_{kl}=\bar{J}_{ik}\bar{J}_{jl}\delta\varepsilon_{ij}$, получим

$$\sigma_{ij}=\rho\frac{\partial W}{\partial\eta_{kl}}\frac{\partial\eta_{kl}}{\partial\varepsilon_{ij}}=\rho\frac{\partial W}{\partial\eta_{kl}}\bar{J}_{ik}\bar{J}_{jl}.$$

Это выражение является важным, так как оно дает точное соотношение между напряжениями и деформациями.

4.6. Из предыдущих задач следует, что основным соотношением теории упругости является зависимость между термодинамическим потенциалом (например, внутренней энергией на единицу массы U), с одной стороны, и параметрами состояния, т. е. энтропией и компонентами деформации, — с другой.

Поскольку компоненты деформации малы, то соотношение между U и компонентами деформации при постоянстве энтропии можно записать с любой желаемой степенью точности в виде разложения в ряд Тейлора. Такое разложение имеет вид

$$U=U_0+\left(\frac{\partial U}{\partial\eta_{ij}}\right)_{0,\delta}\eta_{ij}+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial\eta_{ij}\,\partial\eta_{kl}}\right)_0\eta_{ij}\eta_{kl}+\ldots,$$

где производные вычислены при условии постоянной энтропии. Члены, линейные по деформациям, обращаются в нуль, так как состояние нулевых деформаций есть состояние равновесия и энергия его минимальна. Адиабатические константы упругости второго порядка по определению суть

$$c^S_{ij,\,kl}=\rho_0\left(\frac{\partial^2 U}{\partial\eta_{ij}\,\partial\eta_{kl}}\right)_0.$$

При бесконечно малой деформации в членах второго порядка величину η_{ij} можно заменить на ε_{ij}, при этом допущении получаем

$$\rho_0 U = \rho_0 U_0 + \frac{1}{2} \overset{S}{c}_{ij,\,kl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}.$$

При условии постоянной энтропии основное уравнение термодинамики $dU = T\,dS + dW$ сводится к $dU = dW$, и тогда из задачи 4.5 получаем для бесконечно малых деформаций

$$\rho\, dU = \sigma_{ij} \delta\varepsilon_{ij}, \text{ или } \sigma_{ij} = \rho \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_S.$$

Разлагая U в ряд, получаем

$$\rho_0 \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_S = \overset{S}{c}_{ij,kl} \varepsilon_{kl}$$

(заметим, что каждая деформация входит дважды, а кроме того, по определению, $c_{ij,\,kl} = c_{kl,\,ij}$), т. е.

$$\sigma_{ij} = \overset{S}{c}_{ij,\,kl}\, \varepsilon_{kl} \frac{\rho}{\rho_0}.$$

Поскольку из задачи 4.1 следует, что

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{V_0}{V} = \frac{1}{(1 + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33})},$$

и так как более высокими степенями ε_{ij} мы уже пренебрегли, то в членах первого порядка это эквивалентно выражению

$$\sigma_{ij} = \overset{S}{c}_{ij,\,kl} \varepsilon_{kl}.$$

Итак, в данном приближении зависимость между напряжениями и деформациями линейная.

4.7. Этот пример в различных учебниках трактуется по-разному. Поучительно использовать для вывода основные определения

$$c_{ij,\,kl} = \rho_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij}\, \partial \eta_{kl}}\right)_0.$$

В общем случае, когда используются все девять компонент деформации, это дает 81 константу. Впрочем, то, что $\eta_{ij} = \eta_{ji}$, уменьшает число независимых компонент деформации до шести, а число независимых упругих констант — до 36. При этом обычно вводятся матричные обозначения, где не различаются ij и ji. Такие комбинации заменяются следующим образом:

$11 \to 1$; $22 \to 2$; $33 \to 3$; $23,\ 32 \to 4$; $31,\ 13 \to 5$; $12,\ 21 \to 6$,

что дает, например,

$$c_{11,\,11} = c_{11}; \qquad c_{12,\,23}\ (\equiv c_{21,\,23} \text{ и т. д.}) = c_{64}.$$

Из определения ясно, что в матричном обозначении $c_{mn} = c_{nm}$. Тем самым число независимых констант сводится с 36 до 21;

столько констант имеет твердое тело, не обладающее никакой симметрией.

Для вещества, имеющего кубическую кристаллическую структуру, существуют дополнительные соотношения. Основное свойство кубического кристалла — это то, что направления ± 1, ± 2, ± 3 взаимно перпендикулярны и полностью эквивалентны; т. е., например, вторая производная от U по η_{11} такая же, как и по η_{22} и по η_{33}, а отсюда

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}.$$

Точно так же производная от $\partial U/\partial\eta_{11}$ по η_{22} равна производной от $\partial U/\partial\eta_{22}$ по η_{11} в равновесной конфигурации, т. е.

$$c_{12} = c_{23} = c_{31} = c_{21} \quad \text{и т. д.}$$

Аналогично

$$c_{44} = c_{55} = c_{66},$$

а также

$$c_{14} = c_{25} = c_{36} \quad \text{и т. д.},$$
$$c_{45} = c_{56} = c_{64} \quad \text{и т. д.}$$

Последние соотношения можно исследовать и дальше. Рассмотрим, например, c_{46}. Будем рассматривать исходный куб и произведем деформацию η_{12} (η_6) и η_{23} (η_4), а все остальные компоненты положим равными нулю. В результате изменятся только углы θ_{12} и θ_{23} (см. задачу 4.2). Ясно, что вращение, например, оси *2* относительно направления *1* полностью эквивалентно ее вращению относительно направления *—1* (рис. 4.7.1), и при одинаковых сдвигах будет затрачиваться одна и та же работа. Иначе говоря, изменение энергии dU при изменении $d\eta_{12}$ не зависит от знака η_{12}. Это значит, что в равновесной конфигурации $\partial U/\partial\eta_{12} = 0$, т. е. U как функция η_{12} принимает экстремальное значение. То же самое имеет место и для η_{23}. Если произведены обе деформации, то можно записать для случая малых деформаций

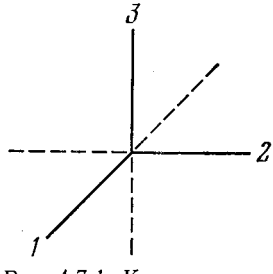


Рис. 4.7.1. К индицированию по осям.

$$dU = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial\eta_{12}^2}\right)_0 (d\eta_{12})^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial\eta_{23}^2}\right)_0 (d\eta_{23})^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial\eta_{12}\,\partial\eta_{23}}\right)_0 d\eta_{12}\, d\eta_{23}.$$

Ясно, что если ось *2* вращается относительно *+1* ($d\eta_{12}$ положительно), а затем относительно *+3* ($d\eta_{23}$ положительно), то это полностью эквивалентно случаю, когда ось *2* вращается относительно оси *—1* ($d\eta_{12}$ отрицательно), а затем относительно *+3*. Таким образом, в обоих случаях получается одно и то же значение dU. При замене знака $d\eta_{12}$ первые два члена не изменятся,

зато последний изменит знак. Следовательно, этот член должен быть равен нулю, откуда

$$c_{46}=0.$$

Аналогичные рассуждения приводят к выводу, что для кубического кристалла

$$c_{11}=c_{22}=c_{33},\quad c_{12}=c_{23}=c_{31},\quad c_{44}=c_{55}=c_{66},$$

а все остальные компоненты равны нулю, что дает три независимые компоненты.

4.8. Эту и следующую задачи лучше всего разобрать, введя отнесенный к единице массы потенциал Гиббса G:

$$G=U-TS-\frac{1}{\rho_0}\sigma_{ij}\varepsilon_{ij},\qquad dG=-S\,dT-\frac{1}{\rho_0}\varepsilon_{ij}\,d\sigma_{ij}. \quad (4.8.1)$$

Он выражает состояние твердого тела в независимых переменных T и σ_{ij}.

Зависимые переменные S и ε_{ij} задаются как

$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\{\sigma\}},\qquad \frac{1}{\rho_0}\varepsilon_{ij}=-\left(\frac{\partial G}{\partial\sigma_{ij}}\right)_T. \quad (4.8.2)$$

Так же, как мы поступали для внутренней энергии в задаче 4.6, функцию Гиббса можно разложить в степенной ряд по переменным ΔT, σ_{ij}, которые дают изменение этих переменных по отношению к начальному состоянию с температурой T_0 и нулевыми напряжениями. Если ограничиться квадратичными членами, то ряд будет иметь вид

$$G(T_0+\Delta T,\ \sigma_{ij})=G(T_0,\ 0)+\frac{1}{2!}\left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_0(\Delta T)^2+\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\sigma_{ij}^2}\right)_0\sigma_{ij}^2+\right.$$
$$\left.+2\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\sigma_{ij}\,\partial\sigma_{kl}}\right)_0\sigma_{ij}\sigma_{kl}+2\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial\sigma_{ij}}\right)_0(\Delta T)\,\sigma_{ij}\right]\quad (kl\neq ij). \quad (4.8.3)$$

Вычислим значения коэффициентов для данного состояния. Из уравнения (4.8.2) следует

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}=-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\{\sigma\}}=-\frac{1}{T}C_\sigma,$$

где C_σ — удельная теплоемкость, измеренная при постоянном напряжении. В общем случае

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\sigma_{ij}\,\partial\sigma_{kl}}\right)_T=-\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial\varepsilon_{ij}}{\partial\sigma_{kl}}\right)_T=-\frac{1}{\rho_0}s^T_{ij,\,kl},$$

где $s^T_{ij,\,kl}$, определяемые этим соотношением, представляют собой изотермические упругие коэффициенты податливости. Наконец,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial\sigma_{ij}}=-\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial\varepsilon_{ij}}{\partial T}\right)_{\{\sigma\}}=-\frac{1}{\rho_0}\alpha_{ij},$$

где α_{ij}, определенные этим соотношением, — это коэффициенты тепловой деформации (теплового расширения). Используя эти определения и уравнения (4.8.2) и (4.8.3), в рамках нашего приближения имеем

$$\varepsilon_{ij} = s^T_{ij,kl}\sigma_{kl} + \alpha_{ij}\Delta T, \tag{4.8.4а}$$

$$\Delta S = \frac{1}{\rho_0}\alpha_{ij}\sigma_{ij} + \frac{1}{T_0}C_\sigma \Delta T. \tag{4.8.4б}$$

Для нашей задачи рассмотрим следующие случаи обратимых процессов. Переведем твердое тело изотермически из начального состояния с нулевыми напряжениями (состояние 0) в состояние 1, где σ_{11} — единственная ненулевая компонента напряжения. Деформации будут ε_{11}, ε_{22}, ε_{33}. Из уравнения (4.8.4а) имеем

$$\varepsilon_{11} = s^T_{11}\sigma_{11}, \qquad \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = s^T_{12}\sigma_{11},$$

все остальные

$$\varepsilon_{ij} = 0$$

(мы учитывали ограничения, налагаемые кубической симметрией на коэффициенты упругой податливости).

Из состояния 1 переходим в состояние 2, при этом температура увеличивается на ΔT, деформации остаются постоянными, а компоненты напряжений теперь становятся σ'_{11}, σ'_{22}, σ'_{33}. Для этого состояния

$$\varepsilon_{11} \equiv s^T_{11}\sigma_{11} = s^T_{11}\sigma'_{11} + 2s^T_{12}\sigma'_{22} + \alpha\Delta T,$$
$$\varepsilon_{22} \equiv s^T_{12}\sigma_{11} = s^T_{12}\sigma'_{11} + s^T_{11}\sigma'_{22} + s^T_{12}\sigma'_{22} + \alpha\Delta T,$$

так как из соображений симметрии ясно, что $\sigma'_{22} = \sigma'_{33}$ и $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = \alpha$. Исключив σ'_{22} из этих уравнений, получим

$$\sigma'_{11} - \sigma_{11} = -\frac{\alpha\Delta T}{s^T_{11} + 2s^T_{12}}$$

и, устремив $\Delta T \to 0$, получим требуемый результат.

Для второй части задачи проще всего рассмотреть свободную энергию F на единицу массы:

$$F = U - TS, \qquad dF = -S\,dT + \frac{1}{\rho_0}\sigma_{ij}\,d\varepsilon_{ij}.$$

Отсюда

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\{\varepsilon\}}, \qquad \frac{1}{\rho_0}\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_T,$$
$$-\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon_{ij}}\right)_T = \frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial T}\right)_{\{\varepsilon\}}.$$

Величина справа определена в первой части задачи.

4.9. В задаче 4.8 были выведены уравнения (4.8.4):

$$\varepsilon_{ij} = s^T_{ij,kl}\sigma_{kl} + \alpha_{ij}\Delta T,$$
$$\Delta S = \frac{1}{\rho_0}\alpha_{ij}\sigma_{ij} + \frac{1}{T_0}C_\sigma\Delta T.$$

Рассмотрим следующий цикл: тело переводится из начального состояния с нулевыми напряжениями и температурой T_0 (состояние 0) в состояние 1, имеющее температуру T_0 и давление p; мгновенное снятие напряжений соответствует адиабатическому переходу из состояния 1 в состояние 2, где давление равно нулю, температура равна $T_0+\Delta T$, а энтропия такая же, как в состоянии 1. Цикл можно дополнить изменением температуры тела обратно до T_0 при нулевых напряжениях.

В состоянии 1 компоненты напряжения $\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma_{33}=-p$, а все остальные $\sigma_{ij}=0$. Используя известные ограничения, налагаемые симметрией на $s^T_{ij,\,kl}$, получим деформации в этом состоянии:

$$\varepsilon_{11}=-(s^T_{11}+2s^T_{12})\,p=\varepsilon_{22}=\varepsilon_{33},\quad \text{все остальные}\quad \varepsilon_{ij}=0.$$

Далее, из задачи 4.1 вытекает, что в этом случае

$$\frac{\Delta V}{V_0}=-3\,(s^T_{11}+2s^T_{12})p.$$

Используя условия симметрии, налагаемые на α_{ij}, можно получить изменение энтропии при переходе из состояния 0 в состояние 1:

$$\Delta S=-\frac{3\alpha p}{\rho_0}.$$

В состоянии 2 значение ΔS такое же, как и в состоянии 1, а компоненты напряжений равны нулю. Если температура равна $T_0+\Delta T$, то из второго уравнения

$$-\frac{3\alpha p}{\rho_0}=\frac{C_\sigma\,\Delta T}{T_0},$$

что и требовалось доказать.

4.10. При гидростатическом давлении компоненты тензора напряжений будут $\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma_{33}=-p$.

Для материала с кубической симметрией это приводит к очевидному результату: матрица градиентов деформации и матрица конечных деформаций имеют вид

$$J=\begin{pmatrix} J_{11} & 0 & 0\\ 0 & J_{11} & 0\\ 0 & 0 & J_{11}\end{pmatrix},\qquad \eta=\begin{pmatrix} \eta_{11} & 0 & 0\\ 0 & \eta_{11} & 0\\ 0 & 0 & \eta_{11}\end{pmatrix},$$

где $\eta_{11}={}^1/_2\,(J^2_{11}-1)$.

Из задачи 4.2 следует, что

$$V=V_0\,|\,J\,|=V_0J^3_{11},$$

т. е.

$$\eta_{11}=\frac{1}{2}\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3}-1\right].$$

Из задачи 4.5 имеем

$$\sigma_{11} = -p = \rho J_{11}^2 \frac{\partial F}{\partial \eta_{11}} = \frac{\rho}{\rho_0} \rho_0 J_{11}^2 \frac{\partial F}{\partial \eta_{11}} = \left(\frac{V_0}{V}\right) \rho_0 J_{11}^2 \frac{\partial F}{\partial \eta_{11}} = \frac{1}{J_{11}} \frac{\partial}{\partial \eta_{11}} (\rho_0 F).$$

Дифференцируя выражение для $\rho_0 F$ и воспользовавшись тем, что $\eta_{11} = \eta_{22} = \eta_{33}$, $\eta_{12}, \ldots = 0$, получим

$$-p = \frac{1}{J_{11}} \left[(c_{11} + 2c_{12}) \eta_{11} + \frac{1}{2} (c_{111} + 6c_{112} + 2c_{123}) \eta_{11}^2 \right].$$

Если положить

$$a = c_{11} + 2c_{12}, \qquad b = {}^1/_2 (c_{111} + 6c_{112} + 2c_{123}),$$

то можно записать соотношение между давлением и объемом:

$$-p = y^{-1/3} [{}^1/_2 a (y^{2/3} - 1) + {}^1/_4 b (y^{2/3} - 1)^2],$$

где $y = V/V_0$. Запись

$$V = V_0 + \Delta V, \qquad y = 1 + x,$$

где $x = \Delta V / V_0$, и последующее разложение в ряд по x приводят к соотношению

$$-p = \frac{a}{3} x + \frac{x^2}{9} \left(b - \frac{3a}{2} \right).$$

4.11. Уравнения движения малого элемента объема под действием напряжений имеют вид

$$\rho \frac{\partial^2 x_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j},$$

где σ_{ij} — компоненты тензора напряжений. Для малых перемещений, рассматриваемых нами,

$$x_i = a_i + u_i, \qquad \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial a_j}, \qquad \rho = \rho_0,$$

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial a_j}.$$

Компоненты тензора напряжений σ_{ij} связаны с компонентами перемещений следующим соотношением:

$$\sigma_{ij} = \overset{S}{c}_{ij,\, mn} \varepsilon_{mn} = \overset{S}{c}_{ij,\, mn} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_m}{\partial a_n} + \frac{\partial u_n}{\partial a_m} \right).$$

Отсюда

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_{j,\, m,\, n} \frac{1}{2} c_{ij,\, mn} \left(\frac{\partial^2 u_m}{\partial a_j \partial a_n} + \frac{\partial^2 u_n}{\partial a_j \partial a_m} \right) = \sum_{j,\, m,\, n} c_{ij,\, mn} \frac{\partial^2 u_m}{\partial a_j \partial a_n}$$

(так как $c_{ij,\, mn} = c_{ij,\, nm}$).

а) Применим решения этих уравнений для плоских волн, распространяющихся в направлении [100]. Эти волны вызовут смещения

$$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{A} \exp [i (\omega t - \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})],$$

где ω — циклическая частота, а $\boldsymbol{k}$ — волновой вектор. Вектор $\boldsymbol{k}$ направлен по нормали к фронту волны и в этом случае может быть записан как $k\boldsymbol{i}_1$, где $\boldsymbol{i}_1$ — единичный вектор в направлении оси 1. Поскольку $\boldsymbol{r}=a_p\boldsymbol{i}_p$, то

$$\boldsymbol{u}=\boldsymbol{A}\exp\left[i\left(\omega t-ka_1\right)\right].$$

Отсюда следует, что из всех производных от компонент $\boldsymbol{u}$ отличны от нуля только производные по a_1. Таким образом, уравнения принимают вид

$$\rho_0\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}=c_{i1,\,m1}\frac{\partial^2 u_m}{\partial a_1^2},$$

или

$$\rho_0\frac{\omega^2}{k^2}u_i=c_{i1,\,m1}u_m.$$

Учет ограничений, налагаемых на $c_{i1,\,m1}$ кубической симметрией, дает

$$\begin{aligned}&\text{для } i=1 \qquad \rho_0 v^2 u_1=c_{11}u_1,\\&\text{для } i=2 \qquad \rho_0 v^2 u_2=c_{44}u_2,\\&\text{для } i=3 \qquad \rho_0 v^2 u_3=c_{44}u_3,\end{aligned}$$

где $v=\sqrt{\omega/k}$ — скорость.

Решениями этих уравнений будут

$$\boldsymbol{u}=u_1\boldsymbol{i}_1=A_1\boldsymbol{i}_1\exp\left\{i\omega\left[t-(a_1/v_1)\right]\right\},\qquad v_1=\sqrt{c_{11}/\rho_0},$$

$$\boldsymbol{u}=u_2\boldsymbol{i}_2=A_2\boldsymbol{i}_2\exp\left\{i\omega\left[t-(a_1/v_2)\right]\right\},\qquad v_2=\sqrt{c_{44}/\rho_0}.$$

Из-за идентичности уравнений для u_2 и u_3 любое перемещение вида $\boldsymbol{u}=u_2\boldsymbol{i}_2+u_3\boldsymbol{i}_3$ удовлетворяет этим уравнениям. Эти смещения поперечны по отношению к направлению распространения волны. Решение для u_1 соответствует продольной волне.

б) Для случая распространения в направлении [110] решение имеет вид

$$\boldsymbol{u}=\boldsymbol{A}\exp\left[i\left(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}\right)\right],$$

где $\boldsymbol{k}=k\left(\boldsymbol{i}_1+\boldsymbol{i}_2\right)/\sqrt{2}$, т. е.

$$\boldsymbol{u}=\boldsymbol{A}\exp\left[i\omega\left(t-\frac{1}{v}\frac{a_1+a_2}{\sqrt{2}}\right)\right];$$

здесь v — скорость. Из всех производных от компонент $\boldsymbol{u}$ отличны от нуля только производные по a_1 и a_2. Таким образом, уравнения примут вид

$$\rho_0 v^2 u_1=\frac{c_{11}+c_{44}}{2}u_1+\frac{c_{12}+c_{44}}{2}u_2,$$

$$\rho_0 v^2 u_2=\frac{c_{12}+c_{44}}{2}u_1+\frac{c_{11}+c_{44}}{2}u_2,$$

$$\rho_0 v^2 u_3=c_{44}u_3.$$

Третье из них дает нам решение

$$u = u_3 i_3 = B_1 i_3 \exp\left[i\omega\left(t - \frac{a_1 + a_2}{v_3\sqrt{2}}\right)\right],$$

где $v_3 = \sqrt{c_{44}/\rho_0}$ — скорость поперечной волны, поляризованной в направлении [001].

Первые два уравнения решить непосредственно нельзя, но если решать их совместно, то, очевидно, придем к двум решениям:

(1) $$u_1 = u_2 = A_4 \exp\left[i\omega\left(t - \frac{a_1 + a_2}{v_4\sqrt{2}}\right)\right];$$

здесь

$$v_4 = \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho_0}}.$$

Это решение определяет волну, у которой все смещение направлено вдоль [110], т. е. волна продольная.

(2) $$u_2 = -u_1 = A_5 \exp\left[i\omega\left(t - \frac{a_1 + a_2}{v_5\sqrt{2}}\right)\right],$$

где

$$v_5 = \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho_0}}.$$

Все смещения, следовательно, направлены по [1$\bar{1}$0], т. е. это волна поперечная.

5. Тепловые свойства кристаллической решетки

5.1. Хорошим приближением для описания колебательных свойств твердых тел служит модель Дебая. В ней принято, что число частот, заключающихся в промежутке от ν до $\nu + d\nu$, пропорционально ν^2. Поэтому распределение частот может быть записано в виде

$$\begin{aligned} G(\nu) &= \alpha_D \nu^2, \qquad \nu < \nu_m, \\ G(\nu) &= 0, \qquad \nu > \nu_m, \end{aligned} \tag{5.1.1}$$

что в сумме дает

$$\int_0^{\nu_m} G(\nu)\, d\nu = 3N \tag{5.1.2}$$

(N — число всех атомов). Если распределение (5.1.1) подставить в выражение для теплоемкости, полученное из квантовой статистики:

$$C_v = k \sum_{j=1}^{3N} \frac{x_j^2 e^{x_j}}{(e^{x_j} - 1)^2}, \tag{5.1.3}$$

где $x_j = h\nu_j/kT$, то получим

$$\frac{C_v}{3Nk} = 3\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int\limits_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\,dx, \qquad x = \frac{h\nu}{kT}. \tag{5.1.4}$$

Здесь Θ — дебаевская характеристическая температура ($\Theta = h\nu_m/k$).

Если бы модель Дебая вполне соответствовала действительности, то единственный параметр Θ был бы одним и тем же для всех кристаллов, а уравнение (5.1.4) было бы универсальным соотношением. В ответах на некоторые дальнейшие задачи будет показано, что на самом деле значения Θ могут отличаться от экспериментальных значений температуры Дебая вплоть до 30%.

Значения $C_v/3Nk$ даны в табл. 5.1.1.

Таблица 5.1.1

Θ/T	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	1,0000	0,9995	0,9980	0,9955	0,9920	0,9876	0,9822	0,9759	0,9687	0,9606
1	0,9517	0,9420	0,9315	0,9203	0,9085	0,8960	0,8828	0,8692	0,8550	0,8404
2	0,8254	0,8100	0,7943	0,7784	0,7622	0,7459	0,7294	0,7128	0,6961	0,6794
3	0,6628	0,6461	0,6296	0,6132	0,5968	0,5807	0,5647	0,5490	0,5334	0,5181
4	0,5031	0,4883	0,4738	0,4595	0,4456	0,4320	0,4187	0,4057	0,3930	0,3807
5	0,3686	0,3569	0,3455	0,3345	0,3237	0,3133	0,3031	0,2933	0,2838	0,2745
6	0,2656	0,2569	0,2486	0,2405	0,2326	0,2251	0,2177	0,2107	0,2038	0,1972
7	0,1909	0,1847	0,1788	0,1730	0,1675	0,1622	0,1570	0,1521	0,1473	0,1426
8	0,1382	0,1339	0,1297	0,1257	0,1219	0,1182	0,1146	0,1111	0,1078	0,1046
9	0,1015	0,0985	0,0956	0,0928	0,0901	0,0875	0,0850	0,0826	0,0803	0,0780
10	0,0758	0,0737	0,0717	0,0697	0,0678	0,0660	0,0642	0,0625	0,0609	0,0593
11	0,0577	0,0562	0,0548	0,0534	0,0520	0,0507	0,0495	0,0482	0,0470	0,0459
12	0,0448	0,0437	0,0427	0,0416	0,0407	0,0397	0,0388	0,0379	0,0370	0,0362
13	0,0353	0,0346	0,0338	0,0330	0,0323	0,0316	0,0309	0,0302	0,0296	0,0290
14	0,0284	0,0278	0,0272	0,0266	0,0261	0,0255	0,0250	0,0245	0,0240	0,0235
15	0,0231	0,0226	0,0222	0,0217	0,0213	0,0209	0,0205	0,0201	0,0197	0,0194
16	0,0190	0,0187	0,0183	0,0180	0,0177	0,0173	0,0170	0,0167	0,0164	0,0161
17	0,0159									
18	0,0134									
19	0,0114									
20	0,00974									
21	0,00841									
22	0,00732									
23	0,00640									
24	0,00564									

$$\frac{C_v}{3Nk} = 77{,}93\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \quad \text{при} \quad \frac{\Theta}{T} > 24$$

Для решения данной задачи следует найти Θ с помощью табл. 5.1.1, используя приведенное в условии значение C_v при

100°C, а затем, считая Θ постоянной, рассчитать величину C_v для — 100°C.

Получаем: при $-100\,°C$ $C_v = 5{,}2$ *дж/г-атом · град*. Вероятную точность ответа оценить нельзя, поскольку ничего не известно о действительном распределении частот в кристалле.

5.2. Дебаевское распределение (5.1.1) можно подставить в уравнение квантовой статистики для энтропии диэлектрика

$$S = k \sum_{j=1}^{3N} \frac{x_j}{e^{x_j} - 1} - k \sum_{j=1}^{3N} \ln\left(1 - e^{-x_j}\right). \qquad (5.2.1)$$

После подстановки получим

$$\frac{S}{3Nk} = 3\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} x^2 \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln\left(1 - e^{-x}\right)\right] dx. \qquad (5.2.2)$$

Численные значения этой функции даны в табл. 5.2.1.

Таблица 5.2.1

Θ/T	$\frac{S}{3Nk}$	Θ/T	$\frac{S}{3Nk}$	Θ/T	$\frac{S}{3Nk}$	Θ/T	$\frac{S}{3Nk}$
1	1,358	9	0,0351	17	0,00529	25	0,00166
2	0,734	10	0,0258	18	0,00446	26	0,00148
3	0,429	11	0,0195	19	0,00379	27	0,00132
4	0,261	12	0,0150	20	0,00325	28	0,00118
5	0,164	13	0,0118	21	0,00281	29	0,00107
6	0,1060	14	0,00947	22	0,00244	30	0,000962
7	0,0709	15	0,00770	23	0,00214	31	0,000872
8	0,0491	16	0,00634	24	0,00188	32	0,000793

Характеристические температуры в уравнениях (5.2.2) и (5.1.4) одни и те же. Следовательно, мы можем воспользоваться значением $\Theta = 280\,°K$ для вычисления энтропии NaCl по табл. 5.2.1. Получим следующие значения для S (табл. 5.2.2).

Таблица 5.2.2

T, °K	10	25	50
S, *кал · моль*$^{-1}$ · *град*$^{-1}$	0,0141	0,222	1,54

Необходимо сделать два замечания.

1) Чтобы получить ответ в *кал · моль*$^{-1}$ · *град*$^{-1}$, надо считать $N = 2N_A$, где N_A — число Авогадро.

2) Следует отметить различие между характеристическими температурами, вычисленными по экспериментальным значениям теплоемкости и по энтропии.

5.3. Из опытов с диэлектриками найдено, что при низких частотах (примерно $\nu < \nu_m/25$) частотное распределение принимает вид степенного ряда

$$G(\nu) = \alpha_1\nu^2 + \alpha_2\nu^4 + \alpha_3\nu^6 + \ldots, \tag{5.3.1}$$

который сходится асимптотически [53]. Поэтому выражение для теплоемкости при постоянном объеме принимает вид

$$C_v = aT^3 + bT^5 + cT^7 + \ldots \tag{5.3.2}$$

Для характеристической температуры существует аналогичный ряд:

$$\Theta^C(T) = \Theta_0^C\left[1 - A\left(\frac{T}{\Theta_0^C}\right)^2 - B\left(\frac{T}{\Theta_0^C}\right)^4 \ldots\right]. \tag{5.3.3}$$

В этом уравнении $\Theta^C(T)$ — дебаевская характеристическая температура, соответствующая теплоемкости C_v, полученной из экспериментальных данных; Θ_0^C — ее предельное значение при $T \to 0$ °K (мы будем обозначать происхождение характеристической температуры с помощью верхнего индекса). Значение $\Theta^C(T)$ можно получить, подставляя значения C_v при некоторой заданной температуре в табл. 5.1.1, находя по ним Θ/T, а затем Θ.

Связь между формулами (5.3.2) и (5.3.3) задается соотношением

$$\Theta_0^C = \left(\frac{12\pi^4 Nk}{5a}\right)^{1/3}. \tag{5.3.4}$$

Чтобы получить численную оценку Θ_0^C из данных по теплоемкости, удобно построить график зависимости C_v/T^3 или Θ^C от T^2. В первом случае график представляет собой кривую, у которой при $T^2 \to 0$ отсекаемый на координатной оси отрезок, тангенс предельного угла наклона и кривизна соответственно равны коэффициентам a, b, c.

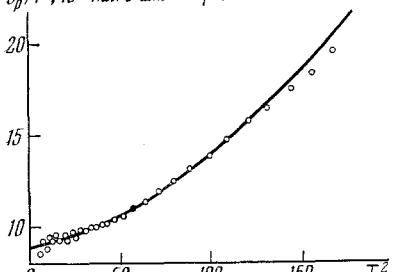


Рис. 5.3.1. Зависимость C_p/T^3 от T^2 для кристаллического германия.

В случае германия при $T < 100$ °K разность между C_p и C_v пренебрежимо мала. Следовательно, чтобы найти a, можно построить график зависимости C_p/T^3 от T^2, как это сделано на рис. 5.3.1. В результате получим $a = 8{,}9 \cdot 10^{-6}$ *кал · г-атом*$^{-1}$ · *град*$^{-4}$, и отсюда $\Theta_0^C = 374$ °K. Вероятная точность этой последней величины приблизительно равна 0,5% [54].

Для проверки сказанного можно сравнить поведение теплоемкостей и скоростей макроскопических звуковых волн при

$T \to 0$ °K. Здесь применима модель Дебая, а характеристические температуры, вычисленные из теплоемкостей и из скоростей звука, должны совпадать.

Если задана средняя скорость, как это сделано в данной задаче, то $\Theta_0^{эл}$ можно получить из соотношения

$$\Theta_0^{эл} = \frac{h}{k}\left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{1/3}\frac{\bar{c}}{\sqrt{3}}, \tag{5.3.5}$$

где V — молярный объем, а $\bar{c}$ — средняя скорость [55]. Окончательно для германия имеем $\Theta_0^{эл} = 374$ °K.

5.4. Существует несколько экспериментальных методов для определения упругих постоянных кристалла или скоростей распространения волн в заданных кристаллографических направлениях. Для кристаллов высокой симметрии легко вычислить одни из других. Но для того, чтобы вычислить характеристические температуры, надо взять среднее по всем направлениям в кристалле. Например, если имеются скорости c_j, то нужно вычислить интеграл $\int \sum_j c_j^{-3}\, d\Omega$, где $d\Omega$ — элемент пространственного угла.

Если заданы упругие постоянные кубического кристалла, то характеристическую температуру проще всего вычислить из таблиц [9], где требуемое усреднение уже проделано численно. Характеристическая температура задается в виде

$$(\Theta_0^{эл})^3 = \frac{9N}{4\pi V}\left(\frac{h}{k}\right)^3\left(\frac{c_{44}}{\rho}\right)^{3/2}\frac{9}{18+\sqrt{3}}f. \tag{5.4.1}$$

Все буквенные обозначения очевидны, кроме f, которое является функцией анизотропии кристалла. Эта величина дается в таблицах [9].

Приведенные для LiF данные приводят к значению $\Theta_0^{эл} = 735$ °K. Вероятная точность этого результата составляет больше чем 1%.

5.5. Значения теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении связаны между собой следующим термодинамическим соотношением:

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 V T}{\chi_T}, \tag{5.5.1}$$

где β — объемный коэффициент расширения, V — молярный объем, а χ_T — изотермическая сжимаемость. Используя данные этой задачи, можно с помощью (5.5.1) вычислить C_v и затем из табл. 5.5.1 получить $\Theta^C(T)$.

Необходимо подчеркнуть, что это значение теплоемкости C_v вычислено для процесса, при котором объем остается постоянным и равным равновесному объему кристалла в каждой точке. При изменении температуры объем изменяется, а, значит, C_v не соответствует постоянному объему. Приближенную поправку на изменение объема можно найти из соотношения

$$\frac{\Theta^C(V_1)}{\Theta^C(V_2)} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma_\infty}, \tag{5.5.2}$$

где γ_∞ — предельное значение параметра Грюнайзена при высоких температурах; можно считать, что это та величина γ, которая приводится в учебниках и статьях.

Обычно γ определяется как

$$\gamma = \frac{\beta V}{\chi_T C_v}. \tag{5.5.3}$$

В нашей задаче можно принять $\gamma = 2{,}8$.

На рис. 5.5.1 результаты вычислений приведены в виде графика зависимости Θ^C от температуры T при постоянном объеме $V = V(0\ ^\circ\text{K})$. В области температур $T < 20\ ^\circ$K кривая имеет обычную форму: $\Theta^C(T)$ сначала убывает с увеличением T, а затем проходит через минимум. Если бы колебания были строго гармоническими, то можно было бы ожидать, что при высоких температурах кривая будет более пологой. Причиной постоянного возрастания, которое видно на рис. 5.5.1, возможно, является ангармонический вклад в теплоемкость.

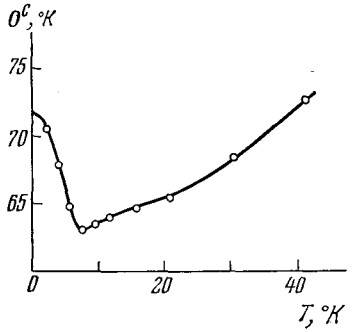


Рис. 5.5.1.

5.6. Квантовостатистическое выражение для энергии ансамбля осцилляторов имеет следующий вид:

$$E_{\text{колеб}} = kT \sum_{i=1}^{3N} \frac{x_i}{e^{x_i} - 1}. \tag{5.6.1}$$

При высоких температурах ($x < 2\pi$) величину $x/(e^x - 1)$ можно разложить в степенной ряд по x [56]:

$$\frac{x}{e^x - 1} = B_0 + B_1 x + \frac{B_2}{2!} x^2 + \ldots, \tag{5.6.2}$$

где B_n — числа Бернулли. Если этот ряд подставить в уравнение (5.6.1), то выражение для $E_{\text{колеб}}$ примет вид

$$E_{\text{колеб}} = 3NkT\left[1 + \frac{1}{2!}|B_2|\overline{\nu^2}\left(\frac{h}{kT}\right)^2 - \frac{1}{4!}|B_4|\overline{\nu^4}\left(\frac{h}{kT}\right)^4 + \ldots\right], \tag{5.6.3}$$

где $\overline{\nu^2}$, $\overline{\nu^4}$, ... — моменты, по определению равные

$$\overline{\nu^n} = \frac{1}{3N}\int_0^\infty \nu^n G(\nu)\, d\nu. \tag{5.6.4}$$

Поскольку

$$E_{\text{колеб}} = E_z + E_T, \tag{5.6.5}$$

где E_z — нулевая энергия, а $E_T = \int_0^T C_v\, dT$ — тепловая энергия, то

$$E_T = -E_z + 3NkT\left[1 + \frac{1}{2!}|B_2|\overline{\nu^2}\left(\frac{h}{kT}\right)^2 - \ldots\right]. \tag{5.6.6}$$

Если температура достаточно высока, так что член в квадратных скобках близок к единице, то график зависимости E_T от T будет прямой линией. Отрезок, отсекаемый этой прямой, при $T=0$ будет равен $-E_z$.

График зависимости E_T от T, построенный по данным для германия, приведен на рис. 5.6.1. С высокотемпературной стороны эта кривая стремится к предельной пунктирной линии. Точка пересечения дает значение $E_z = 580$ *кал · г-атом*$^{-1}$. Точное значение E_z равно 833 ± 3 *кал · г-атом*$^{-1}$ [54]. Это значит, что предельная линия, показанная на рисунке, не может быть верной. На самом деле график зависимости E_T от T в области $T > 300$ °K сильно загибается вверх.

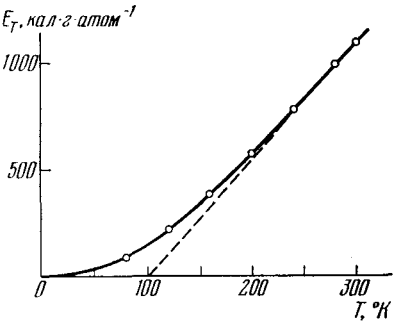


Рис. 5.6.1. Зависимость тепловой энергии E_T от T для кристаллического германия.

5.7. Нижний индекс у характеристических температур Θ_∞^C и Θ_∞^S обозначает предельные значения при высоких температурах. Эти температуры легко выразить через средние значения частотного распределения. В частности,

$$\Theta_\infty^C = \sqrt{\frac{5}{3}\overline{\nu^2}}, \qquad \Theta_\infty^S = e^{1/3}\nu_g,$$

где ν_g — среднее геометрическое значение частоты.

Оказывается, что нулевая энергия соответствует среднему значению между ν_g и корнем квадратным из второго момента, $\sqrt{\overline{\nu^2}}$ (см. также разбор задач 5.8 и 5.13). Следовательно, для нашей задачи будет хорошей аппроксимацией вычисление E_z из среднего арифметического Θ_∞^C и Θ_∞^S, т. е.

$$E_z = \frac{9}{8} Nk \frac{\Theta_\infty^C + \Theta_\infty^S}{2} = 139 \text{ кал} \cdot \text{г-атом}^{-1}.$$

Статическая энергия решетки E_0

$$E_0 = -\Delta H_{\text{субл}}(0\ ^\circ\text{K}) - E_z = (-2666 - 139) \text{ кал} \cdot \text{г-атом}^{-1} = \\ = -2805 \text{ кал} \cdot \text{г-атом}^{-1}.$$

5.8. Параметры Грюнайзена, обозначенные $\gamma(n)$, по определению равны

$$\gamma(n) = -\frac{1}{n}\frac{d \ln \overline{\nu^n}}{d \ln V} \tag{5.8.1}$$

и выражают зависимость моментов частотного распределения от

объема. Если твердое тело подчиняется уравнению состояния Грюнайзена, то $\gamma(n)$ — постоянная, не зависящая от n и равная термодинамической функции γ из уравнения (5.5.3).

Нулевая энергия эквивалентна первому моменту частотного распределения, так что нам надо найти $\gamma(1)$. Можно построить график зависимости γ от n и получить $\gamma(1)$ интерполяцией кривой в области между $\gamma(0)$ и $\gamma(2)$. В результате получим $\gamma(1)=1{,}55$. Изменение объема при 0 °К, вызванное нулевой энергией, задается (приближенно) следующим соотношением [35]:

$$\frac{\Delta V}{V(0\,^\circ\mathrm{K})}=\frac{\chi_T(0\,^\circ\mathrm{K})}{V(0\,^\circ\mathrm{K})}\gamma(1)\,E_z. \qquad (5.8.2)$$

Подставив численные значения в правую часть (5.8.2), получим

$$\frac{\Delta V}{V(0\,^\circ\mathrm{K})}=0{,}93\,\%.$$

5.9. Выражение для энтропии диэлектрика в области низких температур можно получить интегрированием отношения C_v/T, если C_v задано формулой (5.3.2). Так, получаем

$$S=\frac{a}{3}T^3+\frac{b}{5}T^5+\frac{c}{7}T^7+\ldots \qquad (5.9.1)$$

На основе известного термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{\beta}{\chi_T} \qquad (5.9.2)$$

для $\beta\,(=3\alpha)$ можно получить

$$\beta=\chi_T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\chi_T\left[\frac{1}{3}\left(\frac{\partial a}{\partial V}\right)_T T^3+\frac{1}{5}\left(\frac{\partial b}{\partial V}\right)_T T^5+\ldots\right]. \qquad (5.9.3)$$

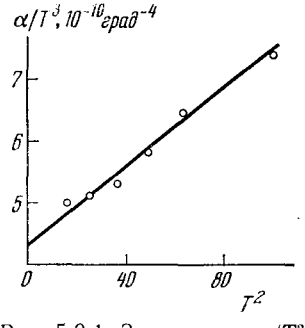


Рис. 5.9.1. Зависимость α/T^3 от T^2 для NaI.

α-линейный коэффициент термического расширения.

По графику зависимости β/T^3 от T^2 можно определить коэффициенты при T^3, T^5 и т. д. На рис. 5.9.1 показан график зависимости α/T^3 от T^2. Видно, что в пределах его точности экспериментальные результаты описываются следующим усеченным рядом:

$$\alpha=AT^3+BT^5, \qquad (5.9.4)$$

где $A=4{,}3\,(\pm 0{,}2)\cdot 10^{-10}$ *град*$^{-4}$, $B=3{,}2\,(\pm 0{,}6)\cdot 10^{-12}$ *град*$^{-6}$.

5.10. Продифференцировав уравнение (5.6.3) по температуре, получим разложение теплоемкости при высокой температуре

$$C_v=\left(\frac{\partial E_{\text{колеб}}}{\partial T}\right)_v=3Nk\left[1-\frac{1}{2!}|B_2|\,\overline{\nu^2}\left(\frac{h}{kT}\right)^2+\frac{3}{4!}|B_4|\,\overline{\nu^4}\left(\frac{h}{kT}\right)^4-\ldots\right]. \qquad (5.10.1)$$

Данные для высокотемпературной области ($T > h\nu/2\pi k$) можно проанализировать, построив график зависимости C_v от $1/T^2$. В то же время эквивалентный ряд для характеристической температуры

$$[\Theta^C(T)]^2 = (\Theta^C_\infty)^2\left[1 - A'\left(\frac{\Theta^C_\infty}{T}\right)^2 + B'\left(\frac{\Theta^C_\infty}{T}\right)^4 - \ldots\right] \qquad (5.10.2)$$

сходится быстрее и им удобнее пользоваться.

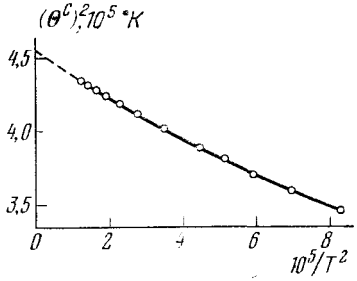


Рис. 5.10.1. Определение второго момента частотного распределения для кристаллического кремния.

Зависимость величины $[\Theta^C(T)]^2$ от $1/T^2$ показана на рис. 5.10.1, и из нее получаем $\Theta^C_\infty = 675$ °K. Отсюда и из (5.7.1) находим $\overline{\nu^2} = 1{,}18 \cdot 10^{26}$ *сек*$^{-2}$.

5.11. Моменты $\overline{\nu^n}$ различных порядков можно привести к одному и тому же порядку, взяв от них корни n-й степени. Так как эти моменты являются различными средними одного и того же распределения $G(\nu)$, то можно ожидать, что при возрастании n их корни n-й степени будут изменяться монотонно. Корни этих моментов для KCl равны

$$\overline{\nu} = 3{,}63 \cdot 10^{12}\ сек^{-1}, \qquad \sqrt{\overline{\nu^2}} = 3{,}81 \cdot 10^{12}\ сек^{-1},$$

$$\sqrt[4]{\overline{\nu^4}} = 3{,}64 \cdot 10^{12}\ сек^{-1}, \qquad \sqrt[6]{\overline{\nu^6}} = 4{,}25 \cdot 10^{12}\ сек^{-1}.$$

Отсюда сразу видно, что $\overline{\nu^4}$ несовместим с остальными тремя моментами.

К такому же выводу можно прийти более точным методом, используя модель Дебая и принимая за исходные уравнения (5.1.1) и (5.1.2).

Если $\nu_D(n)$ — максимальная частота в дебаевском распределении, обладающая таким же моментом n-го порядка, что и действительное распределение в кристалле, то можно показать, что

$$\nu_D(n) = \left(\frac{n+3}{3}\,\overline{\nu^n}\right)^{1/n} \qquad (5.11.1)$$

при $n > -3$ и $n \neq 0$. На самом деле,

$$\nu_D(-3) = \lim_{n \to -3} \nu_D(n) = \frac{k\Theta^C_0}{h}, \qquad (5.11.2)$$

$$\nu_D(0) = \lim_{n \to 0} \nu_D(n) = e^{1/3}\nu_g. \qquad (5.11.3)$$

Из данных для KCl находим

$$\nu_D(1) = 4{,}84 \cdot 10^{12}\ сек^{-1}, \qquad \nu_D(4) = 4{,}50 \cdot 10^{12}\ сек^{-1},$$

$$\nu_D(2) = 4{,}92 \cdot 10^{12}\ сек^{-1}, \qquad \nu_D(6) = 5{,}11 \cdot 10^{12}\ сек^{-1}.$$

Построив график зависимости $\nu_D(n)$, можно убедиться, что $\nu_D(4)$ (а следовательно, и $\overline{\nu^4}$) не может быть верным.

5.12. Так как численные значения характеристических температур сильно отличаются друг от друга, то необходимо прежде всего привести их к такому виду, чтобы удобно было сравнивать их температурные зависимости. Самыми удобными являются: параметр приведения Θ_0^C и график зависимости Θ^C/Θ_0^C от T/Θ_0^C. Такой график показан на рис. 5.12.1.

Общий вид температурной зависимости $\Theta^C(T)$ для любого элемента разбирался в задаче 5.5. Две из кривых одинаковы и имеют резкий минимум. Отклонения $\Theta^C(T)$ от постоянного значения представляют собой отклонение действительного частотного распределения от условного дебаевского распределения. Отсюда следует, что одинаковые кривые для элементов *I* и *II* означают одинаковость типов их частотного распределения.

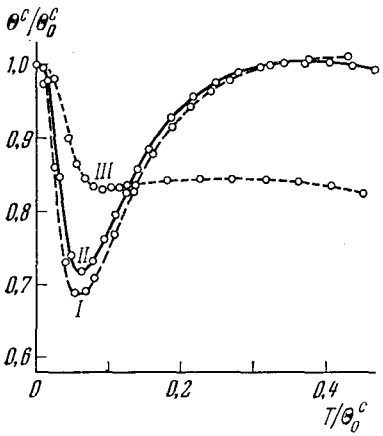


Рис. 5.12.1. Зависимость Θ^C/Θ_0^C от T/Θ_0^C для кристаллов германия (I), кремния (II), алмаза (III).

Крутизна убывания $\Theta^C(T)$ по мере роста T от 0 °К соответствует скорости, с которой действительное распределение начинает отклоняться от дебаевского распределения за пределами континуального рассмотрения. Кроме того, можно сделать некоторые общие выводы из сравнения кривых $\Theta^C(T)$. Например, одной из возможных причин отличия формы кривой $\Theta^C(T)$ для элемента *III* является то, что в его частотном распределении плотность мод, достигаемых на высоких частотах, относительно более высокая.

5.13. В процессе решения предыдущих задач показано, что $\Theta^C(T)$ можно представить при низких температурах в виде степенного ряда (5.3.3), а при высоких — формулой (5.10.2). Предельное значение Θ_∞^C связано со вторым моментом уравнением (5.7.1), а коэффициенты A' и B' в уравнении (5.10.2) — с отношениями моментов [57]:

$$A' = \frac{3}{100}\left(\frac{\overline{\nu^4}}{(\overline{\nu^2})^2} - \frac{25}{21}\right), \quad B' = \frac{1}{1400}\left(\frac{\overline{\nu^6}}{(\overline{\nu^2})^3} - \frac{125}{81} - 100A'\right). \quad (5.13.1)$$

Аналогично можно представить характеристические температуры, соответствующие фактору Дебая — Валлера $\Theta^M(T)$, в виде степенных рядов [58], которые мы приведем без выводов и без доказательств.

При низких температурах

$$\Theta^M(T)=\Theta_0^M\left\{1+6{,}580\left[1-\left(\frac{\Theta_0^M}{\Theta_0^C}\right)^3\right]\left(\frac{T}{\Theta_0^M}\right)^2+\ldots\right\}, \quad (5.13.2)$$

а при высоких температурах

$$\Theta^M(T)=\Theta_\infty^M\left\{1+\frac{1}{7200}\left[\left(\frac{\Theta_\infty^C}{\Theta_\infty^M}\right)^2-1\right]\left(\frac{\Theta_\infty^M}{T}\right)^4+\ldots\right\}, \quad (5.13.3)$$

где

$$\Theta_0^M=\frac{h\nu_D(-1)}{k}, \qquad \Theta_\infty^M=\frac{h\nu_D(-2)}{k}, \qquad \Theta_0^C=\frac{h\nu_D(-3)}{k}. \quad (5.13.4)$$

По данным для меди можно теперь вычислить Θ_0^C, Θ_∞^C, Θ_0^M, Θ_∞^M, $\Theta^C(T)$ и $\Theta^M(T)$ в области $T>\Theta/2\pi$ и $\Theta^M(T)$ при очень низких температурах ($\sim T<\Theta/50$). Результаты вычислений представлены на рис. 5.13.1. Пунктирные участки кривых соответствуют тем областям, для которых нет разложения в ряды. Для этих областей нужны более сложные интерполяционные методы [59]. Из рисунка видно, что характеристические температуры, соответствующие разным типам колебаний, могут значительно различаться между собой.

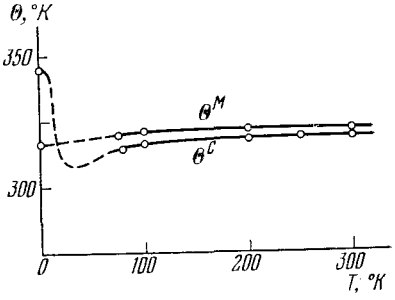


Рис. 5.13.1. Зависимость характеристических температур $\Theta^C(T)$ и $\Theta^M(T)$ для меди.

5.14. Спектры оптического поглощения кристаллов льда показывают, что в кристалле сохраняется тождество молекул. Это до некоторой степени затрудняет исследование колебательных свойств, потому что мы не можем сказать априори, что происходит с вращательными степенями свободы молекул решетки. Но некоторые выводы можно сделать на основании температурной зависимости $\Theta^C(T)$.

В формулу для $\Theta^C(T)$ входит N — число атомов в кристалле, так как оно определяет полное число нормальных мод. В случае льда их полное число равно $9N_A$. Однако некоторые из мод (например, внутримолекулярные колебания порядка 1600, 3100 или 3200 $см^{-1}$) отвечают столь высоким частотам, что они не будут возбуждаться в кристалле сколько-нибудь заметно. Значит, можно ожидать, что при вычислении $\Theta^C(T)$ удобнее использовать меньшее число нормальных мод (разумеется, нижний предел должен быть $3N_A$).

На рис. 5.14.1 построены графики $\Theta^C(T)$ для трех колебаний: $3N_A$, $6N_A$ и $9N_A$. В области $T<50\,°K$ формы всех трех кривых одинаковы, и нет никаких оснований как-нибудь различать эти разные приближения. Для $50°<T<100\,°K$ кривая $\Theta^C(T)$ при $3N_A$

колебаниях становится обычно более пологой, между тем как те же зависимости для двух других приближений быстро возрастают. По этому поводу можно предположить, что при низких температурах молекулярный характер льда не оказывает никакого влияния. Выше 100 °К кривая для $3N_A$ колебаний круто падает, а кривая для $6N_A$ колебаний здесь сглаживается. Возможным объяснением этого факта является то, что в этой области добавочные $3N_A$ колебаний влияют на термодинамические свойства. Среднюю частоту этой группы колебаний можно оценить по температуре, при которой они начинают вносить вклад в теплоемкость. Такая оценка дает значение ~ 600 *см*$^{-1}$. Во всей области $T > 50$ °К значение $\Theta^C(T)$ для $9N_A$ колебаний быстро возрастает. Это связано с тем, что внутримолекулярные $3N_A$ колебания не возбуждаются. В сумме частотное распределение для льда, по-видимому, состоит из $3N_A$ колебаний с частотой $\nu < 210$ *см*$^{-1}$, $3N_A$ колебаний со средней частотой 600 *см*$^{-1}$, $3N_A$ внутримолекулярных колебаний с более высокими частотами (здесь они выражены через оптические волновые числа).

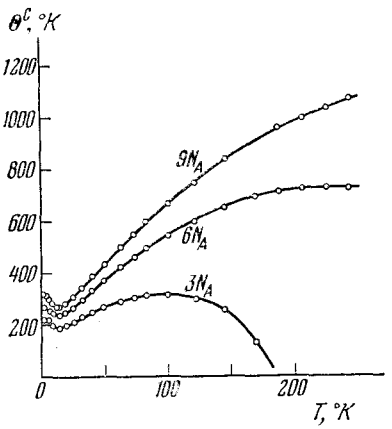


Рис. 5.14.1. Характеристическая температура $\Theta^C(T)$ для льда, вычисленная с учетом $3N_A$, $6N_A$, $9N_A$ колебаний.

5.15. В несверхпроводящем металле электронные энергетические уровни выше основного состояния образуют континуум. Согласно простейшей теории, которая постулирует состояния единичного электрона в соответствии со статистикой Ферми, искомый вклад в теплоемкость будет равен

$$C_{\text{эл}} = \gamma T + (\text{члены более высоких порядков с } T^3,\ T^5 \text{ и т. д.}). \tag{5.15.1}$$

Коэффициент γ прямо пропорционален плотности электронных состояний на уровне Ферми. Члены более высокого порядка в уравнении (5.15.1) очень малы даже при комнатной температуре [60].

Если считать, что колебательные и электронные вклады в теплоемкость аддитивны, тогда в области очень низких температур мы можем скомбинировать уравнения (5.15.1) и (5.3.2) и получить

$$C_v = \gamma T + aT^3 + bT^5 + \ldots \tag{5.15.2}$$

Для получения коэффициентов этого уравнения из экспериментальных данных надо построить график зависимости C_v/T от T^2.

Нам дано C_p для меди, но в области $T < 6\,°K$ разностью $C_p - C_v$ можно пренебречь. Значит, можно построить график зависимости C_p/T от T^2, как показано на рис. 5.15.1.

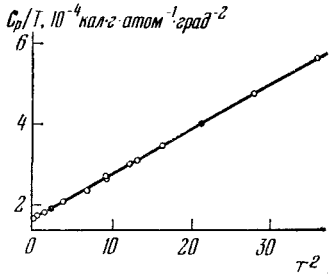


Рис. 5.15.1. Разделение электронного и решеточного вкладов в теплоемкость меди.

В пределах ошибок измерений этот график будет прямой линией. Точка его пересечения с осью ординат дает значение $\gamma = (1{,}66 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-4}$ *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-2}$, а наклон $a = 1{,}132 \times 10^{-3}$ *кал·г-атом*$^{-1}$·*град*$^{-4}$. Последняя величина соответствует $\Theta_0^C = (345 \pm 0{,}5)\,°K$ [см. формулу (5.3.4)].

Чтобы найти коэффициенты b и c, надо воспользоваться данными, полученными для области T от 10 до 15 °K.

5.16. Предположив, как и раньше, что электронный и колебательный вклады в термодинамические свойства можно разделить, по аналогии с уравнением (5.9.2) запишем:

$$\left(\frac{\partial S_{эл}}{\partial V}\right)_T = \frac{\beta_{эл}}{\chi_T}. \tag{5.16.1}$$

Поскольку $S_{эл} = \gamma T$, то

$$\beta_{эл} = \chi_T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_T T. \tag{5.16.2}$$

Объединяя этот результат с формулой (5.9.3), получим коэффициент теплового расширения металла

$$\beta = \chi_T \left[\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_T T + \frac{1}{3}\left(\frac{\partial a}{\partial V}\right)_T T^3 + \ldots\right], \tag{5.16.3}$$

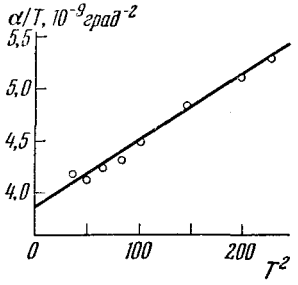


Рис. 5.16.1. Зависимость α/T от T^2 для металлического ванадия.

α — линейный коэффициент термического расширения.

поэтому и на графике зависимости β/T от T^2 колебательный и электронный вклады должны разделяться. На рис. 5.16.1 приведен график зависимости α/T от T^2 (для металлического ванадия $\beta = 3\alpha$).

В пределах ошибок измерений

$$\alpha = (3{,}9 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-9} T + (7 \pm 1) \cdot 10^{-12} T^3. \tag{5.16.4}$$

Разумеется, при высоких температурах этим выражением не всегда можно пользоваться (см. решение задачи 5.9).

Для решения второй части задачи начнем с определения γ (см. формулу (5.5.3)). Запишем:

$$\gamma_{эл} = \frac{\beta_{эл} V}{\chi_T C_{эл}}, \qquad \gamma_{колеб} = \frac{\beta_{колеб} V}{\chi_T C_{колеб}}.$$

Подставив численные значения, для $T = 1\,°K$ получим

$$\gamma_{эл} = 1{,}7 \pm 0{,}1, \quad \gamma_{колеб} = 0{,}9 \pm 0{,}1.$$

Для газа из свободных электронов $\gamma_{эл} = {}^2/_3$ (см. [61]). Для металлов значение $\gamma_{эл}$ часто оказывается бо́льшим.

5.17. В твердом теле вблизи температуры плавления определенный вклад в теплоемкость может внести образование вакансий. В частности,

$$\Delta C_p = \left(\frac{\partial n_s h_s}{\partial T}\right)_p, \tag{5.17.1}$$

где n_s — число вакансий, а h_s — энтальпия образования вакансии. Число n_s задается соотношением

$$n_s = N_A \exp\frac{s_s}{k} \cdot \exp\left(-\frac{h_s}{kT}\right), \tag{5.17.2}$$

здесь N_A — число Авогадро, а s_s — энтропия образования вакансии. Если принять, что h_s и s_s не зависят от T, то из (5.17.1) и (5.17.2) получим

$$\Delta C_p T^2 = \frac{h_s^2}{k} \exp\frac{s_s}{k} \exp\left(-\frac{h_s}{kT}\right). \tag{5.17.3}$$

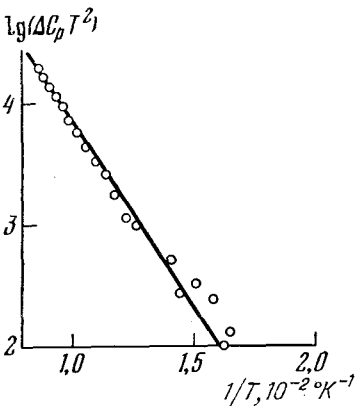


Рис. 5.17.1. Зависимость $\lg(\Delta C_p T^2)$ от $1/T$ для твердого криптона.

Энтальпию образования вакансии тогда можно определить по наклону графика зависимости $\ln(\Delta C_p T^2)$ от $1/T$.

На самом деле оценить ΔC_p по экспериментальным данным непросто. В области предплавильных температур в повышение теплоемкости может внести вклад не только образование вакансий, но, например, и ангармонизм или наличие примесей. В случае криптона можно оценить ΔC_p по разности между табличными данными для C_p и значением C_p, полученным путем экстраполяции графика C_p в области 60—75 °K. График зависимости $\lg(\Delta C_p T^2)$ от $1/T$ для полученных таким образом значений ΔC_p (для твердого криптона) показан на рис. 5.17.1.

В результате получается энтальпия образования вакансий, равная 1770 *кал·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$. Анализ данных о термическом расширении приводит к весьма близкому результату [62].

5.18. а) В общем случае можно показать [63], что при достаточно высоких температурах ангармоническую составляющую теплоемкости при постоянном объеме можно задать в виде

$$C_v - C_{v\,гарм} = \Delta C_{ангарм} = 3NkAT. \tag{5.18.1}$$

Вычислив $C_{v\,\text{гарм}}$ из формулы для Θ_∞^C, используя табл. 5.1.1 (на стр. 154), а затем построив график зависимости ΔC от T (рис. 5.18.1), найдем, что равенство (5.18.1.) удовлетворяется в пределах ошибок измерений C_v. По наклону прямой определяем величину A: $A = (6{,}2 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-5}$ *град*$^{-1}$.

б) Если ангармоническая составляющая теплоемкости задана уравнением (5.18.1), то соответствующий вклад в энтропию будет равен

$$\Delta S_{\text{ангарм}} = \int_0^T \frac{\Delta C_{\text{ангарм}}}{T}\, dT = 3NkAT. \tag{5.18.2}$$

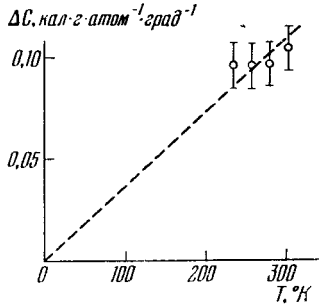


Рис. 5.18.1. Ангармонический вклад в теплоемкость кристаллического германия.

Выражение для энтропии ансамбля гармонических осцилляторов при высоких температурах можно легко вывести из уравнения (5.2.1). Получаем

$$S_{\text{гарм}} = 3Nk\left(1 - \ln\frac{h\nu_g}{kT}\right). \tag{5.18.3}$$

Отсюда следует, что

$$S - S_{\text{гарм}} = \Delta S_{\text{ангарм}} = -3Nk\ln\left(1 + \frac{\Delta\nu_g}{\nu_g}\right) \approx -3Nk\frac{\Delta\nu_g}{\nu_g}. \tag{5.18.4}$$

Здесь ангармонический вклад рассматривался как температурно зависимый сдвиг среднего геометрического значения частоты. Сравнивая выражения для ΔS (5.18.2) и (5.18.4), найдем

$$A = -\left(\frac{\partial \ln \nu_g}{\partial T}\right)_v. \tag{5.18.5}$$

Чтобы найти полный сдвиг частоты ν_g при нагревании кристалла от 100 до 700 °K, необходимо отдельно вычислить сдвиги, обусловленные изменением объема и изменением температуры. Сдвиг ν_g, вызванный изменением объема, задается выражением

$$\left(\frac{\partial \ln \nu_g}{\partial \ln V}\right)_T = -\gamma_\infty, \text{ или } \left(\frac{\Delta\nu_g}{\nu_g}\right)_T = -\gamma_\infty\frac{\Delta V}{V}. \tag{5.18.6}$$

Подстановка численных значений в правую часть уравнения (5.18.7) дает следующее значение: $100\left(\frac{\Delta\nu_g}{\nu_g}\right)_T = -(0{,}77 \pm 0{,}03)\,\%$.

Сдвиг ν_g, вызванный температурным изменением, задается уравнением (5.18.5) в виде

$$\left(\frac{\Delta\nu_g}{\nu_g}\right)_v = -A\,\Delta T. \tag{5.18.7}$$

При $A = (6{,}2 \pm 0{,}6) \cdot 10^{-5}$ *град*$^{-1}$ имеем: $100\left(\frac{\Delta\nu_g}{\nu_g}\right)_v = (-3{,}7 \pm 0{,}4)\,\%$, и, следовательно, $100\left(\frac{\Delta\nu_g}{\nu_g}\right)_{\text{полн}} = (-4{,}5 \pm 0{,}4)\,\%$.

Этот результат хорошо согласуется с результатом, полученным путем непосредственного наблюдения за изменением частоты при изменении температуры для некоторых нормальных мод решетки германия.

5.19. В настоящее время не существует строгой теории теплопроводности твердых тел. В то же время из анализа соответствующих экспериментальных данных можно извлечь сведения о некоторых характеристиках теплопроводности. Существует неточное, но удобное соотношение для теплопроводности твердого тела:

$$K = {}^1/_3 C_v \bar{c} \Lambda, \qquad (5.19.1)$$

где C_v — теплоемкость, $\bar{c}$ — средняя скорость распространения волн в решетке, а Λ — средняя длина их свободного пробега [64].

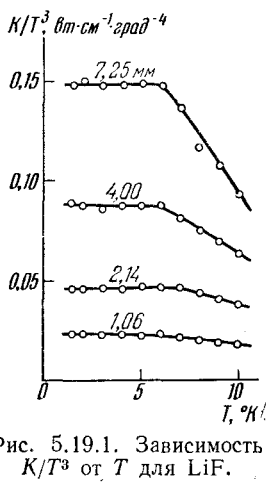


Рис. 5.19.1. Зависимость K/T^3 от T для LiF.

Мы уже видели, что при низких температурах C_v можно разложить в ряд (см. формулу (5.3.2)). Это значит, что для анализа данных экспериментов при низкой температуре на основе формулы (5.19.1) удобно строить график зависимости K/T^3 от T. Этот график показан на рис. 5.19.1. Для каждого из образцов K/T^3 стремится к постоянному значению в области $T < 7\,°\text{K}$. Так как характеристическая температура для LiF равна 735 °K (см. задачу 5.4), то в области $T < \Theta/50 \approx 15\,°\text{K}$ C_v должно задаваться первым членом выражения (5.3.2) с точностью, большей 1%. Отсюда следует, что резкое убывание K/T^3 при $T > 7\,°\text{K}$ вызывается изменением отличных от C_v величин.

Средняя скорость волн решетки слабо зависит от температуры, но средняя величина свободного пробега должна изменяться как $1/T$ [64], если величина Λ по порядку величины близка к размерам образца.

График зависимости K/T^3 ($T < 7\,°\text{K}$) от размеров образца для образцов LiF представляет собой прямую линию (график не приводится). На нем хорошо видны граничные условия для K при низких температурах. Детальный анализ [65] приводит к выводу, что

$$K = (0{,}21 \pm 0{,}02)\,\delta T^3 \ \textit{вт} \cdot \textit{см}^{-1} \cdot \textit{град}^{-1},$$

где δ — ширина образца.

5.20. При промежуточных и более высоких температурах термическое сопротивление диэлектрика в основном определяется

рассеянием тепловой энергии, вызываемым взаимодействием волн решетки (т. е. взаимодействием фононов). При достаточно высоких температурах ($T \geqslant \Theta$) вероятность рассеяния становится пропорциональной T. Это можно увидеть непосредственно из следующих соображений: C_v стремится к постоянному значению, зависимость средней скорости от температуры несущественная и, следовательно, K в выражении (5.19.1) сильнее всего зависит от Λ, которая в свою очередь зависит от $1/T$ (см. задачу 5.19).

Доказательство, опирающееся на модель Дебая [64], показывает, что ниже классической области теплопроводность должна экспоненциально убывать при возрастании температуры. В пределе теплопроводность будет, разумеется, ограничена предельным рассеянием, как было показано в задаче 5.19.

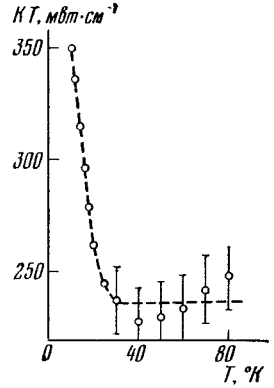


Рис. 5.20.1. Зависимость KT от T для твердого аргона.

На рис. 5.20.1 приведен график зависимости KT от T для твердого аргона. В пределах ошибок измерений KT принимает постоянное значение, равное примерно 235 *мвт·см*$^{-1}$ при $T > 30\,°K$. Резкое возрастание KT в области $T < 30\,°K$ соответствует экспоненциальному изменению K, но для определения точной формы температурной зависимости K имеющихся данных недостаточно.

5.21. Полное выражение для теплового сопротивления металла должно содержать две составляющие: вклад от рассеяния фононов (см. задачи 5.19 и 5.20) и дополнительные вклады, возникающие из-за наличия электронов. В то же время в большинстве металлов только малая часть тепла переносится фононами. Для решения нашей задачи надо рассмотреть только электронное тепловое сопротивление $W_{эл}$. Его можно разделить на два вклада [64].

а) Первый вклад W_0 возникает из-за рассеяния электронов статическими дефектами (примеси, изотопы, вакансии и т. д.). Если использовать общее соотношение для K, т. е. формулу (5.19.1), то Λ становится независимой от температуры, если ν существенно. А так как мы можем считать $C_{эл} = \gamma T$ (см. задачу 5.15), то получаем

$$W_0 = \beta/T. \qquad (5.21.1)$$

б) Второй вклад W_i, возникающий из-за рассеяния электронов колебаниями решетки, можно определить, только если в явном виде известна функция $G(\nu)$ (допущения, принятые в модели Дебая, оказываются недостаточными). В области длинных волн, где в уравнениях (5.3.1) и (5.3.2) преобладают первые члены, величина W_i должна определяться выражением

$$W_i = \alpha T^2 + (\text{члены более высокого порядка с } T^4 \text{ и т. д.}). \qquad (5.21.2)$$

Объединяя (5.21.1) и (5.21.2), получим

$$\frac{1}{K} = W_{эл} = W_0 + W_i = \frac{\beta}{T} + \alpha T^2 + \ldots \qquad (5.21.3)$$

Чтобы разделить эти два вклада, начертим график зависимости T/K от T^3 для калия (рис. 5.21.1). Пересечение этой прямой с осью ординат ($T^3 = 0$) дает довольно точное значение $\beta = 0{,}55 \pm 0{,}03$.

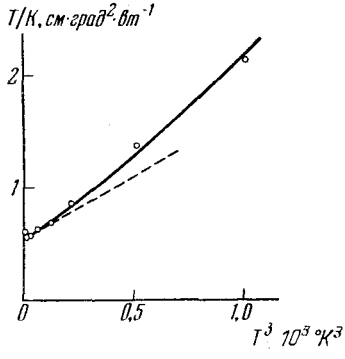


Рис. 5.21.1. Разделение вкладов в электронное тепловое сопротивление калия от рассеяния на дефектах и на фононах.

Коэффициент α можно определить по предельному наклону, показанному пунктирной линией, но, конечно, при этом возможна большая ошибка.

6. Дефекты в кристаллах

6.1. Рассмотрим некий твердый раствор с общим числом атомов N. Пусть c — концентрация атомов A, а $(1-c)$ — атомов B. Чтобы найти свободную энергию этой системы, необходимо вычислить внутреннюю энергию $E_0(c)$ и энтропию S.

Пусть V_{AA}, V_{BB}, V_{AB} — энергии связи для трех первых ближайших координационных сфер. Число связей AA, BB и AB будет соответственно равно $N_{AA} = {}^1/_2 Nzc^2$, $N_{BB} = {}^1/_2 Nz(1-c)^2$, $N_{AB} = Nzc(1-c)$; здесь z — координационное число.

$$E_0(c) = N_{AA}V_{AA} + N_{BB}V_{BB} + N_{AB}V_{AB} =$$
$$= {}^1/_2 Nz\,[cV_{AA} + (1-c)V_{BB} + c(1-c)(2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB})].$$

График этой функции показан на рис. 6.1.1, *а*.

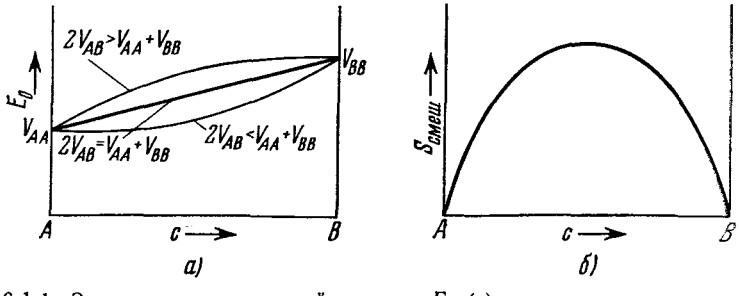


Рис. 6.1.1. Зависимость внутренней энергии E_0 (*а*) и энтропии смешения $S_{смеш}$ (*б*) от состава неупорядоченного твердого раствора.

Рассмотрим теперь энтропию смешения $S_{смеш}$. Пусть n — число атомов A, входящих в общее число N атомов. Так как $S = k \ln w$ (k — постоянная Больцмана, w — термодинамическая вероятность),

то

$$S_A = k \ln (n!), \quad S_B = k \ln [(N-n)!], \quad S_{AB} = k \ln (N!).$$

Если воспользоваться приближением Стирлинга,

$$\ln x! \approx x \ln x - x \quad \text{для} \quad x \gg 1,$$

то энтропию смешения можно записать как

$$S_{AB} - S_A - S_B = k \ln \frac{N!}{n!\,(N-n)!} = -kN\,[c \ln c + (1-c) \ln (1-c)].$$

Эта функция показана на рис. 6.1.1, *б*.

Свободная энергия системы при температуре T °К равна

$$F = E - TS = E_0(c) - TS_{\text{смеш}} + K(c, T),$$

где

$$K(c, T) = \int_0^T C_p\, dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT.$$

На рис. 6.1.2 показаны три возможных вида этих кривых в зависимости от состава неупорядоченного твердого раствора,

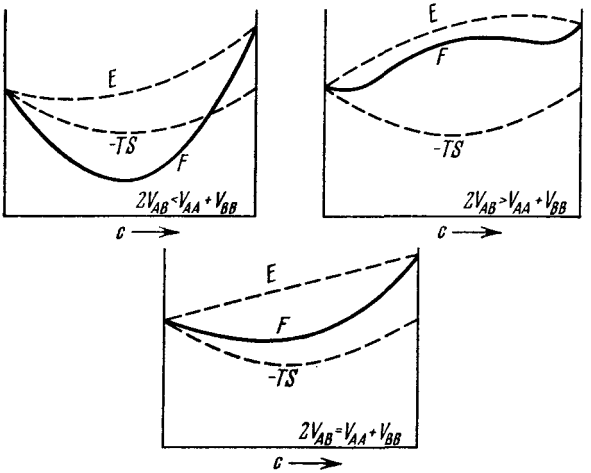


Рис. 6.1.2. Три вида зависимости свободной энергии от состава неупорядоченного твердого раствора.

а на рис. 6.1.3 — один из видов функции F при разных температурах. Минимумы на кривых рис. 6.1.3 с ростом температуры постепенно сглаживаются. По этим минимумам можно определить пределы растворимости первичного твердого раствора, пользуясь

правилом рычага (как показано на рис. 6.1.4). Характер зависимости предела растворимости от температуры определяется

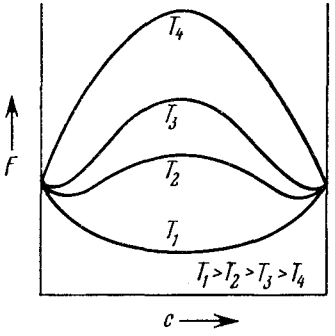


Рис. 6.1.3. Зависимость свободной энергии F от состава твердого раствора, в котором энергии связи V_{AA} и V_{BB} равны, а $2V_{AB} > V_{AA} + V_{BB}$.

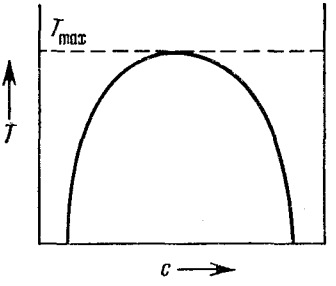


Рис. 6.1.4. Предел растворимости в твердом состоянии для бинарной системы, изображенной на рис. 6.1.3.

следующим образом. Пусть $V_{AA} = V_{BB}$, $A = {}^1/_2 z\,(2V_{AB} - 2V_{AA})$, тогда

$$E_0(c) = {}^1/_2 NzV_{BB} + NAc\,(1-c).$$

В точке минимума

$$\frac{\partial F}{\partial c} = 0 = NA\,(1-2c) + TNk\,[\ln c + 1 - \ln(1-c) - 1].$$

Искомое выражение для предела растворимости имеет вид

$$\frac{c}{1-c} = \exp\,[-A\,(1-2c)/kT],$$

или, если $c \ll 1$,

$$c = \exp\,(-A/kT).$$

Температура T_{max}, выше которой при любом составе имеется полная растворимость, отвечает концентрации $c = 1/2$. Записав

$$\frac{c}{1-c} = 1 - \frac{A\,(1-2c)}{kT} + \ldots,\ (1-2c)\left[1 - \frac{A}{kT}(1-c)\right] = 0$$

и подставив $c = 1/2$, получим $A = 2kT_{max}$, откуда $T_{max} = A/2k$.

6.2. Принята изотропная упругая модель твердого раствора замещения. V_s — атомный объем растворяемого вещества A, а V_h — атомный объем растворителя B.

Чтобы внедрить атом растворяемого вещества, необходимо сначала сжать объем V_s до размеров V_h, на что потребуется энергия

$$\frac{1}{2} K \left(\frac{V_h - V_s}{V_s}\right)^2 V_s,$$

где K — модуль объемного сжатия.

Когда атом растворяемого вещества внедрен, а сжимающие силы сняты, тогда и A и B деформируются, а равновесная энергия изменяется на величину

$$\frac{4}{9}\mu\frac{(V_{\text{несоотв}})^2}{\Omega},$$

где μ — модуль сдвига, Ω — средний атомный объем, $V_{\text{несоотв}}$ — объемное несоответствие между обеими решетками в недеформированном состоянии (коэффициент Пуассона принят равным 1/3) [66].

Пусть общее число атомов равно N, а атомная концентрация растворенного вещества равна c. Тогда по закону Вегарда объем растворенного вещества равен

$$V(c) = Nc(\Omega + V_{\text{несоотв}}) + N(1-c)\Omega.$$

В разбавленном растворе относительное изменение объема при изменении концентрации равно

$$\frac{1}{V}\frac{dV}{dc} = \frac{V_{\text{несоотв}}}{\Omega},$$

поэтому относительное изменение диаметра внедренного атома

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dc} = \frac{1}{3}\frac{V_{\text{несоотв}}}{\Omega} = \frac{r_A - r_B}{\bar{r}} = \varepsilon.$$

Здесь r_A и r_B — атомные радиусы соответственно растворенного вещества и растворителя, $\bar{r}$ — значение радиуса, среднее между r_A и r_B. Очевидно, энергия, затрачиваемая на внедрение атома A, равна $4\mu\varepsilon^2\Omega$, а энергия, которую надо затратить, чтобы внедрить Nc атомов A, равна $4\mu\varepsilon^2\Omega Nc$.

Аналогично, чтобы внедрить $(1-c)N$ атомов B в растворитель A, нужно затратить энергию, равную $4\mu\varepsilon^2\Omega N(1-c)$. (*Замечание*. Модули сдвига матрицы и включения считаются одинаковыми.)

Отсюда следует, что внутренняя энергия системы (см. задачу 6.1) задается равенством

$$E_0(c) = 4\mu\varepsilon^2\Omega Nc(1-c).$$

Это параболическая зависимость от концентрации, сходная с зависимостью, которая предсказывается на основе химической модели (см. задачу 6.1), но с постоянной взаимодействия $A = 4\mu\varepsilon^2\Omega$. Положив $A = 2kT_{\max}$ и приняв разумный критерий растворимости, а именно, $T_{\max} < T_{\text{пл}}$ (температура плавления), получим критическое значение деформационного параметра

$$|\varepsilon| = \sqrt{\frac{kT_{\text{пл}}}{2\mu\Omega}}.$$

Воспользуемся правилом Ричарда: энтропия смешения для металлов по порядку величины равна газовой постоянной, т. е.

$Q_{пл}/T_{пл} \approx R$, где $Q_{пл}$ — скрытая теплота плавления, и правилом Брэгга: удельная (на 1 *см*^{3}) скрытая теплота плавления равна $0{,}034\mu$. Тогда

$$\frac{kT_{пл}}{\mu\Omega} = \frac{RT_{пл}}{\mu V_m} = \frac{Q_{пл}}{\mu V_m},$$

где V_m — молярный объем. Отсюда получаем $|\varepsilon| = 13\%$.

6.3. а) Пусть U — энергия, необходимая для образования дефекта Шоттки, n — число вакантных узлов решетки, а N — число узлов решетки, занятых атомами. Тогда суммарная энергия, необходимая для образования n дефектов, равна $E = nU$. Энтропия системы $S = k \ln w$, причем вероятность w определяется как

$$w = \frac{(N+n)!}{n!\,N!}.$$

Отсюда следует, что если воспользоваться приближением Стирлинга

$$\ln x! \approx x \ln x - x \quad \text{для} \quad x \gg 1,$$

то свободная энергия при температуре T °K получится равной

$$F = E - TS = nU - kT\,[(N+n)\ln(N+n) - n\ln n - N\ln N].$$

При равновесии

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 = U - kT \ln \frac{N+n}{n},$$

$$\frac{n}{n+N} = \exp(-U/kT) = c,$$

где c — концентрация дефектов в расчете на число атомных узлов. Для металлов обычно $U \approx 1$ *эв*, так что равновесная концентрация вакансий при комнатной температуре получается порядка 10^{-5}. Если $n \ll N$, то число дефектов будет

$$n = N \exp(-U/kT).$$

б) Пусть U — энергия, необходимая, чтобы внедрить один атом, N — общее число узлов решетки, N' — число возможных межузельных положений, а n — число межузельных положений, занятых атомами. Вероятность w равна

$$w = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\,\frac{N'!}{n!\,(N'-n)!}.$$

Подставляя значение w в выражение для свободной энергии, получаем, что при равновесии

$$\frac{U}{kT} = \ln \frac{n^2}{(N-n)(N'-n)},$$

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp(-U/kT),$$

$$\frac{n}{\sqrt{NN'}} = \exp(-U/2kT), \quad \text{если} \quad n \ll N,\ N'.$$

Для кубического кристалла $N' = N$, поэтому равновесная концентрация дефектов Френкеля при температуре T °К оказывается равной

$$c = \exp(-U/2kT).$$

6.4. Упорядоченная ОЦК структура состоит из двух взаимно проникающих простых кубических решеток, обозначенных на рис. 6.4.1 буквами α и β. Упорядочение полное, если каждая из решеток содержит только один сорт атомов.

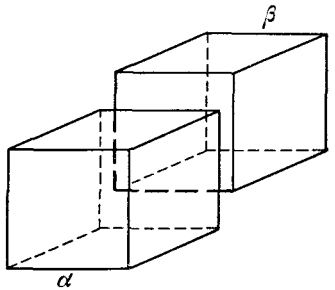


Рис. 6.4.1. Две взаимно проникающие простые кубические решетки, из которых составлена упорядоченная ОЦК решетка.

В качестве параметра упорядочения можно выбрать отношение числа атомов A в α-решетке к числу всех атомов A, т. е. $N_{A,\alpha}/N_A$, но удобнее выбрать параметр $(2N_{A,\alpha}/N_A) - 1$, поскольку тогда два упорядоченных состояния будут записываться как ± 1. Это видно из табл. 6.4.1.

Таблица 6.4.1

Параметр упорядочения	A атомов в решетке α		
	все	50%	ни одного
$\frac{N_{A,\alpha}}{N_A}$	1	1/2	0
$2\frac{N_{A,\alpha}}{N_A} - 1$	1	0	—1
	Состояние		
	полностью упорядоченное	полностью разупорядоченное	полностью упорядоченное

Итак, удобным параметром упорядочения будет

$$w = \frac{2N_{A,\alpha}}{N_A} - 1 = \frac{4N_{A,\alpha}}{N} - 1,$$

где N — число всех атомов. Очевидно,

$$N_{A,\alpha} = {}^1/_4 N(1 + w) = N_{B,\beta},$$
$$N_{A,\beta} = {}^1/_4 N(1 - w) = N_{B,\alpha};$$

здесь латинскими индексами обозначены атомы, а греческими — решетки.

Определим функцию p следующим образом:

$$p(N_{A,\beta}) = \frac{N_{A,\beta}}{N_A}.$$

Рассмотрим теперь числа первых ближайших соседей для каждого сорта атомов. Обозначим их N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}:

$$N_{AA} = {}^1/_2 N p N_{A,\alpha} \cdot 8 p N_{A,\beta} = N(1-w^2).$$

Такое же равенство получим для N_{BB}. Число связей AB, относящихся к атомам A в β-решетке, равно

$$\frac{1}{2} N p N_{A,\beta} \cdot 8 p N_{B,\alpha} = N(1-w)^2.$$

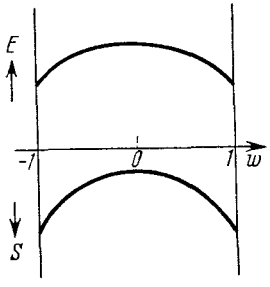


Рис. 6.4.2. Зависимости внутренней энергии E и энтропии S от параметра дальнодействующего упорядочения.

Число связей AB, относящихся к атомам A в α-решетке, равно $N(1+w)^2$. Отсюда следует, что

$$N_{AB} = [(1+w)^2 + (1-w)^2]\, N = 2N(1+w^2).$$

Если V_{AA}, V_{BB}, V_{AB} — соответствующие энергии связи, то полная энергия связи

$$E = V_{AA} N_{AA} + V_{BB} N_{BB} + V_{AB} N_{AB} = \\ = \text{const} + N V w^2,$$

где $V = 2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}$.

Энтропия этой системы при температуре T °K равна

$$S = k \ln \left[\frac{(N_{A,\alpha} + N_{B,\alpha})!}{N_{A,\alpha}!\; N_{B,\alpha}!} \; \frac{(N_{A,\beta} + N_{B,\beta})!}{N_{A,\beta}!\; N_{B,\beta}!} \right],$$

здесь k — постоянная Больцмана. Воспользовавшись приближением

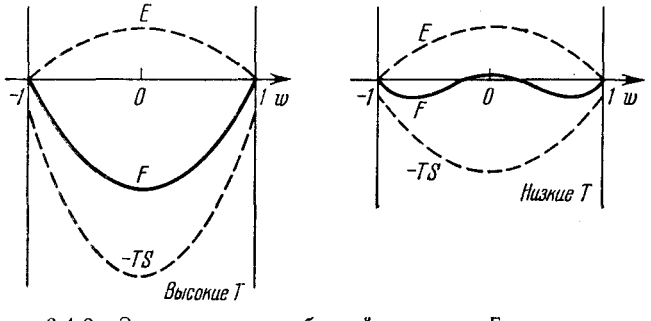


Рис. 6.4.3. Зависимость свободной энергии F от параметра дальнодействующего упорядочения w для высоких и низких температур.

Обратить внимание на то, что при высокой температуре F минимальна при полном разупорядочении, т. е. при $w = 0$.

Стирлинга $\ln x! \sim x \ln x - x$ для $x \ll 1$, получаем

$$S = -Nk[(1+w)\ln(1+w) + (1-w)\ln(1-w) - 2\ln 2].$$

На рис. 6.4.2 схематически показаны зависимости внутренней энергии E и энтропии S от параметра дальнодействующего упоря-

дочения w. Зависимости $E, -TS, F$ от w при разных T даны на рис. 6.4.3.

Равновесная степень упорядочения определяется условием минимума свободной энергии $F = E - TS$ по отношению к параметру упорядочения w. Дифференцируя F по w, получаем

$$2NwV + \frac{NkT}{2} \ln \frac{1+w}{1-w} = 0.$$

График зависимости w от температуры представляет собой монотонно спадающую кривую (рис. 6.4.4). Критической температуре превращения T_c (когда $w = 0$) отвечает условие $\partial^2 F/\partial w^2 = 0$. Очевидно, что $E = NVw^2 + \text{const}$, а вблизи $w = 0$

$$S = \frac{1}{2} Nkw^2 + (\text{члены, содержащие } w^3).$$

Отсюда следует, что

$$F = N\left(V + \frac{1}{2} kT\right) w^2,$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial w^2} = 2N\left(V + \frac{1}{2} kT\right),$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial w^2} = 0, \quad \text{если} \quad T = T_c = -\frac{2V}{k}.$$

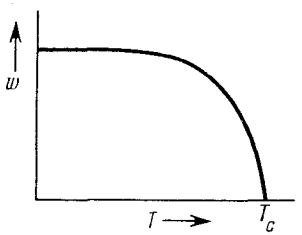


Рис. 6.4.4. Зависимость параметра дальнодействующего упорядочения w от температуры.

Так как для неупорядоченной структуры $V = 2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}$ отрицательно, то, очевидно, значение T_c будет положительным.

6.5. Рассмотрим две параллельные единичные площадки из межузельных атомов, находящиеся на расстоянии l друг от друга

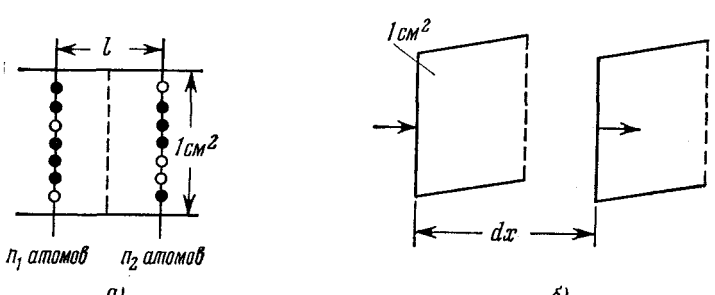


Рис. 6.5.1. Модели, по которым выводятся законы Фика для диффузии межузельных атомов.

(рис. 6.5.1, *а*). Пусть соответствующие числа занятых узлов равны n_1 и n_2. Один атом совершает f скачков в секунду. Поэтому N атомов совершают Nf скачков в секунду, т. е. в целом, если N — общее число атомов, то в секунду происходит Nf скачков.

Отсюда

$$f = \frac{\text{число атомов, совершающих скачки за 1 } сек}{\text{общее число атомов}}.$$

Поток диффундирующих через площадку AB атомов равен

$$J = \frac{1}{2} n_1 f - \frac{1}{2} n_2 f.$$

(Множитель 1/2 введен потому, что половина атомных скачков происходит в одном направлении, а вторая половина — в противоположном.)

Объемная концентрация межузельных атомов $c = n/l$, и если $l \sim b$, то

$$J = \frac{1}{2} bf (c_1 - c_2), \qquad c_1 - c_2 = \frac{\partial c}{\partial x} b.$$

Отсюда получаем

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x},$$

где $D = \frac{1}{2} b^2 f$ — коэффициент диффузии.

Рассмотрим теперь единичную площадку на расстоянии dx (рис. 6.5.1, *б*):

$$\frac{\partial c}{\partial t} dx = J - \left(J + \frac{\partial J}{\partial x} dx\right) = -\frac{\partial J}{\partial x} dx.$$

Изменение концентрации во времени $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right)$.

Для перескока межузельного атома из одного положения в соседнее нужно сообщить ему дополнительную энергию, чтобы он мог «протиснуться» между мешающими ему атомами матрицы. Допустим, что этот процесс представляет собой случайное блуждание. Можно полагать, что частота его будет выражаться так:

$$f = \nu \exp(-\Delta V/kT),$$

где ν — постоянная, ΔV — потенциальный барьер между соседними межузельными положениями, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана.

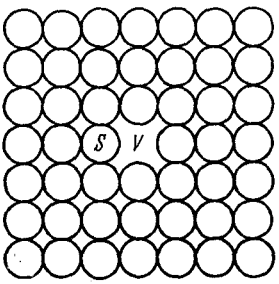


Рис. 6.5.2. Корреляционные эффекты при самодиффузии.

Поскольку необходимо, чтобы рядом с занятым междуузлием было незанятое, предположение о случайных блужданиях годится только для диффузии межузельных атомов в очень разбавленных растворах. Это предположение недопустимо в случае диффузии атомов замещения, где весьма существенны эффекты корреляции. Разберем пример такого эффекта.

Пусть (рис. 6.5.2) атом замещения S перескакивает в вакантный узел V. Но если не уйдет новая вакансия или не подойдет другая вакансия, весьма вероятно, что S и V снова обменяются местами, т. е. диффузия не будет процессом случайного блуждания.

6.6. а) Кристаллическая структура налагает геометрические ограничения на коэффициент диффузии. Как пример рассмотрим диффузию внедренных атомов в ОЦК структуре.

На рис. 6.6.1 показаны две смежные плоскости (A и B) из межузельных атомов в элементарной ОЦК ячейке. На плоскости A имеется один (4/4) межузельный атом, который может перескочить на плоскость B. Из каждых двух межузельных атомов один не может перескакивать, потому что на пути находится объемноцентрирующий атом. Поэтому из 1,5 межузельного атома на плоскости A только 2/3 могут перескакивать на плоскость B. Таким образом, эффективная частота скачков равна $f_{эфф} = {}^2/_3 f$. Длина перескока $b = {}^1/_2 a$, где a — параметр решетки. Поэтому коэффициент диффузии для межузельной диффузии в ОЦК кристалле будет равен

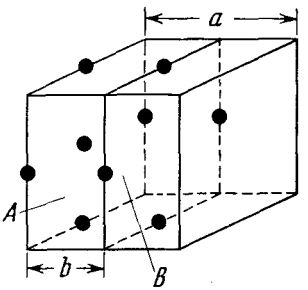


Рис. 6.6.1. Межузельные положения в элементарной ОЦК ячейке.

$$D = {}^1/_4 a^2 \cdot {}^2/_3 f = {}^1/_6 a^2 \nu \exp(-\Delta V/kT).$$

б) Температурная зависимость очевидна из классической статистико-механической трактовки частоты скачков (см. задачу 6.5). Дальнейшие термодинамические ограничения коэффициента диффузии обусловлены тем, что потенциальное поле $V(x)$, в котором движется межузельный атом, является полем колебательным, поэтому $V(x)$ нужно заменить полем

$$V(x) \to V(x, y, z, X, p_x, p_y, p_z, P),$$

где X — координаты всех атомов, кроме атома, находящегося в точке (x, y, z), а P — их моменты. Следовательно, ΔV нужно заменить изменением свободной энергии ΔG, необходимым, чтобы медленно двигать диффундирующий межузельный атом от дна к вершине потенциального барьера. (Величина ΔG называется свободной энергией активации.) Тогда коэффициент диффузии для межузельной диффузии, например в ОЦК кристалле, можно записать так:

$$D = {}^1/_6 a^2 \nu \exp(-\Delta G/kT),$$

где величина ΔG на основании уравнения Гиббса — Гельмгольца

равна $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T\frac{\partial \Delta G}{\partial T}$. Считая ΔH и ΔT не зависящими от температуры, получаем

$$D = {}^1/_6 a^2 \nu \exp(\Delta S/k) \cdot \exp(-\Delta H/kT).$$

(Заметим, что наклон кривой $\ln D\,(1/T)$ равен ΔH, а не ΔG.) Обычно записывают:

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/kT),$$

где $D_0 \approx \frac{1}{6} a^2 \nu \approx \frac{1}{6} \cdot 10^{-15} \cdot 10^{13} \approx 10^{-3}$. Экспериментально получено, что $D_0 \approx (0{,}1 \div 10)$. Эта аномалия обусловлена энтропийным фактором $\exp(\Delta S/k)$, который можно оценить следующим образом.

Рассмотрим модель, построенную на основании теории упругости:

$$\Delta G = \text{const} \cdot \mu,$$

где μ — модуль сдвига. Имеем

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\text{const} \cdot \frac{d\mu}{dT},$$

$$\frac{\Delta S}{\Delta G} = -\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT} = -\frac{d(\ln \mu)}{dT},$$

т. е. $\Delta S/\Delta G$ определяется скоростью изменения модуля сдвига при изменении температуры. Подставляя $\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT} \approx (-3 \cdot 10^{-4})\ {}^\circ\text{C}^{-1}$, $\Delta H \approx \Delta G \approx 2$ *эв*, получаем

$$\exp(\Delta S/k) \sim 10^2 \div 10^3,$$

а $D_0 \sim 10^{-3} \div 1$. [Такая же поправка относится и к растворимости (задача 6.1), где $\exp(\Delta S/k) \sim 10 \div 10^2$, и к образованию вакансий (задача 6.3), где $\exp(\Delta S/k) \sim 10^3$.]

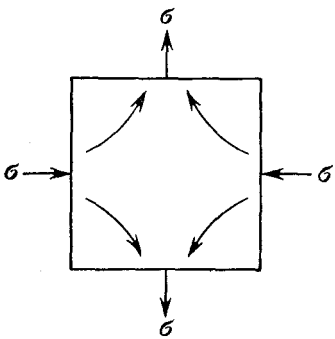


Рис. 6.6.2. Миграция точечных дефектов под действием напряжения.

Стрелками внутри образца показаны пути миграции атомов.

в) Рассмотрим кристалл, к которому приложено чисто сдвиговое напряжение (рис. 6.6.2). Приложенное напряжение может совершать работу, рождая вакансии на растянутых гранях и перенося их к сжатым граням. Пусть U — энергия образования вакансии. В присутствии приложенного напряжения сдвига $\sigma\sqrt{2}$ эта энергия уменьшается до $U - \sigma a^3$, если считать, что a^2 — площадь, приходящаяся на один атом, на которую действует нормальное напряжение, а σa^3 — работа, которую надо затратить, чтобы удалить этот атом.

Таким образом, при тепловом равновесии концентрация вакансий на растянутых гранях больше, чем на сжатых, на величину $\exp(2\sigma a^3/kT)$, т. е. эффект приложенного напряжения заключается в том, что изменяется градиент концентраций вакансий.

Считая, что к результирующей диффузии вакансий можно применять законы Фика, получаем, что поток атомов равен $\text{const} \times \times \frac{D}{a^3 l} \cdot \frac{2\sigma a^3}{kT}$, где l — длина образца, D — коэффициент диффузии, а $\sigma a^3 \ll kT$.

Прирост деформации, обусловленный каждой перенесенной вакансией, равен a^3/l, поэтому скорость деформации оказывается равной

$$\dot{\varepsilon} = \text{const} \cdot \frac{2\sigma a^3 D}{l^2 kT}.$$

6.7. Эту задачу впервые решали Гринвуд и Спейт [67] для случая миграции газовых пузырьков продуктов расщепления в ядерном горючем.

Рассмотрим сферическую пóру с диаметром, равным целому числу межатомных расстояний na. Объем такой поры, равный $^1/_6\pi(na)^3$, в $^1/_6\pi n^3$ раз больше объема атома матрицы. Поэтому, если атом с поверхности перескакивает на расстояние a, то пузырек газа перескакивает на расстояние $6a/\pi n^3$. Кроме того, так как на поверхности пузырька имеется πn^2 атомов, частота скачков пузырька равна $\pi n^2 f$, если f — частота скачка для атома, диффундирующего сквозь поверхность пузырька. Считая движение такой поры аналогичным броуновскому движению, приходим к выводу, что коэффициент диффузии D пропорционален произведению частоты скачка на квадрат длины скачка (см. задачу 6.5), т. е.

$$D = \frac{6a^2 f}{\pi n^4}.$$

Если считать, что вид f такой же, как в задачах 6.5 и 6.6, то эту формулу можно переписать так:

$$D = \frac{6a^2 \nu}{\pi n^4} \exp\frac{\Delta S}{k} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right),$$

где ν — дебаевская частота, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, а ΔS и ΔH — соответственно изменения энтропии и энтальпии при изменении свободной энергии ΔG, необходимом для того, чтобы продвинуть диффундирующий атом сквозь энергетический барьер между соседними узлами решетки.

Поскольку длина скачка обратно пропорциональна n^3, а частота его прямо пропорциональна n^2, то очевидно, что миграция поры в результате поверхностной диффузии должна происходить со скоростью, обратно пропорциональной n. Иначе говоря, скорость миграции обратно пропорциональна радиусу поры.

6.8. Поле напряжений клиновидной дислокации обладает цилиндрической симметрией и не меняется при отражении в пло-

скости симметрии, проходящей через любой радиус на рис. 6.8.2. Поэтому два главных напряжения являются радиальными и поперечными по отношению к радиусу, а величины их не зависят от θ. Это значит, что если нанести на рис. 6.8.2,*а* полярную сетку, то на рис. 6.8.2,*б* сетка получится такой же, но расстояния между радиусами окажутся немного больше (хотя будут равны друг другу), а расстояния между соседними кругами окажутся неодинаковыми. Таким образом, u_θ пропорционально r и линейно зависит от θ, а u_r не зависит от θ.

На основании геометрии рис. 6.8.2,*а* и *б* имеем

$$u_\theta = \frac{\Omega}{2\pi}\left(\theta + \frac{1}{2}\pi\right) r.$$

Для удобства запишем

$$u_r = \frac{\Omega}{2\pi} r f(r).$$

Компоненты относительных смещений в прямоугольной системе координат будут

$$u = \frac{\Omega}{2\pi}\left[fx - \left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) y\right], \qquad v = \frac{\Omega}{2\pi}\left[\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right) x + fy\right].$$

Используя уравнение (6.8.1), находим компоненты смещений для краевой дислокации

$$\begin{aligned} u &= \frac{b}{2\pi}\left[\theta + (1 - rf')\frac{xy}{r^2}\right] + \frac{b}{4}, \\ v &= \frac{b}{2\pi}\left[-f + (1 - rf')\frac{y^2}{r^2}\right] - \frac{b}{2\pi}. \end{aligned} \tag{6.8.2}$$

Здесь $b/4$ и $b/2\pi$ — трансляции тела как жесткого целого; ими можно пренебречь. Эти смещения должны удовлетворять уравнениям равновесия

$$(1 - 2\nu)\nabla^2 u + \frac{\partial e}{\partial x} = 0, \qquad (1 - 2\nu)\nabla^2 v + \frac{\partial e}{\partial y} = 0,$$

где $e = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}$ представляет собой дилатацию.

Если ввести вращение

$$\omega = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right),$$

то уравнения равновесия примут вид

$$\frac{\partial(\alpha e)}{\partial r} = \frac{\partial \omega}{\partial y}, \qquad \frac{\partial(\alpha e)}{\partial y} = -\frac{\partial \omega}{\partial x},$$

где $\alpha = (1 - \nu)/(1 - 2\nu)$. В точке (r, θ) получим

$$\frac{\partial(\alpha e)}{\partial r} = \frac{1}{r}\frac{\partial \omega}{\partial \theta}, \tag{6.8.3а}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial(\alpha e)}{\partial \theta} = -\frac{\partial \omega}{\partial r}. \tag{6.8.3б}$$

Из рис. 6.8.2,*а* и *б* следует, что

$$\omega = \frac{\Omega}{2\pi}\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right).$$

Согласно уравнению (6.8.3а) получаем

$$\alpha e = \frac{\Omega}{2\pi}(\ln r + \text{const}). \qquad (6.8.4)$$

Если вводится клиновидная дислокация, то объем диска единичной толщины и радиуса r изменяется на

$$2\pi r u_r(r) = \int_0^r 2\pi e r\, dr,$$

что дает

$$rf(r) = \frac{2\pi}{\Omega} u_r = \frac{r}{2\alpha}\ln r + \text{const}\cdot r,$$

причем произведением $\text{const}\cdot r$, представляющим собой трансляцию тела как жесткого целого, можно пренебречь.

Подставляя величину f в уравнения (6.8.2), находим смещения, обусловленные дислокацией:

$$u = \frac{b}{2\pi}\left[\operatorname{arctg}\frac{y}{x} + \frac{1}{2(1-\nu)}\frac{xy}{r^2}\right],$$

$$v = \frac{b}{2\pi}\left[\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)}\ln\frac{1}{r} + \frac{1}{2(1-\nu)}\frac{y^2}{r^2}\right].$$

6.9. Если трубчатая полость проходит вдоль центра винтовой дислокации, то имеют место два обстоятельства:

1) из-за того, что удален напряженный материал, высвобождается упругая энергия;

2) добавляется поверхностная энергия, связанная со стенками трубки.

Равновесный радиус r_0 трубки найдем из условия равенства этих величин:

$$\frac{\partial}{\partial r_0}\left(2\pi r_0\gamma + \frac{\mu b^2}{4\pi}\ln\frac{r_1}{r_0}\right) = 0;$$

здесь γ — удельная поверхностная энергия, μ — модуль сдвига, $\boldsymbol{b}$ — вектор Бюргерса. Отсюда получаем

$$r_0 = \frac{\mu b^2}{8\pi^2\gamma}.$$

Для большинства кристаллов $\gamma \sim 0{,}1\mu a$, где a — параметр решетки. Ядро дислокации является полым (в физическом смысле), если $r_0 > a$, т. е. если $b > 3a$. Для металлов $b \sim a$, поэтому нельзя ожидать наличия полых винтовых дислокаций.

Область материала под экстра-полуплоскостью краевой дислокации выглядит, как зародыш трещины (рис. 6.9.1). Вопрос в том, может ли из этого зародыша получиться пóра.

Как описано выше, при образовании такой поры высвобождается некая упругая энергия и добавляется некая поверхностная энергия. По теории Гриффитса [68] трещина размером r может расти под действием нормального напряжения σ, если приращение энергии

$$-\frac{\pi}{8}\frac{(1-\nu)\,\sigma^2 r^2}{\mu}+2\gamma r>1,$$

где ν — коэффициент Пуассона. Отсюда следует, что

$$\sigma^2 r>\frac{16\mu\gamma}{\pi(1-\nu)},\quad \text{где}\quad \sigma\approx\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)\,r}.$$

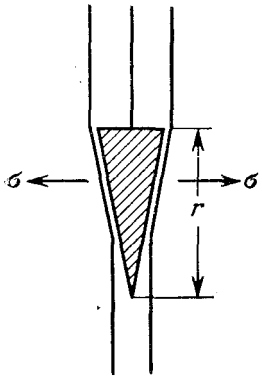


Рис. 6.9.1. Потенциальный зародыш трещины (заштрихован) под экстра-полуплоскостью краевой дислокации.

Ядро дислокации является полым (трещина существует), если $r>a$, т. е. если

$$b>4\sqrt{{}^2/_5\pi(1-\nu)}\;a\sim 3{,}5a.$$

Очевидно, в металлах краевые дислокации не будут полыми.

Итак, приходим к выводу, что в чистых металлах ядра дислокаций не являются полыми, а построены из плохого кристаллического материала; от бесконечных напряжений, следующих из теории, избавляются путем введения нелинейных упругих смещений.

Если в результате сегрегации твердого раствора ядро дислокации оказывается состоящим из материала с меньшей температурой плавления, тогда при нагревании выше этой температуры ядро плавится до равновесного радиуса

$$r_0\approx\frac{\mu b^2}{8\pi^2\gamma_{\text{межфазн}}},$$

где $\gamma_{\text{межфазн}}$ — удельная энергия поверхности раздела твердой и жидкой фаз. При этом

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\text{межфазн}}}\sim\frac{Q_{\text{сублим}}}{Q_{\text{плавл}}}\sim\frac{z_{\text{тверд}}}{z_{\text{жидк}}}\sim 10,$$

здесь $Q_{\text{сублим}}$ и $Q_{\text{плавл}}$ — скрытые теплоты сублимации и плавления, а z — координационное число.

Это означает, что в данном случае γ составляет десятую часть от величины, входившей в вычисление радиуса полого ядра. Следовательно, можно ожидать, что ядро дислокации будет полым при высоких температурах, если $b>2$ Å.

Ясно, что в большинстве металлических систем при повышении температуры материал в ядре дислокации будет испаряться. В керамических «сплавах» диффузионные константы обычно выше,

и поэтому реально возможно существование расплавленных дислокационных ядер.

6.10. Рассмотрим ненапряженное изотропное тело, не содержащее дислокаций. Допустим, что внешняя сила $\boldsymbol{F}_1$, действующая на единицу площади, создает однозначное упругое смещение $\boldsymbol{u}_1$. Упругая энергия такой системы равна

$$U_1 = \frac{1}{2} \int\limits_S \boldsymbol{F}_1 \cdot \boldsymbol{u}_1 \, dS,$$

где S — площадь поверхности, на которую действует внешняя сила.

Введем теперь дислокацию, сделав разрез и приложив затем две силы к плоскостям разреза: силу $\boldsymbol{F}_1$, чтобы сохранить тело жестким, пока производится разрез, и силу $\boldsymbol{F}_2$, чтобы произвести относительное смещение поверхностей разреза на $\boldsymbol{u}_2$. Упругая энергия самой дислокации равна

$$U_2 = \frac{1}{2} \int\limits_A \boldsymbol{F}_2 \cdot \boldsymbol{u}_2 \, dA,$$

если A — площадь поверхностей разреза.

Упругая энергия всей системы равна

$$U = U_1 + U_2 + \text{работа силы } \boldsymbol{F}_1 \text{ при смещении } \boldsymbol{u}_2.$$

(Заметим, что сила $\boldsymbol{F}_1$ совершает работу и на площади S, и, через посредство поля напряжений, на A.)

$$U = U_1 + U_2 + \int\limits_S \boldsymbol{F}_1 \cdot \boldsymbol{u}_2 \, dS + \int\limits_A \boldsymbol{F}_1 \cdot \boldsymbol{u}_2 \, dA. \qquad (6.10.1)$$

Изменим теперь последовательность событий, т. е. сначала образуем дислокацию, а потом приложим внешнюю силу. Тогда упругая энергия всей системы будет

$$U = U_1 + U_2 + \int\limits_S \boldsymbol{F}_2 \cdot \boldsymbol{u}_1 \, dS + \int\limits_A \boldsymbol{F}_2 \cdot \boldsymbol{u}_1 \, dA. \qquad (6.10.2)$$

Но на площадке S сила $\boldsymbol{F}_2 = 0$, а значит, и $\int\limits_S \boldsymbol{F}_2 \cdot \boldsymbol{u}_1 \, dS = 0$. Кроме того, если смещение $\boldsymbol{u}_1$ однозначно, то по обе стороны от разреза оно одинаково, а сила $\boldsymbol{F}_2$ по обе его стороны имеет разные знаки. Поэтому работа, высвобождаемая с одной стороны разреза, уравновешивается работой, потерянной с другой стороны. Следовательно,

$$\int\limits_A \boldsymbol{F}_2 \cdot \boldsymbol{u}_1 \, dA = 0 \quad \text{и} \quad U = U_1 + U_2.$$

Таким образом, энергия нашей системы не зависит от положения дислокации, и тело ведет себя, как упругое, как если бы никаких дислокаций в нем не было.

Коэффициент 1/2 в выражении для U_2 означает, что выполняется закон Гука. Это неверно в той части A, близкой к дислокации, где $\boldsymbol{F}_2$ растет до очень высоких значений, а подынтегральное выражение убывает до $\frac{1}{2}\int\limits_A \boldsymbol{F}_2 \cdot \boldsymbol{u}_2\, dA$.

Допущение, что в отсутствие $\boldsymbol{F}_1$ сила $\boldsymbol{F}_2$ (т. е. сила, необходимая для однородного смещения поверхностей разреза) такая же, как и в присутствии $\boldsymbol{F}_1$, тоже требует, чтобы выполнялся закон Гука. Однако большая сила $\boldsymbol{F}_2$ вблизи дислокации плюс сила $\boldsymbol{F}_1$ рано или поздно создадут отклонения от закона Гука в соответствии с направлением силы $\boldsymbol{F}_1$.

Отсюда следует, что если закон Гука не удовлетворяется, то U_2 в формуле (6.10.2) и U_2 в формуле (6.10.1) различны, и рассуждение неверно.

Рассчитаем плотность дислокаций, необходимых, чтобы данное тело казалось предварительно деформированным на 1%.

Для простоты рассмотрим только винтовые дислокации. Винтовая дислокация, расположенная вдоль оси цилиндра радиусом r, создает сдвиговую деформацию $b/2\pi r = 1/100$.

Очевидно, каждый цилиндр радиусом $r \approx 16b$ должен быть пронизан одной дислокацией. Отсюда следует, что число дислокаций, пронизывающих единичную площадку, будет равно $n = \frac{1}{\pi (16b)^2}$. Подставляя $b \approx 2$Å (значение, типичное для металла), получаем $n \approx 3 \cdot 10^{12}$. Иначе говоря, плотность дислокаций порядка $3 \cdot 10^{12}$ *см*$^{-2}$ создаст предварительную деформацию металлического кристалла на 1%. (В реальном кристалле эта цифра изменится, потому что надо принимать во внимание наличие дислокаций с разными ориентациями, разными векторами Бюргерса и разными знаками.)

6.11. Пусть на рис. 6.11.1 сегмент линии дислокации $d\boldsymbol{l}$ движется на бесконечно малое расстояние $d\boldsymbol{s}$ под действием напряжения σ_{ij}. В результате изменяется энергия E всей системы, т. е. кристалла, содержащего эту дислокацию, находящуюся под напряжением.

Сила, действующая на $d\boldsymbol{l}$, равна $\boldsymbol{F} = \nabla E$. Площадь, заметаемая сегментом дислокации, равна $d\boldsymbol{l} \times d\boldsymbol{s}$, а усилие, действующее на эту площадь, равно $\sigma_{ij} \cdot (d\boldsymbol{l} \times d\boldsymbol{s})$. Относительное смещение двух сторон такой элементарной площадки составляет $\boldsymbol{b}_j$. При этом производится работа

$$\boldsymbol{b}_j \cdot (\sigma_{ij} [d\boldsymbol{l} \times d\boldsymbol{s}]) = \boldsymbol{b}_j \sigma_{ij} \cdot (d\boldsymbol{l} \times d\boldsymbol{s}) = (\boldsymbol{b}_j \sigma_{ij} \times d\boldsymbol{l}) \cdot d\boldsymbol{s}.$$

(Воспользовались тем, что $\boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) \cdot \boldsymbol{c}$ равно объему одного и того же параллелепипеда (рис. 6.11.2).) Отсюда получаем

$$\boldsymbol{F} = \nabla E = \boldsymbol{b}_j \cdot \sigma_{ij} \times d\boldsymbol{l}.$$

Это и есть формула Пича — Кёлера [69]. Из уравнения следует, что сила $\boldsymbol{F}$ направлена по нормали к линии дислокации. Заметим, что

$$b_j\sigma_{ij}=\begin{pmatrix}b_1\\b_2\\b_3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\sigma_{11}&\sigma_{12}&\sigma_{13}\\\sigma_{21}&\sigma_{22}&\sigma_{23}\\\sigma_{31}&\sigma_{32}&\sigma_{33}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\sigma_{11}b_1+\sigma_{12}b_1+\sigma_{13}b_1\\\sigma_{21}b_2+\sigma_{22}b_2+\sigma_{23}b_2\\\sigma_{31}b_3+\sigma_{32}b_3+\sigma_{33}b_3\end{pmatrix}=f_i$$

и что f_i имеет три компоненты и представляет собой силу. Полученный результат является общим, т. е. направление f_i имеет компоненты, соответствующие скольжению и переползанию.

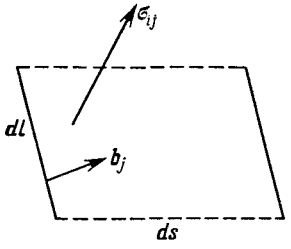


Рис. 6.11.1. Смещение ds, создаваемое напряжением σ_{ij}, приложенным к сегменту dl дислокации с вектором Бюргерса b_j.

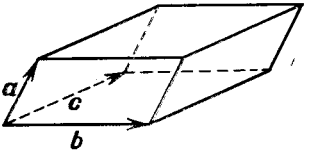


Рис. 6.11.2. Объем параллелепипеда равен

$$\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})=(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})\cdot\boldsymbol{c}.$$

Рассмотрим теперь случай сдвигового усилия, параллельного вектору Бюргерса и действующего на скользящую дислокационную петлю (рис. 6.11.3). Чтобы не допустить вращения материала, нужно еще приложить сдвиговые силы, обозначенные пунктирными стрелками. Это силы f_i, действующие на границу между сдвинутой и не сдвинутой частями кристалла. Таким образом, f_i

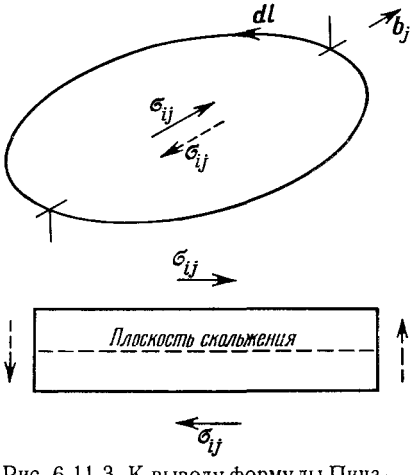


Рис. 6.11.3. К выводу формулы Пича — Кёлера для скользящей дислокационной петли.

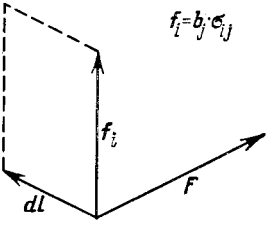


Рис. 6.11.4. Компоненты формулы Пича — Кёлера для правого сегмента краевой дислокации, изображенной на рис. 6.11.3.

направлена под прямым углом к b_j, и для правого краевого сегмента дислокации она должна быть направлена вверх (рис. 6.11.4).

Очевидно, $\boldsymbol{F}=\boldsymbol{b}_j\sigma_{ij}\times\boldsymbol{dl}$ действует параллельно вектору Бюргерса, а так как дислокационная петля, на которую действует σ_{ij} (см. рис. 6.11.3), будет расширяться, т. е. $\boldsymbol{F}$ действует в направлении $\boldsymbol{b}$, то направление линии дислокации должно быть таким, как на рис. 6.11.4.

Итак, сила на единицу длины, которая движет дислокацию в ее плоскости скольжения, равна произведению вектора Бюргерса на компоненту сдвигового напряжения вдоль вектора Бюргерса.

6.12. Если расстояние между частичными дислокациями равно r, то сила отталкивания на единицу длины каждой из них будет порядка $\mu b_1 b_2/(2\pi r)=\mu a^2/(24\pi r)$, так как $b_1=b_2=\frac{a}{6}[112]$. Сила на единицу длины, которая стремится снова соединить частичные дислокации, равна γ. Приравняв друг другу эти две величины, найдем равновесное расстояние между частичными дислокациями:

$$r=\frac{\mu a^2}{24\pi\gamma}.$$

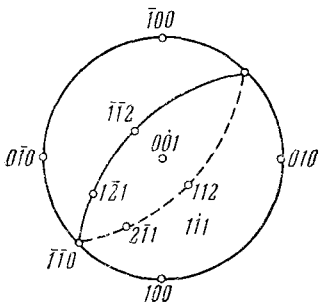


Рис. 6.12.1. Расщепление дислокации на плоскости (111) ГЦК кристалла.

Рассмотрим расщепление дислокации с вектором Бюргерса $\frac{a}{2}[1\bar{1}0]$ на плоскости (111). Из рис. 6.12.1 находим

$$\frac{a}{2}[1\bar{1}0]\to\frac{a}{6}[1\bar{2}1]+\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}].$$

У этих частичных дислокаций одинаковые краевые компоненты $\frac{a}{4}[1\bar{1}0]$, а винтовые компоненты $\frac{a}{12}[\bar{1}\bar{1}2]$ и $\frac{a}{12}[11\bar{2}]$ противоположны по знаку. (Хотя полная дислокация разделилась на частичные, по-прежнему определяем краевые и винтовые компоненты по отношению к вектору Бюргерса полной дислокации.) Касательное напряжение σ, направленное вдоль $[112]$, действует на эти две винтовые компоненты с силами равными, но противоположно направленными. Краевые компоненты составляют с $[\bar{1}\bar{1}2]$ прямой угол, поэтому они не испытывают действия силы. Сила на единицу длины, расталкивающая частичные дислокации, равна $F=\sigma b$, а так как $b=\frac{a}{12}[112]$, то

$$F=\sigma a/2\sqrt{6},$$

и частичные дислокации совсем разойдутся, когда $F=\gamma$, т. е.

$$\sigma=2\sqrt{6}\,\gamma/a.$$

6.13. Рассмотрим (рис. 6.13.1) цилиндрический монокристалл длиной L_0 и площадью поперечного сечения A_0, вдоль оси кото-

рого действует растягивающая сила $\boldsymbol{P}$. Пусть начальные углы наклона плоскости скольжения и вектора Бюргерса по отношению к оси растяжения будут соответственно χ_0 и λ_0. Мгновенные значения этих углов будут соответственно χ и λ. Деформация пластического сдвига

$$\gamma = \frac{B}{L_0 \sin \chi_0},$$

где B — смещение, создаваемое сдвигом. Скорость деформации пластического сдвига

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{B}}{L_0 \sin \chi_0}.$$

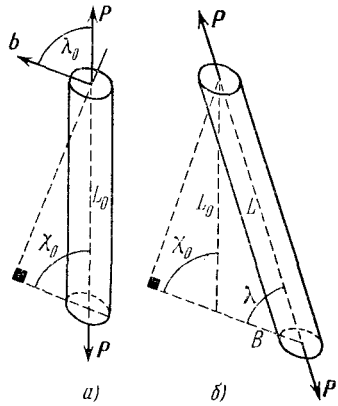


Рис. 6.13.1. Схема монокристалла до (*а*) и после (*б*) пластической деформации скольжения.

Чтобы найти $\dot{B}$, рассмотрим работу, совершаемую касательной компонентой напряжения σ. Если du — среднее относительное смещение, которое получается, когда скользящая дислокация заметает площадку dA на плоскости скольжения, то работа, отнесенная к единице длины линии дислокации, будет

$$\sigma \frac{A_0}{\sin \chi_0} du = \sigma b \, dA.$$

Отсюда следует, что

$$du = \frac{b \sin \chi_0}{A_0} \alpha,$$

причем $\alpha = dA/A$ — это та часть плоскости скольжения, которую заметает дислокация. Полное смещение, которое создают N скользящих дислокаций, равно

$$B = \frac{b \sin \chi_0}{A_0} \sum_{i=1}^{N} \alpha_i.$$

Следовательно,

$$\dot{B} = \frac{b \sin \chi_0}{A_0} \sum_{i=1}^{N} \dot{\alpha}_i.$$

Для дислокации, скользящей со скоростью $\boldsymbol{v}$,

$$\dot{\alpha}_i = \int_{l_i} \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{n} \, dl,$$

где $\boldsymbol{n}$ — единичный вектор нормали, лежащий в плоскости скольжения и направленный наружу. Итак,

$$\dot{\gamma} = b \frac{1}{V} \int_{l} \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{n} \, dl,$$

причем $V = A_0 L_0$. Так как пластическая деформация растяжения равна $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$, то скорость этой деформации будет $\dot{\varepsilon} = \dot{L}/L_0$. Из рис. 6.13.1, *б* находим: $\dot{L} = \dot{B}\cos\lambda$. Отсюда окончательно (см. [70]) получаем

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{B}\cos\lambda}{L_0} = \dot{\gamma}\sin\chi_0 \cdot \cos\lambda = \frac{b\sin\chi_0 \cdot \cos\lambda}{V}\int\limits_l \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{n}\,dl.$$

6.14. Упругая энергия дислокации пропорциональна квадрату модуля ее вектора Бюргерса. Следовательно, две дислокации с векторами Бюргерса $\boldsymbol{b}_1$ и $\boldsymbol{b}_2$, скользящие по пересекающимся плоскостям, могут взаимодействовать друг с другом и образовывать третью дислокацию с вектором Бюргерса $\boldsymbol{b}_3$, если $b_1^2 + b_2^2 > b_3^2$. Высвобождаемая при этом энергия рассеивается, переходя в энергию атомных колебаний и в конце концов в тепло.

На рис. 6.14.1 изображены две пересекающиеся дислокации $A - A$ и $B - B$. Допустим, что они взаимодействуют и образуют сегмент третьей дислокации $C - C$, расположенный вдоль линии пересечения обеих плоскостей скольжения (рис. 6.14.2). Приложенное

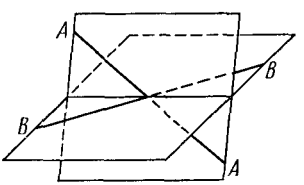


Рис. 6.14.1. Пересечение дислокаций $A - A$ и $B - B$, скользящих по пересекающимся плоскостям скольжения.

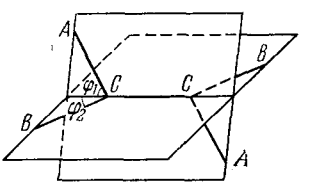


Рис. 6.14.2. Дислокационный узел $C - C$, образующийся при взаимодействии дислокаций $A - A$ и $B - B$, показанных на рис. 6.14.1.

напряжение σ, сдвигающее дислокацию на расстояние dx, совершает (на единицу длины линии дислокации) работу, равную (см. задачу 6.11) $\sigma \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{dl})\,dx$.

Такую работу нужно затратить на каждую из трех участвующих дислокаций, чтобы разрушить узел, показанный на рис. 6.14.2. В результате этого разрушения изменится длина каждой из трех дислокаций. Следовательно, упругая энергия каждой из них изменится (на единицу длины) на величину порядка (см. задачу 6.9) $\frac{\mu b^2}{4\pi}\ln\frac{r_1}{r_0}$.

Выражение для σ можно получить, приравнивая всю совершенную работу полному изменению упругой энергии. Этот расчет можно упростить, если принять следующие допущения:

а) узел симметричен, т. е. на рис. 6.14.2 $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$;

б) приложенное напряжение σ ориентировано одинаково по отношению к $\boldsymbol{b}_1$ и к $\boldsymbol{b}_2$;

в) связующая (узловая) дислокация $C - C$ неподвижна;

г) $b_1 = b_2 = b_3 = b$.

При таких допущениях полная работа сокращения узловой дислокации на dl равна $4\sigma bx\,dl$, причем $x\,dl$ — это расстояние, на которое продвигается сегмент длиной x каждой исходной дислокации.

Полное изменение упругой энергии при сокращении узловой дислокации на dl равно $(4T_1\cos\varphi - 2T_3)\,dl$, причем T_1 и T_3 — линейные натяжения исходной и узловой дислокаций соответственно. Если $T_1 = T_3 = {}^1/_2\mu b^2$, то, приравнивая эту работу изменению упругой энергии, получаем

$$\sigma = \alpha\mu b/x,$$

где α — константа.

В ОЦК металлах вектор Бюргерса скользящей дислокации равен $\frac{a}{2}\langle 111\rangle$. Пересекающиеся пары таких дислокаций могут взаимодействовать, образуя узловые дислокации с векторами Бюргерса $a\langle 100\rangle$, значит, $T_3 > T_1$. В ГЦК металлах, наоборот, векторы Бюргерса скользящей и узловой дислокаций будут $\frac{a}{2}\langle 110\rangle$, так что $T_3 = T_1$. Из этого упрощенного расчета видно, что в ОЦК металлах σ должно быть меньше, чем в ГЦК металлах.

6.15. Величину и направление векторов Бюргерса полных и частичных дислокаций в ГЦК металлах удобно изображать на правильном тетраэдре Томпсона [71] (рис. 6.15.1).

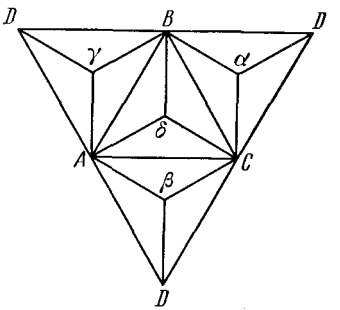


Рис. 6.15.1. Тетраэдр Томпсона для векторов Бюргерса в ГЦК решетке.

На рис. 6.15.1 вектор смещения дефекта упаковки, генерированного скольжением, имеет тип $A\gamma$ (не γA!). Атомную конфигурацию, образующуюся при пересечении каких-либо двух дефектов упаковки, удобно исследовать, нарисовав ее проекции вдоль линии пересечения. Рассмотрим пересечения дефектов упаковки на плоскостях γ и δ.

Для каждого вектора смещения дефекта на одной из плоскостей можно выбрать по три вектора смещения дефектов на пересекающейся плоскости. Для дефекта упаковки на плоскости δ выберем вектор смещения $|\boldsymbol{R}| = C\delta$. Соответствующий сдвиг $D\gamma$ на плоскости γ создает атомную конфигурацию, изображенную на рис. 6.15.2. Два других сдвига, возможных на плоскости γ, а именно $A\gamma$ и $B\gamma$, создают атомную конфигурацию, изображенную на рис. 6.15.3. На рис. 6.15.2 и 6.15.3 той из пересекающихся дислокаций, которая является лидирующей частичной дислокацией, пришлось немного «переползти», чтобы «добраться» до первого дефекта упаковки.

Пересечения дислокаций на рис. 6.15.2 и 6.15.3 можно назвать дублетами частичных дислокаций. Их энергии складываются из

энергий дислокационных ядер, а оценить их можно по дилатациям; изменение объема (в расчете на элементарную ячейку) определяется площадью параллелограмма, который виден на пересечении, умноженной на $\frac{a}{2}[110]$.

На рис. 6.15.2 дилатация положительна, причем не хватает двух атомов из девяти. Если энергия образования вакансии E_v, то энергия образования этого пересечения приблизительно равна $2E_v/9$ (энергия рассчитывается на одну атомную плоскость).

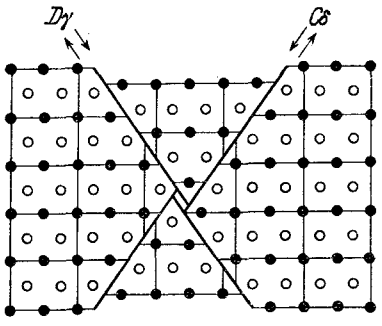


Рис. 6.15.2. Проекция на плоскость (110) пересечения дефектов упаковки, создающего положительную дилатацию.

Черными кружками изображены атомы в плоскости чертежа, белыми — атомы, расположенные в плоскости, отстоящей на $\frac{1}{4}[110]$ от плоскости чертежа.

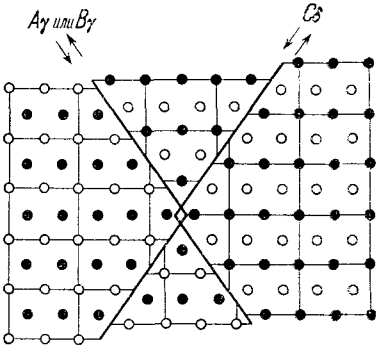


Рис. 6.15.3. Проекция на плоскость (110) пересечения дефектов упаковки, создающего отрицательную дилатацию.

Обозначения те же, что на рис. 6.15.2.

На рис. 6.15.3 на каждые 9 атомов приходится 1 лишний, дилатация отрицательна. Соответствующая энергия образования будет $E_i/9$ на одну атомную плоскость, если E_i — энергия образования межузельного атома.

Так как $E_i > 2E_v$, то очевидно, что легче образуется положительная дилатация (рис. 6.15.2).

6.16. Для вакансии энергия образования гораздо меньше, чем для межузельного атома, поэтому будем рассматривать только дефекты Шоттки.

Из задачи 6.3 видно, что если U — энергия, необходимая для образования дефекта Шоттки, k — постоянная Больцмана, T_0 — температура и c — концентрация пересыщения, то изменение свободной энергии, обусловленное тем, что вакансия ушла к дислокации, будет $\partial F/\partial n = U + kT_0 \ln c$. Действительная равновесная концентрация $c_0 = \exp(-U/kT_0)$. Отсюда следует, что

$$\frac{\partial F}{\partial n} = kT_0 \ln \frac{c}{c_0}.$$

Напряжение, необходимое, чтобы заставить дислокацию переползать, равно просто изменению свободной энергии на единицу объема, т. е.

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \sigma = \frac{kT_0}{b^3} \ln \frac{c}{c_0}.$$

Для кристалла, который закален от высокой температуры T и поэтому при температуре T_0 пересыщен вакансиями,

$$\sigma = \frac{U}{b^3}\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right).$$

Для алюминия $U \sim 0{,}7$ *эв*, поэтому закалка от 600 °С до комнатной температуры создает напряжение σ порядка 300 *кгс·мм*$^{-2}$, что почти на два порядка величины превышает предел текучести при комнатной температуре.

В реальном кристалле σ будет меньше 300 *кгс·мм*$^{-2}$, потому что избыточная по сравнению с равновесной концентрация точечных дефектов существенно снижается из-за коалесценции (см. задачу 6.18).

6.17. На рис. 6.17.1, *а* изображена дислокация AB на цилиндрической поверхности скольжения в кристалле, пересыщенном

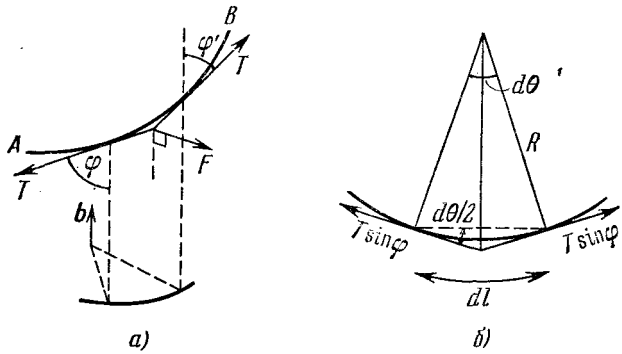


Рис. 6.17.1. Силы, действующие на дислокацию в кристалле, пересыщенном точечными дефектами.

точечными дефектами. Чтобы заставить краевую дислокацию переползать в направлении, перпендикулярном к $\boldsymbol{b}$, должно действовать напряжение σ, равное

$$\sigma = \frac{kT}{b^3} \ln \frac{c}{c_0}.$$

Соответствующая сила на единицу длины линии дислокации будет

$$F = \frac{kT}{b^2} \ln \frac{c}{c_0}.$$

Рассмотрим малый элемент линии дислокации dl, концы которого составляют с вектором Бюргерса $\boldsymbol{b}$ углы φ и φ'.

Дислокация будет в равновесии, если она ориентирована так, что сила линейного натяжения $\boldsymbol{T}$ уравновешивается силой $\boldsymbol{F}$. Условие равновесия для компонент силы натяжения, параллельных $\boldsymbol{b}$, будет

$$T\cos\varphi' = T\cos\varphi, \quad \text{т. е.} \quad \varphi = \varphi' = \text{const}.$$

Для компонент сил, перпендикулярных к $\boldsymbol{b}$ (рис. 6.17.1, *б*), условие равновесия примет вид

$$2T\sin\varphi\sin\frac{d\theta}{2} = F\,dl.$$

Подставляя $\sin d\theta \approx d\theta = dl/R$ и выражение для F, для равновесного радиуса цилиндра скольжения получаем

$$R = \frac{Tb^2\sin\varphi}{kT\ln(c/c_0)} = \text{const}.$$

Линия, для которой φ и R постоянны, будет геликоидом с осью, параллельной $\boldsymbol{b}$, радиусом R и наклоном образующей φ.

Чтобы определить, как зависит знак геликоида от природы точечных дефектов, надо сначала определить вектор Бюргерса дислокации. Будем пользоваться правилом RH/FS (правило «от конца к началу по правому винту»). Для этого:

1) выберем положительное направление вдоль линии дислокации;

2) проведем контур Бюргерса, считая положительным направление обхода по правому винту;

3) проведем вектор Бюргерса от конца контура Бюргерса к его началу.

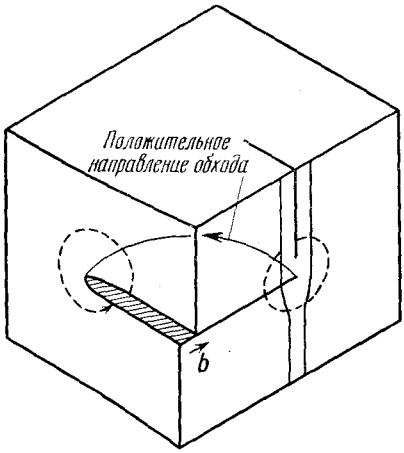


Рис. 6.17.2. Применение правила RH/FS для вектора Бюргерса скользящей дислокации.

Пунктирными линиями обозначены контуры Бюргерса с обходом по часовой стрелке для краевого и винтового сегментов.

Из рис. 6.17.2 видно, что для винтового дислокационного сегмента положительное направление обхода противоположно направлению $\boldsymbol{b}$. Превратим теперь этот винтовой сегмент в геликоид, заставив его взаимодействовать с призматической дислокационной петлей. Знак геликоида определяется тем, что его вектор Бюргерса должен остаться неизменным.

На рис. 6.17.3 изображены геликоиды, образовавшиеся при взаимодействии «вакансионной» и «межузельной» призматических

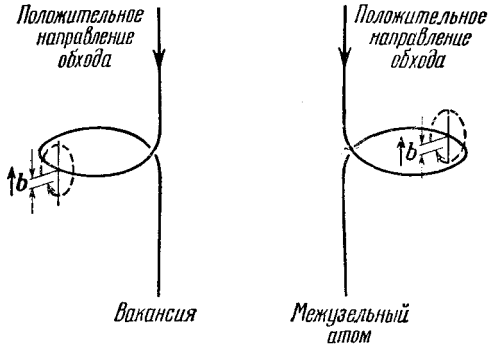


Рис. 6.17.3. Геликоидальные дислокации, образовавшиеся при взаимодействии с вакансией и с межузельным атомом.

петель. Для вакансий геликоид направлен по часовой стрелке, а для межузельных атомов — против часовой стрелки.

6.18. Энергия сферической полости из n вакансий составляет

$$E_s \sim \gamma b^2 n^{2/3},$$

где γ — удельная поверхностная энергия.

Энергия призматической дислокационной петли, образовавшейся из диска, состоящего из n вакансий,

$$E_1 \sim \mu b^3 \sqrt{n} \ln \sqrt{n},$$

если μ — модуль сдвига, $\boldsymbol{b}$ — вектор Бюргерса. Отношение этих двух энергий

$$\frac{E_s}{E_1} \sim \frac{\gamma}{\mu b} n^f \quad \text{при} \quad f < \frac{1}{6}.$$

Для малых n энергия сферы меньше, чем энергия дислокационной петли, а для больших n наоборот. Сфера становится неустойчивой по отношению к петле, если число вакансий в скоплении составляет

$$n_c \approx \left(\frac{\mu b}{\gamma}\right)^h \quad \text{при} \quad h > 6.$$

Если $n_c \gtrsim 10$, то для перехода от сферы к петле скопление должно пройти через формы с бо́льшими энергиями. Произойдет ли такое изменение, зависит от величины γ.

Если вектор Бюргерса дислокационной петли перпендикулярен к вектору Бюргерса скользящей частичной дислокации, то при реакции образуется дислокация с вектором Бюргерса, наклоненным к плоскости трансляционного двойника.

Чтобы скольжение могло продолжаться в плоскости трансляционного двойника, результирующая дислокация должна и скользить и переползать. Очевидно, необходимо, чтобы точечные дефекты, сконденсировавшиеся на трансляционном двойнике, «испарялись». Для этого необходима энергия, величина которой на единицу длины частичной дислокации составляет

$$E = \frac{N\pi r^2}{b^2} U + N\pi r^2 \gamma - N 2\pi r \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{b}.$$

Здесь N — число дислокационных петель на единицу площади, r — средний радиус петли, U — энергия образования вакансии, γ — удельная поверхностная энергия трансляционного двойника, ν — коэффициент Пуассона.

Соответствующую силу можно определить как $\mathrm{grad}_r E$.

6.19. Каждая из четырех плоскостей скольжения $\{111\}$ в ГЦК кристалле содержит по три направления скольжения $\langle 110 \rangle$. Двумерная гексагональная сетка, состоящая из дислокаций со всеми тремя векторами Бюргерса, возможна, так как третий из векторов представляет собой просто результат реакции двух других. Иначе говоря, сумма векторов Бюргерса в любом узле равна нулю.

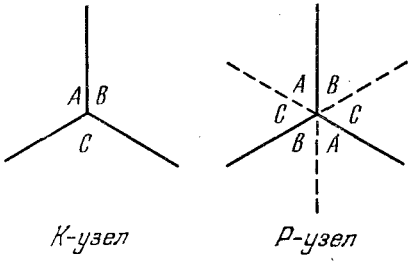


Рис. 6.19.1. K-узел и P-узел дислокаций в ГЦК кристалле.

Сумма векторов Бюргерса для K-узла $AB + BC + CA = 0$, а для P-узла $AB + CA + BC = 0$.

Чтобы описать такую сетку с помощью тетраэдра Томпсона, применяемого для обозначения векторов Бюргерса в ГЦК кристаллах, поместим наблюдателя в каждом узле и отметим линии дислокации, идущие слева направо.

В качестве примера рассмотрим узел на плоскости δ на рис. 6.15.1. Есть только два типа расположений, которые удовлетворяют критерию $\sum \boldsymbol{b} = 0$; оба они изображены на рис. 6.19.1. Их принято называть K- и P-узлами [72]. В непрерывной двумерной гексагональной сетке дислокаций на одной из плоскостей $\{111\}$ P- и K-узлы должны чередоваться (проверить это!).

Чтобы описать P- и K-узлы с помощью растянутых дислокаций, воспользуемся обозначениями тетраэдра Томпсона на рис. 6.15.1. Расщепления дислокаций на плоскости δ таковы:

$$AB \to A\delta + \delta B, \qquad BC \to B\delta + \delta C, \qquad CA \to C\delta + \delta A.$$

На рис. 6.19.2 слева показаны частичные дислокации и их вектор Бюргерса для K-узла, обозначенные по указанным правилам. Ленты смыкающихся дефектов упаковки ограничены частичными дислокациями с одним и тем же вектором Бюргерса, поэтому частичные дислокации соединяются по раздвинутым друг от друга

кривым. Равновесный радиус этих криволинейных сегментов в первом приближении определяется тем, что сила линейного натяжения частичных дислокаций T, которая стремится растянуть узел, уравновешивается удельной энергией дефекта упаковки γ, стремящейся его стянуть.

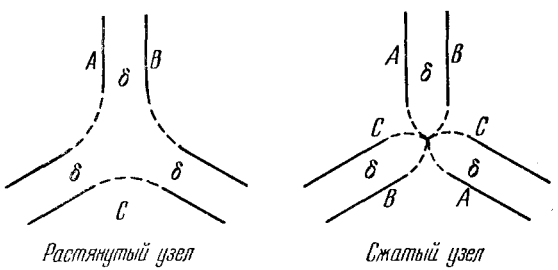
Очевидно, что $R = T/\gamma$, а $T \sim {}^1/_2 \mu b^2_{\text{част}}$. Отсюда следует, что

$$\gamma \sim \mu b^2_{\text{част}}/2R,$$

где μ — модуль сдвига, а $b_{\text{част}}$ — вектор Бюргерса частичной дислокации.

Часто энергия γ бывает настолько мала, что растянутые узлы удается наблюдать в электронный микроскоп, тогда значение γ можно непосредственно определить по измеренному значению радиуса R.

На рис. 6.19.2 справа изображен P-узел растянутых дислокаций. Частичные дислокации, которыми ограничены смыкающиеся де-



Рис, 6.19.2. Растянутый и сжатый узлы дислокации.

фекты упаковки, имеют различные векторы Бюргерса. Чтобы вектор Бюргерса изменился, необходимо, чтобы произошла реакция между полными дислокациями. Чтобы она осуществилась, необходимо, чтобы каждая из трех растянутых дислокаций сократилась, т. е. лидирующая и хвостовая частичные дислокации каждой растянутой дислокации должны воссоединиться. Следовательно, узел будет ограничен отделенными друг от друга кривыми, что и показано на рис. 6.19.2 справа.

Итак, если пользоваться представлением о растянутых дислокациях, то надо сказать, что сетка построена из чередующихся растянутых и сжатых узлов.

6.20. Скорость продвижения вершины трещины обозначим v, частоту сдвиговых волн ν, длину волны следов ряби λ. Вершина трещины продвигается на расстояние λ за время $1/\nu = \lambda/v$. Значит,

$$v = \nu\lambda.$$

Типичное значение частоты звуковых волн для хрупких кристаллов имеет порядок $5 \cdot 10^6$ *гц*, так что $v \approx 10^3$ *см · сек*$^{-1}$.

Верхний предел скорости распространения трещины в хрупком материале определяется частотой атомных колебаний. Связь

между атомами у вершины трещины не может разорваться за время, меньшее чем период атомных колебаний. Поэтому максимальное значение скорости движения вершины трещины $v_{max} \sim \sim 10^5$ *см·сек*$^{-1}$.

7. Диэлектрики

7.1. Энергия, накапливаемая в бесконечно малом элементе объема диэлектрика dv, равна $\boldsymbol{D} \cdot \boldsymbol{E}\, dv$, или проще $\varepsilon_r \varepsilon_0 E^2\, dv$. Значит, максимальная энергия, которую можно накопить в таком элементе, ограничена тем максимальным значением напряженности E, которое может выдержать диэлектрик, т. е. напряженностью поля пробоя E_b.

Хорошо сконструированный конденсатор для накопления энергии должен быть таким, чтобы напряженность поля E была однородной по всему объему диэлектрика; тогда энергия, накапливаемая диэлектриком для каждого значения E от $E < E_b$ до $E = E_b$, будет максимальной вплоть до электрического пробоя. При пробое добротность $\varepsilon_r \varepsilon_0 E_b^2$ на единицу объема будет наибольшей. Очевидно, эту величину энергии нельзя превысить, какой бы ни была геометрия обкладок и диэлектрика.

В проблеме накопления энергии в диэлектрике существенны два случая.

а) При $E = E_b$ $\sigma = 0$. Рассматриваемый объект может просто сохранять максимальную энергию в заданном объеме. Соответствующая добротность равна $\varepsilon_r E_b^2$.

б) При данном значении поля E $\sigma \neq 0$. После начальной зарядки объект может сохранять накопленную энергию достаточно долго. Здесь существенно, чтобы временная постоянная была достаточно большой. При напряженности поля E плотность тока равна $E\sigma$ (где σ — проводимость); энергия рассеивается со скоростью $E^2\sigma$ на единицу объема. Если энергия, накапливаемая в единице объема, равна $\varepsilon_r \varepsilon_0 E^2$, то временная постоянная равна $\varepsilon_r \varepsilon_0 / \sigma$ и соответствующая добротность будет равна ε_r / σ.

Эти два значения добротности можно сопоставить друг с другом не во всем интервале значений величин, входящих в выражения для них, а лишь в частных случаях, когда точно известна относительная роль каждого из факторов (E_b, ε_r, σ).

7.2. Для решения этой задачи нужно применить теорию электростатического потенциала. Поскольку свободных зарядов нет, то для решения задачи следует воспользоваться уравнением Пуассона

$$\nabla^2 V = 0.$$

Система зарядов имеет цилиндрическую симметрию, поэтому решения для V имеют вид

$$V = Ar \cos \vartheta + \frac{B \cos \vartheta}{r^2}.$$

Напряженность поля можно найти по формуле: $\boldsymbol{E} = -\operatorname{grad} V$.

а) Эта часть задачи упрощается, если предположить, что можно пренебречь влиянием малой полости на поле во всем объеме диэлектрического шара. Постоянные A, B и т. д. найдутся из соответствующих граничных условий.

Если напряженность внешнего поля равна E_0, то поле внутри шара однородно и равно $E_1 = 3E_0/(\varepsilon_r + 2)$, а поле внутри малой полости $E_2 = 3\varepsilon_r E_1/(1 + 2\varepsilon_r)$, откуда

$$E_2 = \frac{9\varepsilon_r}{(\varepsilon_r + 2)(1 + 2\varepsilon_r)} E_0.$$

Если $\varepsilon_r \gg 1$, например $\varepsilon_r = 5000$, то $E_2/E_0 \approx 9/2\varepsilon_r = 0{,}0009$.

У керамик электропроводность обычно очень мала, а магнитная проницаемость порядка единицы. Поэтому магнитные поля не экранируются.

б) Внутреннее поле в лоренцовой полости можно рассматривать как результат наложения: 1) внешнего поля; 2) деполяризующего поля $-P_1/3\varepsilon_0$, обусловленного поляризацией наружной поверхности диэлектрического шара; 3) поля $+P_2/3\varepsilon_0$, обусловленного зарядами на внутренней поверхности полости Лоренца, и, наконец, 4) возможного вклада от поляризации материала внутри самой лоренцовой полости (в этой задаче мы полагаем, что поляризация материала внутри полости непосредственного вклада не дает).

Поскольку диэлектрик поляризован однородно, то $P_1 = P_2$, и результирующее поле внутри лоренцовой полости как раз равно внешнему полю E_0.

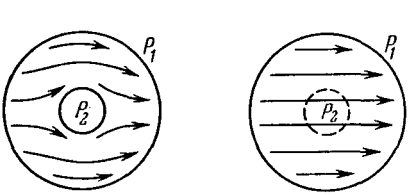


Рис. 7.2.1. Распределение поляризации внутри диэлектрической сферы. *а*) Реальная полость ($P_1 > P_2$), *б*) лоренцова полость ($P_1 = P_2$).

Если материал, находящийся в лоренцовой полости, не вносит непосредственного вклада в поле внутри нее, то может показаться, что результаты для случаев (а) и (б) должны быть одинаковыми. Различие получается потому, что поляризованный материал внутри полости сам поляризует диэлектрический шар снаружи от полости, в результате чего появляется добавочное поле внутри полости (обратное поле). Поляризация для обоих случаев показана на рис. 7.2.1. В случае (*а*) внутреннее поле, обусловленное поляризацией P_2, очевидно, недостаточно для того, чтобы скомпенсировать поле, вызванное поляризацией $-P_1$, поэтому поле внутри полости в этом случае меньше, чем в случае (*б*). Количественно разность равна просто обратному полю, обусловленному поляризованной сферой, погруженной в диэлектрик, т. е.

$$\frac{2(\varepsilon_r - 1)P}{3\varepsilon_0(2\varepsilon_r + 1)}, \text{ где } P = \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)}{\varepsilon_r + 2} E_0.$$

7.3. Из общей теории полярных диэлектриков известно, что зависимость ε'' от частоты определяется выражением

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2},$$

где τ — время релаксации. Если $\omega \ll 1/\tau$, то $\omega^2\tau^2 \ll 1$ и $(1+\omega^2\tau^2)^{-1} \approx \approx 1-\omega^2\tau^2$, откуда

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau\,(1-\omega^2\tau^2),$$

или

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau - \omega^3\tau^3\,(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty).$$

Сравнивая этот результат с выражением $\varepsilon'' = (L - Mf^2)\,f$, видим, что

$$\tau^2 = M/4\pi^2 L.$$

При наличии проводимости возникнет ток, совпадающий по фазе с полем, а поэтому возникнут активные потери, которые приведут к возрастанию значения ε''.

Пусть в вакууме система обкладок имеет емкость C_0. После заполнения системы диэлектриком при напряжении V возникнет ток с плотностью $j\omega\,(\varepsilon' - j\varepsilon'')\,C_0 V$. Если диэлектрик обладает проводимостью, то полный ток через конденсатор будет равен

$$i_{\text{полн}} = j\omega\,(\varepsilon' - j\varepsilon'')\,C_0 V + i_{\text{провод}}.$$

Экспериментальные данные по зависимости $i_{\text{полн}}(\omega)$ можно описать формулой

$$i_{\text{полн}}(\omega) = j\omega\,(\varepsilon' - j\varepsilon''_{\text{эксп}})\,C_0 V,$$

где $\varepsilon''_{\text{эксп}} = \varepsilon'' + i_{\text{провод}}/\omega C_0 V$.

Очевидно, проводимость будет всего существеннее сказываться при низких частотах, при которых $\varepsilon''_{\text{эксп}} \approx i_{\text{провод}}/\omega C_0 V$, т. е. величина $\varepsilon''_{\text{эксп}}\omega$ оказывается постоянной.

Таким образом, если проводимость достаточно велика, то график зависимости $\varepsilon''_{\text{эксп}}$ от ω в логарифмическом масштабе оказывается прямой линией с тангенсом наклона, равным —1.

7.4. Каждый атом двухатомной молекулы в локальном поле E поляризуется и приобретает дипольный момент, равный $\alpha_e E$. Поляризованный атом создает поле E_d, действующее на другой атом; оно зависит от ориентации диполя. Поле E_d пропорционально $\alpha_e E$, а именно $E_d = \varkappa\alpha_e E$.

Если ось молекулы параллельна E, то $\varkappa = \varkappa_\parallel = 1/2\pi\varepsilon_0 l^3$, а если она перпендикулярна E, то $\varkappa = \varkappa_\perp = -1/4\pi\varepsilon_0 l^3$.

Для суммарного поля, действующего на каждый атом, имеем

$$E = E_0 + E_d = E_0 + \varkappa\alpha_e E,$$

где E_0 — внешнее поле, т. е. $E = E_0/(1-\varkappa\alpha_e)$. Таким образом, электрический момент атома равен $\alpha_e E = \alpha_e E_0/(1-\varkappa\alpha_e)$, а электрический момент всей молекулы равен $2\alpha_e E_0/(1-\varkappa\alpha_e)$.

Если $\varkappa\alpha_e \ll 1$, то полная поляризуемость молекулы равна

$$2\alpha_e(1+\varkappa\alpha_e).$$

Воспользуемся теперь формулой Лоренц — Лорентца

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{N\alpha_e}{3\varepsilon_0},$$

где n — показатель преломления, N — число частиц в единице объема. Поскольку в данном случае n мало отличается от единицы, то $n^2+2\approx 3$, а $(n^2-1)=(n+1)(n-1)\approx 2(n-1)$, откуда $n-1\approx N\alpha_e/2\varepsilon_0$. Тогда разность показателей преломления, $\Delta n = n_\parallel - n_\perp$, равна

$$\Delta n \approx \frac{N(\Delta\alpha_e)}{2\varepsilon_0}=\frac{N(\alpha_\parallel-\alpha_\perp)}{2\varepsilon_0}=\frac{N\alpha_e^2}{\varepsilon_0}(\varkappa_\parallel-\varkappa_\perp).$$

Подставляя сюда разность $\varkappa_\parallel-\varkappa_\perp$, окончательно получим

$$\Delta n=\frac{3N\alpha_e^2}{4\pi\varepsilon_0 l^3}.$$

7.5. Тепловые потери в диэлектрике связаны с мнимой частью диэлектрической проницаемости. Для «хорошего» полярного диэлектрика

$$\varepsilon''=\frac{(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)\,\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}.$$

В общем случае значение тока, текущего через конденсатор, пропорционально $\omega(\varepsilon'-j\varepsilon'')$. В данном случае среднее рассеяние энергии пропорционально $\omega\varepsilon''$. Подставляя значение ε'', находим, что величина потерь пропорциональна $\omega^2\tau/(1+\omega^2\tau^2)$. Эта величина растет, асимптотически достигая насыщения при $\omega\to\infty$. Нетрудно видеть, что при $\omega=1/\tau$ рассеяние энергии равно половине величины потерь при $\omega\to\infty$.

Поскольку τ зависит от температуры, то эти результаты можно применять только тогда, когда температура образца поддерживается постоянной. Поэтому измерение тепловых потерь разных образцов надо проводить при одной и той же температуре.

7.6. В переменном электрическом поле $E\sin\omega t$ на электрон действует сила $eE\sin\omega t$, сообщающая ему ускорение. Уравнение движения электрона имеет вид

$$eE\sin\omega t=m\frac{d^2x}{dt^2},$$

где x — величина смещения электрона из положения равновесия. Отсюда

$$x=x_0\sin\omega t \qquad (x_0=-eE/m\omega^2).$$

Результирующая поляризация (электрический момент единицы объема) по определению равна $(-eE\sin\omega t/m\omega^2)\,ne$. Диэлектриче-

ская восприимчивость (по определению) находится как отношение величины поляризации к напряженности поля, умноженной на ε_0:

$$\chi = -\frac{ne^2}{m\omega^2\varepsilon_0},$$

следовательно, для диэлектрической проницаемости $\varepsilon_r = 1 + \chi$ получим

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{ne^2}{m\omega^2\varepsilon_0}.$$

Допустим, что этот результат применим к металлу, например к натрию, у которого на каждый атом приходится по одному свободному электрону; подставляя значения n, m, e и ε_0, получим

$$\varepsilon_r \approx 1 - \frac{1{,}8 \cdot 10^{32}}{\omega^2}.$$

Этот результат можно грубо интерпретировать следующим образом: при очень высоких частотах ε_r стремится к единице и металл оказывается прозрачным для электромагнитного излучения, а при низких частотах ε_r будет отрицательной и распространение электромагнитных волн становится невозможным.

Критическая частота, отвечающая значению $\varepsilon_r = 0$, в данном случае соответствует длине волны около 1400 Å. Поскольку приближение было очень грубым, то не удивительно, что нет точного совпадения с наблюдаемой длиной волны, отвечающей краю поглощения ($\sim$2000 Å).

7.7. а) Если не принять мер в момент, когда происходит замерзание, то в твердом теле могут образоваться поры. Диэлектрические свойства пор обычно совсем не такие, как у твердого диэлектрика, поэтому значения диэлектрической проницаемости могут потерять смысл (межфазная поляризация).

б) Суммарная емкость рассматриваемого конденсатора есть, в сущности, емкость трех последовательно соединенных конденсаторов: два из них образованы зазорами у каждой обкладки, а третий — самим диэлектриком.

Непосредственное вычисление показывает, что в этом случае эффективная диэлектрическая проницаемость может быть не более 200, т. е. составляет 1/5 от истинной для данного материала. Если обкладки сжать, то эффективная диэлектрическая проницаемость увеличится до истинного значения, равного 1000; ситуация улучшится.

Электрическая индукция $D = \varepsilon_r\varepsilon_0 E$ непрерывна при переходе через все три слоя, так что напряженность электрического поля в зазорах будет в 1000 раз больше, чем в диэлектрике. Пробивное напряжение для двух последовательно соединенных зазоров равно 5 *в*, что соответствует напряжению в диэлектрике, равному 1,25 *в*. Суммарное пробивное напряжение всего конденсатора составит всего 6,25 *в*.

Сравнивая этот результат с ожидаемым значением, равным 1,25 *кв*, видим, насколько плохо обстоит дело. Довольно-таки неожиданно, что сжатие мало помогает, если не удастся ликвидировать пористость.

Наличие конечной проводимости σ электрически эквивалентно сопротивлению R, подключенному параллельно данному материалу. Если у диэлектрика нет пор, то при площади конденсатора A и толщине d имеем: $C = \varepsilon_r \varepsilon_0 A/d$ и $R = d/A\sigma$, откуда

$$\tau = RC = \varepsilon_r \varepsilon_0 / \sigma,$$

т. е. постоянная времени τ не зависит от геометрии конденсатора с диэлектриком.

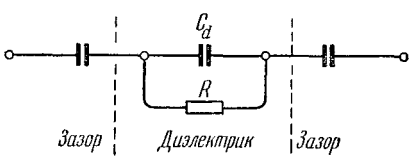


Рис. 7.7.1. Эквивалентный контур для конденсатора с порами.

Предположим, что эквивалентный контур имеет вид, изображенный на рис. 7.7.1. Нетрудно видеть, что в этом случае уже не существует универсальной постоянной времени.

Действительно, рассмотрим конденсатор, соединенный с источником напряжения, а затем отключенный; центральный конденсатор C_d разряжается с постоянной времени RC_d, между тем как зазоры, в принципе, никогда не разрядятся.

7.8. а) Если радиус проводящей частицы r, то ее емкость $C = 4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r$. Если частица заряжается от напряжения V, то заряд на ней $Q = 4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 rV$. В электрическом поле напряженностью E на этот заряд действует сила, равная EQ. Поэтому, если расстояние между электродами равно d, то $E = V/d$, а сила, действующая на частицу, равна $F = 4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 rV^2/d$.

В равновесных условиях скорость частицы задается законом Стокса: $F = 6\pi\eta rv$, откуда

$$v = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0 V^2}{3\eta d},$$

а время, требуемое для того, чтобы дойти до второй обкладки, будет равно

$$t = \frac{d}{v} = \frac{3\eta d^2}{2\varepsilon_r\varepsilon_0 V^2},$$

т. е. t не зависит от r.

б) Напряженность электрического поля в вершине полусферы можно найти методами теории потенциала, используя способ изображений. Распределение напряженности поля на рис. 7.8.1, *а* точно такое же, как и на верхней половине рис. 7.8.1, *б*.

Получается, что напряженность поля в вершине полусферы равна

$$\frac{3\varepsilon_2}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)} E_0,$$

где E_0 — напряженность однородного поля в точках, достаточно удаленных от места нарушения ε_2. Поскольку $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$, то напря-

женность поля в вершине этой полусферы фактически втрое больше, чем средняя напряженность поля в диэлектрике.

Любая не проводящая полярная примесь будет поляризоваться полем и на нее будет действовать результирующая сила $P \operatorname{div} E$, где P и E пропорциональны приложенному напряжению V.

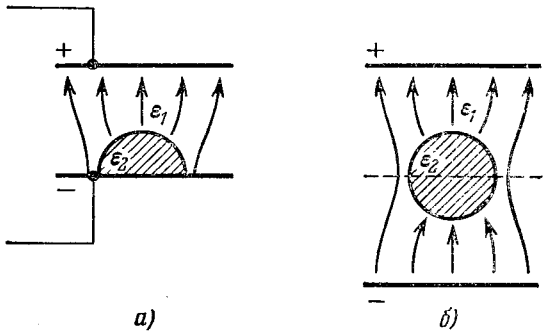


Рис. 7.8.1. Распределение напряженности поля в полусферической диэлектрической неоднородности на одном из электродов.

а) Истинная конфигурация, *б*) эквивалентная конфигурация.

Пробой происходит потому, что частицы примеси непрерывно движутся к этой полусфере, в конце концов прилипают к ней и постепенно образуют мостик между двумя обкладками. Время, необходимое для этого процесса, обратно пропорционально скорости частиц. Воспользовавшись снова законом Стокса, получаем, что пробой произойдет по истечении времени, пропорционального V^{-2}.

7.9. Основные различия в распространении электромагнитных волн возникают из-за изменения ε_r от единицы до $\varepsilon' - i\varepsilon''$, где в общем случае $\varepsilon' \neq 1$, а $\varepsilon'' \neq 0$. Распространение волн возможно, пока $\varepsilon' > 0$, но с разными скоростями; и если $\varepsilon'' > 0$, то имеет место рассеяние энергии и, следовательно, поглощение.

Из закона сохранения энергии следует, что если по обе стороны от поверхности раздела значения ε различны, то должна существовать отраженная волна: тангенциальная составляющая напряженности электрического поля E одинакова по обе стороны от границы, а поскольку поток энергии пропорционален $\sqrt{\varepsilon}\, E^2$, то должна существовать третья волна, компенсирующая разность $\sqrt{\varepsilon_1} E^2 - \sqrt{\varepsilon_2} E^2$.

Если мы хотим, чтобы отражения от диэлектрического покрытия вообще не было, то надо рассматривать все три волны (рис. 7.9.1). Пусть амплитуды напряженности электрического поля E_i, E_t и E_r, тогда из условия непрерывности напряженности электрического поля на S следует, что

$$E_i = E_t + E_r,$$

а из закона сохранения энергии вытекает условие

$$E_i^2+\sqrt{\varepsilon'}\,E_r^2=\sqrt{\varepsilon'}\,E_t^2.$$

Тогда из соотношения между E_r и E_t определится толщина диэлектрического покрытия.

Решая приведенные выше уравнения, получаем

$$\frac{E_r}{E_t}=\frac{\sqrt{\varepsilon'}-1}{\sqrt{\varepsilon'}+1}. \qquad (7.9.1)$$

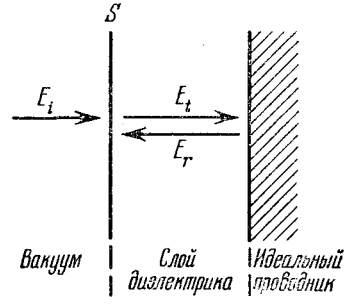


Рис. 7.9.1. Отражение электромагнитной волны от поверхности покрытия.

Но E_r — это волна, которая идет вначале от S как E_t, а затем отражается от поверхности металла и идет обратно к S. Поэтому

$$E_r=$$
$$=E_t\exp\left[i\left(\frac{2\pi}{\lambda}2d+\pi\right)\right]\exp(-k\cdot 2d),$$

где d — толщина слоя диэлектрика. Если затухание в диэлектрике невелико, то величину E_r/E_t (см. выражение (7.9.1)) можно считать вещественной и, следовательно, величина

$$\exp\left[i\left(\frac{2\pi}{\lambda}2d+\pi\right)\right]$$

тоже будет вещественной. Удовлетворяющее этому условию минимальное значение $d=\lambda/4$.

Длина волны в диэлектрике составляет только $(\varepsilon')^{-1/2}$ часть от длины волны в вакууме; поэтому минимальная толщина слоя диэлектрика равна $3/(4\sqrt{400})=0{,}375$ *мм*.

Искомую проводимость определяем, решая уравнение

$$\exp\left(-\frac{1}{2}k\lambda\right)=\frac{\sqrt{\varepsilon'}-1}{\sqrt{\varepsilon'}+1}$$

(что дает почти точно: $^1/_2k\lambda=0{,}1$) и учитывая, что $k={}^1/_2\sigma\sqrt{\mu\mu_0/\varepsilon'\varepsilon_0}$.

Проведенное рассмотрение верно только при $\sigma\ll\varepsilon'\varepsilon_0\omega$, т. е. если $2k\sqrt{\varepsilon'\varepsilon_0/\mu\mu_0}\ll\varepsilon'\varepsilon_0\omega$, или

$$k\ll{}^1/_2\omega\sqrt{\varepsilon'\varepsilon_0\mu\mu_0}=\pi/\lambda$$

(где $\lambda=0{,}0015$ *м*). В нашем примере этот критерий вполне удовлетворяется.

7.10. При нормальных условиях диэлектрическая проницаемость газа определяется формулой Клаузиуса — Мосотти

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}=\frac{N}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_e+\frac{\mu^2}{3kT}\right),$$

а оптический показатель преломления n — формулой Лоренц — Лорентца

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{N\alpha_e}{3\varepsilon_0}.$$

Отсюда, полагая $\varepsilon_0=8{,}8\cdot10^{-12}$, $kT=4\cdot10^{-21}$ *дж* (при нормальных условиях), а $N=27\cdot10^{24}$ $м^{-3}$, получим

$$\frac{N\mu^2}{9\varepsilon_0 kT}=\frac{0{,}01}{3{,}01}-\frac{0{,}001}{3{,}001}\approx0{,}003.$$

Результирующий момент молекулы приближенно равен $6\cdot10^{-30}$ $к\cdot м$, или $1{,}8D$.

В молекулах такого типа обычно возможны три структурные конфигурации. Они изображены на рис. 7.10.1. В случае (*а*) результирующий дипольный момент равен нулю. В случае (*б*)

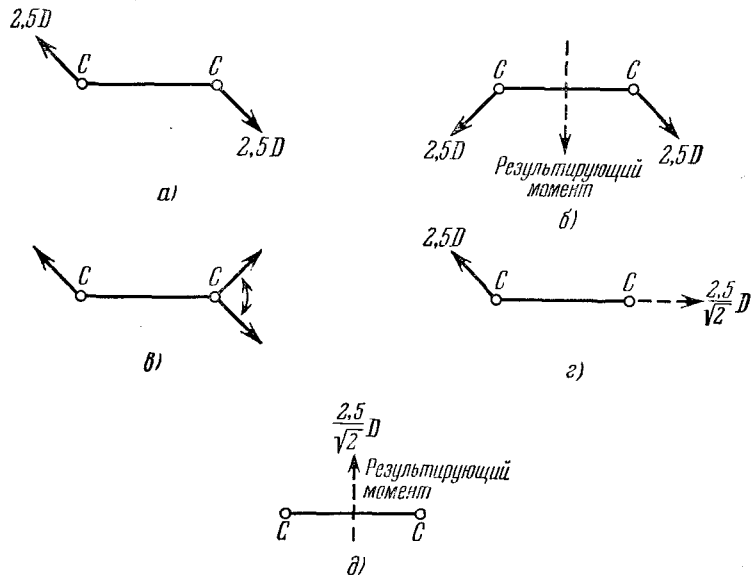


Рис. 7.10.1. Дипольные эквиваленты молекулы, состоящей из двух идентичных подгрупп.

а) Моноклинная симметрия, *б*) ромбическая симметрия, *в*) свободное вращение вокруг оси С—С, *г*) промежуточное положение для (*в*), *д*) конечное положение для (*в*).

плоскость, нормальная к связи С—С, служит плоскостью симметрии молекулы; результирующий дипольный момент равен $3{,}5D$. В случаях (*в*), (*г*) и (*д*) одна половина молекулы свободно вращается по отношению к другой половине молекулы вокруг связи С—С.

Представим себе, что одна половина молекулы закреплена неподвижно, тогда средний дипольный момент вращающейся половины, направленный вдоль связи С—С, равен $2{,}5/\sqrt{2}\,D$. В сочетании с неподвижной половиной молекулы это дает результирую-

щий момент $2{,}5/\sqrt{2}\,D$, нормальный к связи С—С, т. е. приблизительно $1{,}8D$.

Очевидно, что при нормальных условиях молекулы (XO) H_2C — — CH_2(OX) свободно вращаются вокруг углеродной связи.

7.11. Из-за симметрии электрическое поле, создаваемое у каждого данного иона другими ионами, будет равно нулю. Поэтому сегнетоэлектрическое состояние может быть обусловлено лишь дипольными полями, возникающими из-за электронной поляризуемости.

Очевидно, что сегнетоэлектрическое состояние с полярной осью, нормальной к направлению ряда ионов, невозможно, потому что у каждого иона это поле будет противодействовать поляризации (хотя допустимо существование антисегнетоэлектрического решения). Поэтому полярная сегнетоэлектрическая ось, если она есть, должна быть параллельна ряду ионов.

Обозначим два разных иона через x и y, а их электронные поляризуемости — через α_x и α_y. Локальные поля у этих ионов будут соответственно E_x и E_y, а результирующие дипольные моменты ионов будут μ_x и μ_y. Тогда

$$E_x = \frac{\mu_x}{\alpha_x} = E + a\mu_x + b\mu_y, \quad E_y = \frac{\mu_y}{\alpha_y} = E + c\mu_x + d\mu_y,$$

где E — приложенное внешнее поле, а a, b, c, d — коэффициенты, характеризующие поля, создаваемые в положениях x и y другими диполями ряда.

Условие наличия сегнетоэлектрического состояния (спонтанной поляризации) заключается в том, чтобы ни μ_x, ни μ_y не обращались в нуль даже при $E=0$. Это приводит к условию

$$bc = \left(\frac{1}{\alpha_x} - a\right)\left(\frac{1}{\alpha_y} - d\right).$$

Рассматривая бесконечный ряд диполей, получаем следующий результат:

$$a = d = \frac{1}{\pi\varepsilon_0 l_0^3}\left(\frac{1}{2^3} + \frac{1}{4^3} + \frac{1}{6^3}\ldots\right),$$

$$b = c = \frac{1}{\pi\varepsilon_0 l_0^3}\left(1 + \frac{1}{3^3} + \frac{1}{5^3}\ldots\right),$$

где l_0 — расстояние между соседними ионами.

Если $\frac{1}{1} + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3}\ldots = S$, то

$$\frac{1}{2^3} + \frac{1}{4^3} + \frac{1}{6^3}\ldots = \frac{1}{2^3}\left(1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3}\ldots\right) = \frac{S}{8},$$

$$1 + \frac{1}{3^3} + \frac{1}{5^3}\ldots = S - \left(\frac{1}{2^3} + \frac{1}{4^3} + \frac{1}{6^3}\ldots\right) = S - \frac{S}{8} = \frac{7S}{8}.$$

7.12. Предположим, что кристалл используется в качестве диэлектрика, помещенного между электродами. Пусть емкость

системы электродов в вакууме равна C_0. Емкость C системы с диэлектриком тогда равна $\varepsilon_r C_0$. Если приложено напряжение V, то для результирующего тока имеем

$$i_{\text{рез}} = j\omega CV = j\omega\varepsilon_r C_0 V.$$

Для расчета комплексной диэлектрической проницаемости нужно записать полный ток:

$$i_{\text{полн}} = j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'')C_0 V.$$

В данном случае, очевидно, совпадающая по фазе компонента тока равна $\omega\varepsilon'' C_0 V$. Безотносительно к геометрии конденсатора легко показать, что току, совпадающему по фазе с полем, отвечает проводимость

$$\sigma = \omega\varepsilon''\varepsilon_0,$$

откуда в нашем случае получаем $\sigma \approx 5{,}5 \cdot 10^{-4}$ *ом*$^{-1} \cdot$ *м*$^{-1}$.

Коэффициент диффузии D можно найти, воспользовавшись формулой Эйнштейна

$$D = kT\mu/e$$

и соотношением между подвижностью и проводимостью

$$\sigma = N_d \mu_n e \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

В нашем случае при $T \approx 300\,°\text{К}$ получим $D \approx 9 \cdot 10^{-9}$ *м*$^2 \cdot$ *сек*$^{-1}$.

Поскольку собственная проводимость германия имеет порядок 0,5 *ом*$^{-1} \cdot$ *м*$^{-1}$, то соответствующие значения ε'' будут в 1000 раз больше, т. е. $\varepsilon'' \approx 10\,000$.

7.13. Применяя к «ящику с шарами» на поверхности сегнетоэлектрического вещества формулу Гаусса — Остроградского $\left(\int D\,ds = \int q\,dv\right)$, получаем, что там не должно быть свободных зарядов, D должно быть равно нулю, т. е. $\varepsilon_0 E - P = 0$, откуда $E = 2{,}8 \cdot 10^{10}$ *в* $\cdot$ *м*$^{-1}$.

Случайные заряды из окружающего воздуха очень быстро оседают на поверхности, пока не скомпенсируют заряды на поверхности, обусловленные поляризацией. Очевидно, плотность этих зарядов должна быть равна $-P$, откуда, снова применяя ту же формулу, находим, что $\varepsilon_0 E - P = -P$, т. е. в результате напряженность электрического поля падает до нуля.

Кубическая решетка с параметром 4 Å содержит $1{,}56 \cdot 10^{28}$ ионов титана на 1 *м*^{3}. Заряд каждого из них равен $4 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ *к*, так что в принципе поляризация в 0,25 *к*/*м*^{2} должна была бы получиться от сдвига ионов титана примерно на 0,25 Å.

Дипольный момент на одну элементарную ячейку равен, очевидно, поляризации P, деленной на число ячеек, содержащихся в 1 *м*^{3}, т. е. около $1{,}6 \cdot 10^{-29}$ *к* $\cdot$ *м*, или $4{,}8D$. Перовскитная структура титаната бария такова, что локальное поле у ионов Ti^{4+} гораздо больше, чем поля у ионов в большинстве других веществ, а поэтому и возникает необычайно большая поляризация.

7.14. Энергия U, содержащаяся в пьезоэлектрике при постоянной температуре, является функцией напряженности поля E, механического напряжения T, деформации S и индукции поля D. Малые изменения E и T вызывают малые изменения U, а именно

$$dU = D\,dE + S\,dT.$$

Известно, что U является полным дифференциалом, поэтому

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T.$$

Отсюда следует, что пьезоэлектрический модуль d в обоих уравнениях — один и тот же.

Металлизованные обкладки замыкаются накоротко при сжатии, для того чтобы поле E было равно нулю. Тогда $S = sT$ и $D = Td$. Механическая энергия, затраченная при деформировании, равна $\int T\,dS$, т. е. $\int (S/s)\,dS$ или $S^2/2s$ на единицу объема.

В процессе сжатия заряд Q, стекающий с одного электрода на другой, достаточен, чтобы уравновесить электрическую поляризацию. Но $D = \varepsilon_0 E + P$, или в данном случае $Q = P = D = Td = Sd/s$.

Когда провод замыкается и механическое напряжение снимается, этот заряд Q становится изолированным и остается электростатическая энергия $Q^2/2C$, или $d^2S^2/2s^2\varepsilon$ на единицу объема. На практике отношение электростатической энергии к механической работе k^2 может достигать значения 0,5 (если выбрать подходящий диэлектрический материал).

Если механическое сжатие кристалла фиксировано, то $S = 0$, т. е.

$$D = \varepsilon_T E + Td = \varepsilon_T E - \frac{d^2 E}{s_E},$$

и измеряемая диэлектрическая проницаемость будет равна

$$\frac{D}{E} = \varepsilon_T - \frac{d^2}{s_E}.$$

Если образец механически свободен, то $T = 0$ и $D = \varepsilon_T E$ (т. е. ε_T — «обычная» диэлектрическая проницаемость). Разность между этими диэлектрическими проницаемостями равна $k^2\varepsilon_T$. Очевидно, для механически зажатого образца диэлектрическая проницаемость может оказаться значительно меньшей, чем для свободного.

На практике измерения ε производятся на частотах столь высоких, что какие-либо механические деформации кристалла можно считать отсутствующими, что эквивалентно механической фиксации.

7.15. Электростатическая энергия диэлектрика (в *дж*) по определению равна интегралу $\int DE\,dv$, а в переменном гармоническом

поле энергия, выделяемая за один период, равна площади петли гистерезиса в координатах $D-E$.

У данного сегнетоэлектрика эта петля прямоугольная, и площадь ее в одном квадранте равна $P_{\text{насыщ}}E_C$, т. е. площадь всей петли равна $4P_{\text{насыщ}}E_C$. Поэтому, если температура падает ниже T_C, то энергия, рассеиваемая за один период, будет равна $2\cdot 10^6$ *вт/м*^{3}, или 2 *вт/см*^{3} при понижении температуры на 1°. Это вполне пригодная для практики система стабилизации температуры, но она, конечно, ограничена температурами Кюри доступных сегнетоэлектриков.

8. Диамагнетизм и парамагнетизм

8.1. Формула для силы Лоренца имеет вид

$$\boldsymbol{F}=e\left(\boldsymbol{E}+\frac{1}{c}\,\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}\right).$$

Для круговой орбиты

$$\boldsymbol{F}=m\omega^2 r\boldsymbol{r}_0,\quad \boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}=-\omega rH\boldsymbol{r}_0,\quad \boldsymbol{E}=\frac{e}{r^2}\,\boldsymbol{r}_0$$

и, следовательно,

$$\left(mr\omega^2+\frac{e}{c}\,rH\omega-\frac{e^2}{r^2}\right)\boldsymbol{r}_0=0,$$

где $\boldsymbol{r}_0$ — единичный вектор, совпадающий по направлению с $\boldsymbol{r}$. Решая последнее уравнение относительно ω, получаем

$$\omega=-\frac{eH}{2mc}\pm\sqrt{\left(\frac{eH}{2mc}\right)^2+\frac{e^2}{mr^3}}.$$

В единицах СГС $m\approx 10^{-27}$ *г*, $c\approx 10^{10}$ *см/сек*, $e\approx 10^{-10}$ ед. СГС, $r\approx 10^{-8}$ *см* и обычно $H\leqslant 100$ *кэ*; отсюда

$$\left(\frac{eH}{2mc}\right)^2\approx 10^{24}\quad\text{и}\quad\frac{e^2}{mr^3}\approx 10^{32}.$$

Следовательно,

$$\omega\approx-\frac{eH}{2mc}\pm\sqrt{\frac{e^2}{mr^3}}.$$

Последний член представляет собой угловую скорость при $H=0$. Ларморовская частота задается выражением

$$\omega_L=-\frac{eH}{2mc}.$$

8.2. Для основного состояния атома водорода

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right),$$

где a_0 (= 0,529 Å) — радиус боровской орбиты,

$$\overline{r^2}=\int\Psi^* r^2\Psi d\tau=3a_0^2,\quad \bar{r}^2=\frac{9}{4}\,a_0^2.$$

Формула Ланжевена для молярной восприимчивости имеет вид

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2}\sum_i \overline{r_i^2}.$$

Для атомарного водорода имеем

$$\chi = -\frac{3Na_0^2e^2}{6mc^2} = -0{,}78\cdot 10^{-6}\ \frac{\text{ед. СГСМ}}{\text{моль}}.$$

8.3. Нетрудно показать, что

$$\overline{r_1^2} + \overline{r_2^2} = \frac{6a_0^2}{Z'^2},$$

отсюда

$$\chi = -1{,}64\cdot 10^{-6}\ \text{ед. СГСМ/моль}.$$

8.4. Если $\rho(r)$ — функция плотности заряда, то заряд элемента объема $d\tau$ равен

$$Q = 2\pi\rho(r)\, r^2 \sin\theta\, d\theta\, dr.$$

Наложение поля $\boldsymbol{H}$ вдоль оси z приводит к вращению системы зарядов с угловой скоростью $\omega = -eH/2mc$.

Для величины тока имеем

$$i = \frac{\omega}{2\pi} Q = \omega\rho(r)\, r^2 \sin\theta\, d\theta\, dr.$$

По закону Ампера создаваемое током магнитное поле равно

$$d\boldsymbol{H} = -\frac{i\, d\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{r}}{cr^3}$$

(если ток i выражен в ед. СГСЭ).

Благодаря симметрии компоненты этого поля, перпендикулярные оси z (направление $\boldsymbol{H}$), отсутствуют. Поле в направлении оси z равно

$$dH = -\frac{i}{cr}\sin^2\theta\, d\Phi = -\frac{\omega\rho(r)}{c}\, r\sin^3\theta\, d\Phi\, d\theta\, dr.$$

Интегрирование дает

$$\Delta H = -\frac{eH}{3mc^2}\int_0^\infty \frac{\rho(r)}{r}\, 4\pi r^2\, dr = -\frac{eH}{3mc^2}\varphi_E(0),$$

где $\varphi_E(0) = \int_0^\infty \frac{\rho(r)}{r}\, 4\pi r^2\, dr$ есть величина потенциала в начале координат, обусловленная сферически симметричным распределением заряда.

Следует отметить, что когда величина $\varphi_E(0)$ отрицательна, $\Delta\boldsymbol{H}$ антипараллельно $\boldsymbol{H}$ (заряд электрона e всегда отрицателен).

8.5. Статистическая сумма Z задается выражением

$$Z=\frac{2}{h^3}\int\int\ldots\int \exp\left(-\frac{\mathscr{E}(p,q)}{kT}\right)dx\,dy\,dz\,dp_x\,p_y\,dp_z,$$

и для свободного электронного газа $\mathscr{E}=(m\boldsymbol{v})^2/2m$. Канонический импульс $\boldsymbol{p}$ и кинетический импульс $m\boldsymbol{v}$ связаны соотношением

$$m\boldsymbol{v}=\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A},$$

где $\boldsymbol{A}$ — векторный потенциал.

Переходя от канонического импульса к кинетическому, преобразуем элемент объема фазового пространства

$$dp_x\,dp_y\,dp_z=(J)\,m^3\,dv_x\,dv_y\,dv_z,$$

где (J) — якобиан

$$(J)=\frac{1}{m^3}\begin{vmatrix}\frac{\partial p_x}{\partial v_x} & \frac{\partial p_x}{\partial v_y} & \frac{\partial p_x}{\partial v_z}\\ \frac{\partial p_y}{\partial v_x} & \frac{\partial p_y}{\partial v_y} & \frac{\partial p_y}{\partial v_z}\\ \frac{\partial p_z}{\partial v_x} & \frac{\partial p_z}{\partial v_y} & \frac{\partial p_z}{\partial v_z}\end{vmatrix}=\frac{1}{m^3}\begin{pmatrix}m & 0 & 0\\ 0 & m & 0\\ 0 & 0 & m\end{pmatrix}=\mathbf{1},$$

имея в виду, что $\boldsymbol{A}$ есть функция от H, x, y, z и не зависит от v_x, v_y, v_z. Поэтому статистическая сумма оказывается не зависящей от H:

$$Z=\frac{8\pi V}{h^3}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{(m\boldsymbol{v})^2}{2mkT}\right)(m\boldsymbol{v})^2\,d(mv)=\frac{2V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}.$$

Следовательно,

$$M=NkT\frac{\partial\ln Z}{\partial H}=0,$$

а поэтому и $\chi=0$, что соответствует классическому случаю.

8.6. Для частицы, находящейся в магнитном поле, гамильтониан задается выражением

$$\mathscr{H}=\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+V,$$

где $\boldsymbol{A}$ — векторный потенциал.

Для свободного электронного газа $V=0$. Далее, коммутатор $[\boldsymbol{p},\boldsymbol{A}]=0$, так как $\boldsymbol{A}$ — одна из функций координат, данных в задаче, и поэтому $\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p}$. Тогда

$$\mathscr{H}=\frac{p^2}{2m}+\frac{e}{mc}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}+\frac{e^2}{2mc^2}\boldsymbol{A}^2.$$

а) В случае $A_x=-{}^1/_2Hy$, $A_y={}^1/_2Hx$ и $A_z=0$ для электронного гамильтониана имеем

$$\mathscr{H}=\frac{p^2}{2m}-\frac{eH}{2mc}(xp_y-yp_x)+\frac{e^2H^2}{8mc^2}(x^2+y^2)=$$
$$=\frac{p^2}{2m}-\frac{eH}{2mc}L_z+\frac{e^2H^2}{8mc^2}(x^2+y^2),$$

и его удобно переписать в виде

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \frac{eH}{2mc} L_z + \frac{p_z^2}{2m},$$

где

$$\mathscr{H}_0 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}\frac{e^2H^2}{4mc^2}(x^2 + y^2).$$

Поскольку операторы $\mathscr{H}$, $\mathscr{H}_0$, L_z и p_z коммутируют друг с другом, то собственная функция Ψ_{n, m_l, p_z} у них общая (n, m_l и p_z — соответствующие квантовые числа). Собственное значение $\mathscr{H}_0$ — это энергия, связанная с двумерным осциллятором, колеблющимся с частотой $\omega = -eH/2mc$ в плоскости xy.

Таким образом, имеем

$$\mathscr{H}_0 \Psi_{n, m_l, p_z} = \left(n_x + \frac{1}{2} + n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\Psi_{n, m_l, p_z} = (n+1)\hbar\omega\Psi_{n, m_l, p_z},$$

$$L_z\Psi_{n, m_l, p_z} = m_l\hbar\Psi_{n, m_l, p_z}, \qquad p_z\Psi_{n, m_l, p_z} = p_z\Psi_{n, m_l, p_z}.$$

Поэтому

$$\mathscr{H}\Psi_{n, m_l, p_z} =$$
$$= \left[\frac{p_z^2}{2m} + (n + m_l + 1)\hbar\omega\right]\Psi_{n, m_l, p_z} = \left[\frac{p_z^2}{2m} + (2\eta + 1)\hbar\omega\right]\Psi_{n, m_l, p_z},$$

где $\eta = 0, 1, 2, \ldots$, поскольку n и m_l одновременно являются либо четными, либо нечетными, и полная энергия не может быть отрицательной. Следовательно,

$$\mathscr{E}_n = \langle n | \mathscr{H} | n \rangle = \frac{\overline{p_z^2}}{2m} - (2\eta + 1)\hbar\frac{eH}{2mc},$$

$$\mu = -\frac{\partial\mathscr{E}_n}{\partial H} = (2\eta + 1)\frac{e\hbar}{2mc}.$$

б) В случае $A_x = -Hy$, $A_y = 0$ и $A_z = 0$

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2m}\left(p_x - \frac{eHy}{c}\right)^2 + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}.$$

Так как операторы p_x, p_z и $\mathscr{H}$ коммутируют, а x и z — циклические координаты, то собственная функция этих операторов будет иметь вид

$$\Psi = \exp(ik_x x)\exp(ik_z z)F(y), \tag{8.6.1}$$

где $F(y)$ удовлетворяет уравнению

$$\left(\frac{p_y^2}{2m} - \frac{eHyp_x}{mc} + \frac{e^2H^2}{2mc^2}y^2\right)F(y) = \mathscr{E}'F(y);$$

здесь введено обозначение

$$\mathscr{E}' = \mathscr{E} - \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}\right).$$

Пусть $y_0 = cp_x/eH$. Тогда

$$\left[\frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}\frac{e^2H^2}{mc^2}(y-y_0)^2\right]F(y) = \left(\mathscr{E}' + \frac{p_x^2}{2m}\right)F(y) = \left(\mathscr{E} - \frac{p_z^2}{2m}\right)F(y).$$

Мы получили уравнение для одномерного гармонического осциллятора с собственной частотой $\omega_1 = -eH/mc$. Следовательно,

$$\mathscr{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1 + \frac{p_z^2}{2m} = (2n+1)\hbar\omega + \frac{p_z^2}{2m},$$

поскольку $\omega_1 = 2\omega$.

И, наконец,

$$\mu = (2n+1)\frac{e\hbar}{2mc},$$

т. е. мы получили тот же результат, что и в случае (а) при $n = \eta$.

в) Этот случай аналогичен случаю (б), только здесь одномерный осциллятор колеблется вдоль оси x и положение равновесия $x_0 = -cp_y/eH$.

8.7. Согласно (8.6.1) для волновой функции имеем

$$\Psi_{n,k_x,k_z} = \exp(ik_x x)\exp(ik_z z)F(y)$$

и положение равновесия осциллятора

$$y_0 = \frac{c\hbar k_x}{eH}.$$

Введение периодических граничных условий в направлении оси x дает

$$\exp(ik_x x) = \exp[ik_x(x+L_x)], \quad \text{или} \quad \exp(ik_x L_x) = 1,$$

поэтому

$$k_x = 2\pi n_x/L_x,$$

где $n_x = \pm 1, \pm 2, \ldots$

Пусть значение k_x лежит в области $k_1 < k_x < k_2$, где наименьшее и наибольшее значения квантового числа n_x соответственно равны $k_1L_x/2\pi$ и $k_2L_x/2\pi$. Число состояний для интервала значений k_x равно

$$N = \frac{L_x}{2\pi}(k_2 - k_1).$$

Но если потребовать, чтобы y_0 лежало внутри объема образца, то интервал разрешенных значений y_0 будет L_y и, следовательно, область разрешенных значений k_x будет

$$k_2 - k_1 = \frac{eH}{\hbar c}L_y.$$

Подставляя значение $k_2 - k_1$ в соотношение для N, получаем следующее выражение для кратности вырождения уровней гармонического осциллятора:

$$N = \frac{eH}{\hbar c}L_xL_y.$$

8.8. Для $L=0$ имеем: $S={}^1/_2$, $J={}^1/_2$ и $M_J=\pm{}^1/_2$. Поскольку населенность уровня пропорциональна $\exp(-\mathscr{E}/kT)$, где $\mathscr{E}=-\boldsymbol{\mu H}=-M_J g\mu_B H$, то для чисел атомов $N_{1/2}$ и $N_{-1/2}$ (в единице объема) на соответствующих уровнях с $M_J={}^1/_2$ и $M_J=-{}^1/_2$ имеем

$$N_{1/2}=C\exp(g\mu_B H/2kT),\qquad N_{-1/2}=C\exp(-g\mu_B H/2kT).$$

Величина C определяется из условия

$$C\,[\exp(g\mu_B H/2kT)+\exp(-g\mu_B H/2kT)]=N.$$

Отсюда

$$N_{1/2}=\frac{N\exp(g\mu_B H/2kT)}{2\,\mathrm{ch}\,(g\mu_B H/2kT)},\qquad N_{-1/2}=\frac{N\exp(-g\mu_B H/2kT)}{2\,\mathrm{ch}\,(g\mu_B H/2kT)}.$$

Намагниченность в данном случае равна произведению разности населенностей двух уровней на атомный магнитный момент:

$$M=\frac{g\mu_B}{2}\left[\frac{N\exp(g\mu_B H/2kT)}{2\,\mathrm{ch}\,(g\mu_B H/2kT)}-\frac{N\exp(-g\mu_B H/2kT)}{2\,\mathrm{ch}\,(g\mu_B H/2kT)}\right]=$$
$$=\frac{Ng\mu_B}{2}\,\mathrm{th}\,(g\mu_B H/2kT).$$

При $T=300$ °K: $N_{1/2}=4{,}97\cdot10^{21}$ *см*$^{-3}$, $N_{-1/2}=5{,}03\cdot10^{21}$ *см*$^{-3}$, $M=0{,}516$ ед. СГСМ$_{\text{магн. момент}}\cdot$*см*$^{-3}$.

При $T=4$ °K: $N_{1/2}=3{,}0\cdot10^{21}$ *см*$^{-3}$, $N_{-1/2}=7{,}0\cdot10^{21}$ *см*$^{-3}$, $M=37{,}2$ ед. СГСМ$_{\text{магн. момент}}\cdot$*см*$^{-3}$.

8.9. Из статистической механики известна формула для энтропии $S=k\ln W$. В рассматриваемой задаче для W имеем

$$W=\frac{N!}{N_{1/2}!\,N_{-1/2}!}\quad\text{и}\quad N=N_{1/2}+N_{-1/2}.$$

Используя приближенную формулу Стирлинга ($\ln N!=N\ln N-N$), получим

$$S=k\left(N_{1/2}\ln\frac{N}{N_{1/2}}+N_{-1/2}\ln\frac{N}{N_{-1/2}}\right).$$

Обозначим разность $\Delta=N_{-1/2}-N_{1/2}$. Тогда $N_{-1/2}=(N+\Delta)/2$, $N_{1/2}=(N-\Delta)/2$ и

$$S=\frac{k}{2}\left(N\ln\frac{4N^2}{N^2-\Delta^2}+\Delta\ln\frac{N-\Delta}{N+\Delta}\right).$$

Далее для внутренней энергии системы имеем $\mathscr{E}={}^1/_2 g\mu_B H\Delta$, поэтому

$$G=\frac{1}{2}g\mu_B H\Delta-\frac{kT}{2}\left(N\ln\frac{4N^2}{N^2-\Delta^2}+\Delta\ln\frac{N-\Delta}{N+\Delta}\right).$$

При термодинамическом равновесии $dG/d\Delta=0$. Использование этого условия дает

$$\frac{N-\Delta}{N+\Delta}=\exp\frac{g\mu_B H}{kT},\quad\text{или}\quad\Delta=-N\,\mathrm{th}\,\frac{g\mu_B H}{2kT}.$$

Следовательно,

$$M = -\frac{1}{2}\Delta g\,\mu_B = \frac{1}{2} Ng\mu_B \operatorname{th}\frac{g\mu_B H}{2kT}.$$

По определению восприимчивость $\chi = M/H$. При выполнении условия $g\mu_B H \ll kT$ нетрудно получить для χ выражение, не зависящее от H. В этом случае

$$\operatorname{th}\frac{g\mu_B H}{2kT} \approx \frac{g\mu_B H}{2kT}, \quad M \approx \frac{Ng^2\mu_B^2 H}{4kT}, \quad \chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4kT}.$$

8.10. Из результатов задачи 8.9 следует, что магнитная восприимчивость двухуровневой спиновой системы при условии $g\mu_B H/kT \ll 1$ задается соотношением $\chi = Ng^2\mu_B^2/4kT$.

Предположим, что g-факторы частиц типа 1 и 2 различны: g_1 и g_2. Тогда

$$\chi = \frac{\chi_1 \exp(-\mathscr{E}_1/kT) + \chi_2 \exp(-\mathscr{E}_2/kT)}{\exp(-\mathscr{E}_1/kT) + \exp(-\mathscr{E}_2/kT)}, \quad \chi_i = \frac{Ng_i^2\mu_B^2}{4kT}, \quad i = 1,\ 2.$$

Следовательно,

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{4kT}\,\frac{g_2^2 + g_1^2 \exp(-\Delta/kT)}{1 + \exp(-\Delta/kT)}.$$

Здесь $\Delta = \mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_2$, где $\mathscr{E}_1$ и $\mathscr{E}_2$ — соответственно внутренние энергии подсистем 1 и 2; $\mathscr{E}_1 > \mathscr{E}_2$.

8.11. Пусть $\mathscr{E}$ — энергетический уровень $3d$-электрона до снятия вырождения. Энергетические уровни $\mathscr{E}_i'$ $(i = 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5)$ могут быть найдены из решения секулярного уравнения, но сначала надо вычислить матричные элементы

$$\mathscr{H}_{ij} = \langle \Psi_i \,|\, V \,|\, \Psi_j \rangle.$$

Рассмотрим, например, $\mathscr{H}_{12}$:

$$\mathscr{H}_{12} = \iiint\limits_{-\infty}^{\infty} |f(r)|^2\, xyz^2\,(Ax^2 + By^2 + Cz^2)\,dx\,dy\,dz.$$

Поскольку подынтегральная функция нечетна по x и y, то $\mathscr{H}_{12} = 0$. Аналогично в матричных элементах $\mathscr{H}_{13}$, $\mathscr{H}_{14}$, $\mathscr{H}_{15}$, $\mathscr{H}_{23}$, $\mathscr{H}_{24}$, $\mathscr{H}_{34}$, $\mathscr{H}_{35}$ подынтегральные функции нечетны хотя бы по одной переменной и, следовательно, они также равны нулю.

Введем обозначения:

$$S_1 = \int |f(r)|^2 x^4 z^2\,d\tau = \int |f(r)|^2 z^4 x^2\,d\tau = \int |f(r)|^2 y^4 z^2\,d\tau \text{ и т. д.}$$

$$S_2 = \int |f(r)|^2 x^2 z^2\,d\tau \quad \text{и т. д.},$$

$$S_3 = \int |f(r)|^2 z^2\,d\tau \quad \text{и т. д.}$$

Тогда нетрудно показать, что

$$\int |f(r)|^2 x^2 y^2 z^2\,d\tau = {}^1/_3 S_1,$$

$$\int |f(r)|^2 x^4\,d\tau = 3S_2, \quad \int |f(r)|^2 x^6\,d\tau = 5S_1.$$

Отсюда следует, что

$$\mathscr{H}_{11}=\left(A+\frac{1}{3}B+C\right)S_1, \qquad \mathscr{H}_{22}=\left(\frac{1}{3}A+B+C\right)S_1,$$

$$\mathscr{H}_{33}=\left(A+B+\frac{1}{3}C\right)S_1, \qquad \mathscr{H}_{44}=4\left(A+B+\frac{1}{3}C\right)S_1,$$

$$\mathscr{H}_{55}=9(A+B+5C)S_1-6(A+B+3C)S_2+(A+B+C)S_3,$$

$$\mathscr{H}_{45}=\mathscr{H}_{54}=2(A-B)(S_1-S_2).$$

Матрица 5×5 состоит из диагональной 3×3 и недиагональной 2×2 матриц. Для диагональной матрицы имеем

$$\mathscr{E}'_1=\mathscr{H}_{11}, \qquad \mathscr{E}'_2=\mathscr{H}_{22}, \qquad \mathscr{E}'_3=\mathscr{H}_{33}.$$

Секулярное уравнение, соответствующее матрице 2×2, имеет вид

$$\begin{vmatrix} \mathscr{H}_{44}-\mathscr{E}' & \mathscr{H}_{45} \\ \mathscr{H}_{45} & \mathscr{H}_{55}-\mathscr{E}' \end{vmatrix}=0.$$

Следовательно,

$$\mathscr{E}'_{4,5}=\frac{1}{2}\left[\mathscr{H}_{44}+\mathscr{H}_{55}\pm\sqrt{(\mathscr{H}_{44}-\mathscr{H}_{55})^2+4\mathscr{H}_{45}^2}\right].$$

Поскольку подкоренное выражение положительно, то $\mathscr{E}'_4\neq\mathscr{E}'_5$. Следовательно, поле ромбической решетки расщепляет пятикратно вырожденный энергетический уровень $\mathscr{E}$ на пять невырожденных уровней.

Для поля тетрагональной решетки ($A=B$) все недиагональные элементы матрицы 5×5 равны нулю и $\mathscr{E}'_1=\mathscr{E}'_2$; это означает, что в этом случае уровень $\mathscr{E}$ расщепляется на три синглета и один дублет.

Чтобы установить обращение в нуль орбитального момента количества движения, надо показать, что

$$L_z=\langle\Psi'_i\,|\,L_z\,|\,\Psi'_i\rangle=0,$$

где $i=1, 2, 3, 4, 5$; $L_z=-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$; Ψ'_i — собственные функции, отвечающие возмущению $3d$-уровня внутри кристаллической ромбической решетки.

Пусть

$$L_{ii}=\langle\Psi_i\,|\,L_z\,|\,\Psi_i\rangle.$$

Нетрудно установить, что

$$L_{11}=L_{22}=L_{33}=L_{44}=0,$$

поскольку подынтегральные выражения являются нечетными функциями хотя бы одной переменной. Кроме того, $L_{55}=0$, поскольку $L_z\Psi_5=0$.

Далее, поскольку оператор L_z — эрмитов, то $L_{ij}=L^*_{ji}$. Но каждый элемент L_{ij} имеет множитель $-i\hbar$, поэтому

$$L_{ij}=-L_{ji}, \quad \text{или} \quad L_{ij}+L_{ji}=0.$$

Поскольку волновые функции Ψ_i' являются линейными комбинациями функций Ψ_i с вещественными коэффициентами, то

$$\langle \Psi_i' | L_z | \Psi_i' \rangle = 0$$

для всех $i = 1, 2, 3, 4, 5$. Следовательно, момент количества движения действительно обращается в нуль.

Для случая тетрагональной решетки исходные волновые функции остаются теми же и при учете возмущения. Из предыдущих результатов для L_{ii} немедленно следует, что орбитальный момент количества движения вновь исчезает и в этом случае.

Другой способ доказательства заключается в том, чтобы записать оператор в виде

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Функции от r, такие как $f(r)$, входящие в собственные функции, инвариантны относительно L_z. Кроме того, из вида собственных функций и записи

$$L_{ii} = \int \Psi_i^* L_z \Psi_i \, d\tau \qquad (i = 1, 2, 3, 4, 5)$$

видно, что элементы L_{ii} всегда будут содержать множитель $i\hbar$, так что L_{ii} будет либо комплексной величиной, либо нулем. Но L_z — эрмитов оператор. Поэтому L_{ii} должны быть вещественными.

Поскольку по определению

$$L_{ii} = \int \Psi_i^* L_z \Psi_i \, d\tau = \int \Psi_i L_z \Psi_i^* \, d\tau = \left(\int \Psi_i^* L_z \Psi_i \, d\tau \right)^* = L_{ii}^*,$$

то, следовательно, диагональные матричные элементы равны нулю во всех пяти случаях.

8.12. Поскольку пространственное квантование отсутствует, то можно использовать классическую больцмановскую статистику.

Для намагниченности в общем случае получим

$$M = \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta \, 2\pi \sin\theta \, d\theta \cdot \exp(\mu H/kT)}{\int_0^\pi 2\pi \sin\theta \, d\theta \cdot \exp(\mu H/kT)},$$

где θ — угол между $\boldsymbol{\mu}$ и $\boldsymbol{H}$. Введем обозначения $x = \frac{\mu H}{kT} \cos\theta$, $a = \frac{\mu H}{kT}$. Тогда в общем случае

$$M = \frac{N\mu}{a} \frac{\int_{-a}^{a} x e^x \, dx}{\int_{-a}^{a} e^x \, dx} = N \left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right) = N\mu \left(\operatorname{cth} a - \frac{1}{a} \right) = N\mu L(a),$$

где $L(a)$ — функция Ланжевена. Для $a \ll 1$ экспоненты можно разложить в ряд

$$e^{\pm a} = 1 \pm a + \frac{a^2}{2} \pm \frac{a^3}{6} + \frac{a^4}{24} \pm \frac{a^5}{120} + \frac{a^6}{720} \pm \frac{a^7}{5040} \pm \ldots$$

Отсюда путем алгебраического деления многочленов находим

$$\operatorname{cth} a \approx \frac{2 + a^2 + \frac{a^4}{12} + \frac{a^6}{360}}{2a + \frac{a^3}{3} + \frac{a^5}{60} + \frac{a^7}{2520}} = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945}.$$

Итак, для намагниченности получим

$$M = N\mu\left(\frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} \ldots\right) \approx \frac{N\mu^2 H}{3kT}.$$

Выражение в правой части отвечает случаю $a = \mu H/kT \ll 1$, т. е. когда члены с a^3 и a^5 можно отбросить.

Этот результат можно получить также разложением экспонент подынтегральных выражений в исходном выражении для M.

8.13. Для монокристалла с восприимчивостью χ, находящегося в магнитном поле $\boldsymbol{H}$, энергия $\mathscr{E}$ в общем случае задается выражением

$$\mathscr{E} = -\frac{1}{2}\boldsymbol{H} \cdot \chi \cdot \boldsymbol{H},$$

где

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{12} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{13} & \chi_{23} & \chi_{33} \end{pmatrix}.$$

В главных осях тензора восприимчивости недиагональные элементы χ_{12}, χ_{13}, χ_{23} равны нулю, и можно записать

$$\chi_{11} = \chi_1, \qquad \chi_{22} = \chi_2, \qquad \chi_{33} = \chi_3.$$

Для направления поля $\boldsymbol{H}$, задаваемого единичным вектором с компонентами l, m, n по отношению к главным осям, имеем

$$\chi = \chi_1 l^2 + \chi_2 m^2 + \chi_3 n^2.$$

Если образец состоит из большого числа хаотически ориентированных кристаллов, то

$$\chi = \chi_1 \overline{l^2} + \chi_2 \overline{m^2} + \chi_3 \overline{n^2}.$$

Но

$$\overline{l^2} = \overline{m^2} = \overline{n^2} = \overline{\cos^2\theta},$$

где θ — угол, составляемый направлением поля $\boldsymbol{H}$ с главными осями. Следовательно,

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{\int_0^\pi \cos^2\theta \cdot 2\pi \sin\theta \, d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin\theta \, d\theta} = \frac{1}{3},$$

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3).$$

8.14. Угловая часть волновых функций $3d$-электрона может быть записана в виде

$$Y_{l=2}^{M}=c_M P_2^M(\cos\theta),$$

где $P_2^M(\cos\theta)$ — лежандровский многочлен второго порядка относительно $\cos\theta$. Любое умножение волновых функций $3d$-электронов $Y_2^{M*}Y_2^{M'}$ дает многочлен четвертого порядка относительно $\cos\theta$. Поэтому его можно представить в виде суммы сферических гармоник до четвертого порядка. Например,

$$P_2^1(\cos\theta)\,P_2^1(\cos\theta)=\frac{1}{105}\left[P_4^2(\cos\theta)+5P_2^2(\cos\theta)\right].$$

В общем случае

$$Y_2^{M*}Y_2^{M'}=\sum_{M=-4}^{4}\sum_{l=0}^{4}a_l^M(-1)^M P_l^M(\cos\theta)\exp(iM\varphi).$$

Сферические гармоники образуют полную ортонормированную систему функций, и поэтому потенциал V почти всегда можно записать в виде ряда

$$V=\sum_m\sum_n A_n^{|m|}r^n P_n^m(\cos\theta)\exp(im\varphi).$$

Зависимость от радиуса в данном случае несущественна и для простоты будет опущена. Следовательно,

$$\langle M\,|\,V_n\,|\,M'\rangle=\sum_{M=-4}^{4}\sum_{l=0}^{4}\sum_m\sum_n a_l^M(-1)^M A_n^{|m|}\int_0^{2\pi}\exp\left[i(M+m)\varphi\right]\times$$
$$\times\left[\int_0^{\pi}P_l^M(\cos\theta)\,P_n^m(\cos\theta)\sin\theta\,d\theta\right]d\varphi.$$

Далее

$$\int_{-1}^{+1}P_l^M(x)\,P_n^m(x)\,dx=\frac{2}{2l+1}\,\frac{(l+M)!}{(l-M)!}\,\delta(n,\,l),$$

где $x=\cos\theta$. Поскольку при $l\leqslant 4$ этот интеграл равен нулю, то для $n>4$ $\langle M\,|\,V_n\,|\,M'\rangle=0$.

Чтобы показать, что матричные элементы равны нулю для нечетных n, рассмотрим отражения относительно начала координат. Радиальная зависимость в этом случае не меняется, однако $\varphi\to\varphi+\pi$ и $\theta\to\pi-\theta$. Тогда

$$\exp(iM\varphi)\exp\left[iM(\varphi+\pi)\right]=(-1)^M\exp(iM\varphi),$$
$$P_l^M(x)=(-1)^{l+M}P_l^M(-x).$$

Отсюда следует, что при инверсии Y_l^M умножается на $(-1)^M(-1)^{M+l}=(-1)^l$, так что Y_2^M — четная функция. Для n нечетного $\langle M\,|\,V_n\,|\,M'\rangle=0$, поскольку при отражении подынтегральное выражение умножается на $(-1)^n=-1$.

Общее доказательство требует более детального знакомства со свойствами сферических функций и может быть проведено следующим образом.

Рассмотрим волновую функцию

$$\Psi_{n,\,l,\,m} = f(r)\,P_l^{|m|}(\cos\theta)\exp(im\varphi) = f(r)\,S_l^m(\theta,\ \varphi),$$

где S_l^m — зональная, тессеральная или секториальная гармоника степени l. Рассмотрим

$$\Psi^*_{n,\,l,\,m}\Psi_{n,\,l,\,m'} = |f(r)|^2 S_l^{m*}(\theta,\ \varphi)\,S_l^{m'}(\theta,\ \varphi).$$

Произведение $r^l S_l^{m*} = f_l(x,\ y,\ z)$ — однородная функция координат x, y, z степени l, поскольку она является пространственной гармоникой степени l, и аналогично $r^l S_l^{m'} = g_l(x,\ y,\ z)$ — также однородная функция степени l. Отсюда

$$r^{2l} S_l^{m*} S_l^{m'} = h_{2l}(x,\ y,\ z)$$

— однородная функция степени $2l$ (однако не обязательно пространственная гармоника).

Теперь образуем

$$V = h_{2l}(x,\ y,\ z) - (x^2+y^2+z^2)\,k_{2l-2}(x,\ y,\ z) = \\ = h_{2l}(x,\ y,\ z) - r^2 k_{2l-2}(x,\ y,\ z),$$

где $k_{2l-2}(x,\ y,\ z)$ — произвольная однородная функция x, y, z степени $2l-2$. Она содержит $l(2l-1)$ произвольных постоянных и является однородной функцией x, y, z степени $2l$.

Если V к тому же удовлетворяет уравнению Лапласа $\nabla^2 V = 0$, то V — пространственная сферическая гармоника степени $2l$, так что $V = Y_{2l}$.

Пусть действительно $\nabla^2 V = 0$, тогда $l(2l-1)$ произвольных коэффициентов функции $k_{2l-2}(x,\ y,\ z)$ будут определяться путем сравнения коэффициентов. Тогда функцию $k_{2l-2}(x,\ y,\ z)$ можно считать известной и записать

$$r^{2l} S_l^{m*} S_l^{m'} = h_{2l}(x,\ y,\ z) = Y_{2l} + r^2 k_{2l-2}(x,\ y,\ z).$$

Проделав то же с $k_{2l-2}(x,\ y,\ z)$, получим

$$r^{2l} S_l^{m*} S_l^{m'} = Y_{2l} + r^2 Y_{2l-2} + r^4 q_{2l-4}(x,\ y,\ z).$$

Продолжая эту процедуру, мы, наконец, получаем однородную функцию от x, y, z нулевой степени, которая является пространственной сферической гармоникой. Следовательно,

$$r^{2l} S_l^{m*} S_l^{m'} = Y_{2l} + r^2 Y_{2l-2} + r^4 Y_{2l-4} + \ldots + r^{2l} Y_0,$$

или

$$S_l^{m*} S_l^{m'} = \frac{Y_{2l}}{r^{2l}} + \frac{Y_{2l-2}}{r^{2l-2}} + \frac{Y_{2l-4}}{r^{2l-4}} + \ldots + Y_0 = \\ = T_{2l} + T_{2l-2} + T_{2l-4} + \ldots + T_0,$$

где функции T_{2l} являются поверхностными гармониками.

Все это можно записать в обозначениях секториальных, тессеральных и зональных гармоник, т. е. [73]

$$T_k = \sum_{m=-k}^{k} c^{(m)} S_k^m.$$

Следовательно,

$$S_l^{m*} S_l^{m'} = \sum_k \sum_{m=-k}^{k} c_k^{(m)} S_k^m,$$

где $k = 0, 2, 4, \ldots, 2l$. Наконец, для волновой функции типа $3d$

$$\Psi_{32m}^* \Psi_{32m'} = |f(r)|^2 \left(c_0 + \sum_{m=-2}^{2} c_2^{(m)} S_2^m + \sum_{m=-4}^{4} c_4^{(m)} S_4^m \right),$$

или

$$\Psi_{32m}^* \Psi_{32m'} = |f(r)|^2 [c_0 + c_2 T_2 + c_4 T_4].$$

Рассмотрим матричный элемент $\int \Psi_{32m}^* V \Psi_{32m'} \, d\tau$, где

$$V = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{n} A_n^m r^n P_n^{|m|} (\cos\theta) \exp(im\varphi).$$

Функцию V можно записать в виде

$$V = \sum_{n=0}^{\infty} B_n r^n T_n,$$

тогда матричный элемент будет суммой интегралов вида

$$c_k B_i \int r^i T_k T_i \, d\tau = c_k B_i \int_0^{\infty} r^{i+2} \, dr \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} T_k T_i \sin\theta \, d\theta \, d\varphi.$$

Но поскольку для $k \neq i$ благодаря ортогональности поверхностных гармоник

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} T_k T_i \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = 0,$$

то члены $V = \sum_{n=0}^{\infty} B_n r^n T_n$ с $n \neq 0, 2, 4$ не дадут вклада в матричный элемент. Поэтому в разложении для V следует учитывать только члены с $n = 2, 4$ (член с $n = 0$ дает только константу). Следовательно, можно записать

$$V = B_2 r^2 T_2 + B_4 r^4 T_4$$

и сразу получить требуемый результат.

8.15. Из термодинамики известно, что

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_T.$$

В силу закона Кюри $M = CH/T$ имеем

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{CH}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T = \frac{T}{C}.$$

Подставляя значения $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$ и $\left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T$ в исходное выражение, получаем требуемый результат.

8.16. Согласно статистике Больцмана доля ионов, находящихся на верхнем энергетическом уровне, равна

$$\frac{\exp(-\delta/kT)}{1+\exp(-\delta/kT)},$$

где δ — разность энергии уровней. Для полной энергии имеем

$$\mathscr{E} = \frac{N\delta \exp(-\delta/kT)}{1+\exp(-\delta/kT)}.$$

Тогда для удельной теплоемкости $C_H = (\partial\mathscr{E}/\partial T)_H$ получим

$$C_H = \frac{\delta^2 N}{kT^2} \frac{\exp(-\delta/kT)}{[1+\exp(-\delta/kT)]^2}.$$

Поскольку $R \approx 2$ *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$ и для хромо-калиевых квасцов $\delta = k/4$, то для $C_{H=0}$ (в *кал·град*$^{-1}$·*моль*$^{-1}$) имеем:

$$C_{H=0} = \frac{\exp(-1/4T)}{8T^2[1+\exp(-1/4T)]^2}.$$

График удельной теплоемкости для $T < 1$ °К приведен на рис. 8.16.1. Для металлов при низких температурах $C_V = AT + BT^3$. При $T < 1$ °К линейный член, обусловленный электронами

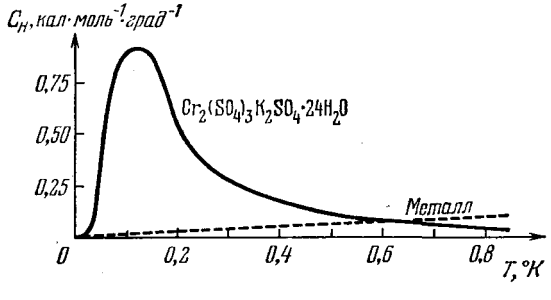


Рис. 8.16.1. Температурная зависимость удельной теплоемкости хромо-калиевых квасцов в интервале температур от 0 до 1 °К.

проводимости, доминирует, что показано прямой пунктирной линией на графике. Следует отметить, что для металлов максимум удельной теплоемкости отсутствует. При адиабатическом

размагничивании

$$T_2 = T_1 \frac{k\theta_0}{g\mu_B H},$$

где T_1 и T_2 — соответственно начальная и конечная температуры. Используя исходные данные, получаем $T_2 = 0{,}19\ ^\circ\mathrm{K}$.

8.17. Исключая из выражений для χ' и χ'' величину $\omega\tau_1$ и приравнивая результаты, получаем соотношение

$$\left(\frac{\chi'}{\chi_T} - \frac{\chi_S}{2\chi_T} - \frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\chi''}{\chi_T}\right)^2 = \left(\frac{1}{2} - \frac{\chi_S}{2\chi_T}\right)^2,$$

которое представляет собой уравнение окружности, имеющей центр в точке $\left(\frac{\chi_S+\chi_T}{2\chi_T},\ 0\right)$ и пересекающейся с осью абсцисс в точках χ_S/χ_T и 1, как показано на рис. 8.17.1.

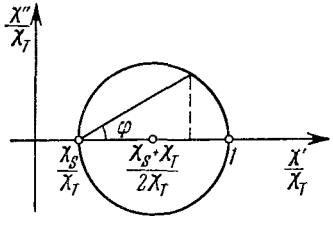


Рис. 8.17.1. Зависимость χ''/χ_T от χ'/χ_T.

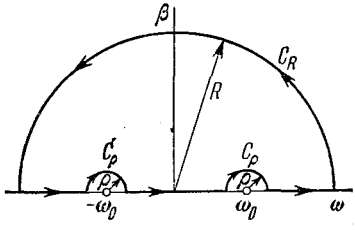


Рис. 8.18.1. Контур C.

Нетрудно также получить выражение для $\operatorname{tg}\varphi$:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\chi''/\chi_T}{(\chi'/\chi_T) - (\chi_S/\chi_T)} = \omega\tau_1.$$

8.18. Подставляя выражение для $\chi'(\omega)$ в соотношение Крамерса — Кронига для $\chi''(\omega_0)$, получаем

$$\chi''(\omega_0) = -\frac{\chi_S\omega_0}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{\omega^2-\omega_0^2} - \frac{\omega_0(\chi_T-\chi_S)}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{(1+\omega^2\tau_1^2)(\omega^2-\omega_0^2)}.$$

Традиционный способ решения заключается в интегрировании в комплексной плоскости. Чтобы вычислить первый член правой части, рассмотрим интеграл по контуру C

$$\oint_C \frac{dz}{z^2-\omega_0^2},$$

где $z = \omega + i\beta$ (контур C показан на рис. 8.18.1). Тогда

$$\oint \frac{dz}{z^2-\omega_0^2} = 2\pi i \times (\text{сумма вычетов в полюсах внутри } C) = 0.$$

Но

$$\oint \frac{dz}{z^2-\omega_0^2} = \int\limits_{-R}^{-\rho-\omega_0} \frac{d\omega}{\omega^2-\omega_0^2} + \int\limits_{\rho-\omega_0}^{\omega_0-\rho} \frac{d\omega}{\omega^2-\omega_0^2} + \int\limits_{\omega_0+\rho}^{R} \frac{d\omega}{\omega^2-\omega_0^2} +$$

$$+ \int\limits_{C'_\rho} \frac{dz}{z^2-\omega_0^2} + \int\limits_{C_\rho} \frac{dz}{z^2-\omega_0^2} + \int\limits_{C_R} \frac{dz}{z^2-\omega_0^2}.$$

Далее

$$\left| \int\limits_{C_R} \frac{dz}{z^2-\omega_0^2} \right| = \left| \int\limits_0^\pi \frac{iRe^{i\theta}\,d\theta}{(R^2e^{i2\theta}-\omega_0)^2} \right| \leqslant \int\limits_0^\pi \frac{R\,d\theta}{R^2-\omega_0^2} = \frac{\pi R}{R^2-\omega_0^2}.$$

При $R \to \infty$ этот интеграл стремится к нулю, как $1/R$. Кроме того,

$$\lim_{\rho\to 0} \int\limits_{C_\rho} \frac{dz}{z^2-\omega_0^2} = -i\pi \times (\text{вычет в точке } z=\omega_0) = -\frac{i\pi}{2\omega_0}.$$

Аналогичным образом получим

$$\lim_{\rho\to 0} \int\limits_{C'_\rho} \frac{dz}{z^2-\omega_0^2} = \frac{i\pi}{2\omega_0}.$$

Следовательно, при $R \to \infty$ и $\rho \to 0$ имеем: $\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^2-\omega_0^2} = 0$. Интеграл во втором члене можно записать в виде

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{(1+\omega^2\tau_1^2)(\omega^2-\omega_0^2)} = \frac{1}{\tau_1^2} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{(\omega+\omega_0)(\omega-\omega_0)(\omega+i/\tau_1)(\omega-i/\tau_1)}.$$

Применяя метод, аналогичный использованному ранее, находим

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{(1-\omega^2\tau_1^2)(\omega^2-\omega_0^2)} = \frac{2\pi i}{\tau_1^2} \left[\left(\text{вычет в точке } z=\frac{i}{\tau_1}\right) + \frac{1}{2} (\text{вычет в точке } z=-\omega_0) + \frac{1}{2} (\text{вычет в точке } z=\omega_0) \right] = -\frac{\pi\tau_1}{1+\omega_0^2\tau_1^2}.$$

Итак, для $\chi''(\omega_0)$ окончательно получаем

$$\chi''(\omega_0) = \frac{(\chi_T-\chi_S)\,\omega_0\tau_1}{1+\omega_0^2\tau_1^2}.$$

Для вещественной части сначала получаем: $\chi_S = \chi'(\infty)$. Тогда

$$\chi'(\omega_0) = \chi_S + \frac{(\chi_T-\chi_S)\,\tau_1}{\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{(1+\omega^2\tau_1^2)(\omega^2-\omega_0^2)}.$$

Интеграл можно вычислить, если учесть, что

$$\frac{1}{\tau_1^2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\omega^2\,d\omega}{\left(\omega+\frac{i}{\tau_1}\right)\left(\omega-\frac{i}{\tau_1}\right)(\omega+\omega_0)(\omega-\omega_0)}=$$

$$=\frac{2\pi i}{\tau_1^2}\left[\left(\text{вычет в точке } z=\frac{i}{\tau_1}\right)+\frac{1}{2}\ (\text{вычет в точке } z=\omega_0)+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\ (\text{вычет в точке } z=-\omega_0)\right]=\frac{\pi}{(1+\omega_0^2\tau_1^2)\,\tau_1}.$$

Следовательно,

$$\chi'(\omega_0)=\chi_S+\frac{\chi_T-\chi_S}{1+\omega_0^2\tau_1^2}.$$

Следует отметить, что интегралы могут быть непосредственно вычислены элементарным способом, если их разложить на элементарные дроби и учесть, что

$$\int\limits_0^{\infty}\frac{1}{1+\omega^2\tau_1^2}\,d\omega=\int\limits_0^{\pi}\frac{ds}{\tau_1}=\frac{\pi}{2\tau_1},\qquad \text{где}\quad \omega=(1/\tau_1)\operatorname{tg}s.$$

8.19. По определению время спин-решеточной релаксации τ_1 определяется уравнением

$$\frac{dM_x}{dt}=-\frac{1}{\tau_1}(M_z-M_0),\tag{8.19.1}$$

где M_z и M_0 — соответственно значения мгновенной и равновесной намагниченностей.

Пусть N_i, N_j, ... — равновесные, а n_i, n_j, ... — мгновенные населенности i-го и j-го уровней. Тогда

$$N_i=N\frac{\exp(-\beta_0\mathscr{E}_i)}{Z},\quad n_i=N\frac{\exp(-\beta\mathscr{E}_i)}{Z},$$

где $\beta=1/kT_s$ и $\beta_0=1/kT_0$. Здесь $Z=\sum\limits_i\exp(-\beta\mathscr{E}_i)$ — статистическая сумма, N — полная заселенность, T_s — спиновая температура и T_0 — решеточная температура. Если $\beta\mathscr{E}_i\ll 1$, то имеем

$$N_i=\frac{N}{Z}(1-\beta_0\mathscr{E}_i),\quad n_i=\frac{N}{Z}(1-\beta\mathscr{E}_i).\tag{8.19.2}$$

При равновесии

$$\sum_j N_iP_{ij}-\sum_j N_jP_{ji}=0.$$

До установления равновесия

$$-\frac{dn_i}{dt}=\sum_j n_iP_{ij}-\sum_j n_jP_{ji}.$$

Вычитая одно выражение из другого, получаем

$$-\frac{dn_i}{dt}=\sum_j[(n_i-N_i)P_{ij}-(n_j-N_j)P_{ji}].$$

Подставляя n_i и N_i, находим

$$-\frac{dn_i}{dt}=\frac{N}{Z}\sum_j[(\mathscr{E}_jP_{ji}-\mathscr{E}_iP_{ij})(\beta-\beta_0)].$$

Далее, если $\beta\Delta\mathscr{E}_{ij}\ll 1$ и $P_{ij}=P_{ji}$, то

$$-\frac{dn_i}{dt}=\frac{N}{Z}\sum P_{ij}(\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_i)(\beta-\beta_0). \qquad (8.19.3)$$

Умножая обе части уравнения на $\mathscr{E}_i$ и суммируя по i, получаем

$$-\sum_i\mathscr{E}_i\frac{dn_i}{dt}=\frac{N}{Z}\sum_{i\neq j}\sum P_{ij}\mathscr{E}_i(\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_i)(\beta-\beta_0).$$

Аналогичное выражение получится, если поменять местами индексы i и j. Сложение этих двух уравнений дает

$$-2\sum_i\mathscr{E}_i\frac{dn_i}{dt}=-2\sum_j\mathscr{E}_j\frac{dn_j}{dt}=-\frac{N}{Z}\sum_{i\neq j}\sum P_{ij}(\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_i)^2(\beta-\beta_0). \qquad (8.19.4)$$

Затем, умножая обе части уравнения (8.19.3) на $\mathscr{E}_j$ и суммируя по i и j (кроме случая $i=j$), получаем

$$-\sum_{i\neq j}\sum\mathscr{E}_j\frac{dn_i}{dt}=\frac{N}{Z}\sum_{i\neq j}\sum P_{ij}\mathscr{E}_j(\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_i)(\beta-\beta_0).$$

Аналогичное выражение получается, если поменять местами индексы i и j. Сложение этих двух последних уравнений дает

$$-2\sum_{i\neq j}\mathscr{E}_j\frac{dn_i}{dt}=\frac{N}{Z}\sum_{i\neq j}\sum P_{ij}(\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_i)^2(\beta-\beta_0). \qquad (8.19.5)$$

Сравнивая уравнения (8.19.4) и (8.19.5), мы видим, что

$$\sum_i\mathscr{E}_i\frac{dn_i}{dt}=\sum_j\mathscr{E}_j\frac{dn_j}{dt}=-\sum_{i\neq j}\sum\mathscr{E}_j\frac{dn_i}{dt}. \qquad (8.19.6)$$

Из (8.19.2) следует, что $\frac{dn_i}{dt}=-\frac{N}{Z}\mathscr{E}_i\frac{d\beta}{dt}$. Тогда

$$\sum_i\mathscr{E}_i\frac{dn_i}{dt}=-\frac{N}{Z}\sum_i\mathscr{E}_i^2\frac{d\beta}{dt}, \qquad (8.19.7)$$

$$-2\sum_{i\neq j}\sum\mathscr{E}_j\frac{dn_i}{dt}=\frac{N}{Z}\sum_{i\neq j}\sum 2\mathscr{E}_i\mathscr{E}_j\frac{d\beta}{dt}, \qquad (8.19.8)$$

$$\sum_j\mathscr{E}_j\frac{dn_j}{dt}=-\frac{N}{Z}\sum_j\mathscr{E}_j^2\frac{d\beta}{dt}. \qquad (8.19.9)$$

Уравнения (8.19.7) и (8.19.9) имеют n членов, содержащих $\mathscr{E}_i^2$, а уравнение (8.19.8) содержит $n(n-1)$ членов с $2\mathscr{E}_i\mathscr{E}_j$, где n — полное число энергетических уровней. Умножая уравнения (8.19.7) и (8.19.9) на $(n-1)$ и складывая уравнения (8.19.7), (8.19.8) и (8.19.9), а также используя соотношение (8.19.6), получаем

$$2n\sum_i \mathscr{E}_i \frac{dn_i}{dt} = -\frac{N}{Z}\sum_{i\neq j}\sum (\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_i)^2 \frac{d\beta}{dt}. \qquad (8.19.10)$$

Сравнивая уравнения (8.19.4) и (8.19.10), находим

$$\frac{d\beta}{dt} = -\frac{n\sum\limits_{ij} P_{ij}\Delta\mathscr{E}_{ij}^2}{\sum\limits_{ij}\Delta\mathscr{E}_{ij}^2}(\beta-\beta_0).$$

Учитывая закон Кюри $M=CH/T$, это уравнение можно записать так:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{n\sum\limits_{ij} P_{ij}\Delta\mathscr{E}_{ij}^2}{\sum\limits_{ij}\Delta\mathscr{E}_{ij}^2}(M_z-M_0).$$

Сравнивая его с уравнением (8.19.1), мы приходим к следующему результату:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{n\sum\limits_{ij} P_{ij}\Delta\mathscr{E}_{ij}^2}{\sum\limits_{ij}\Delta\mathscr{E}_{ij}^2}.$$

8.20. Для $S=1$ имеем: $M_s=1,\ 0,\ -1$. Далее:

$$\mathscr{H}_s|1\rangle = (g_{\|}\mu_B H + {}^1/_3 D)|1\rangle, \qquad \mathscr{H}_s|0\rangle = -{}^2/_3 D|0\rangle,$$
$$\mathscr{H}_s|-1\rangle = (-g_{\|}\mu_B H + {}^1/_3 D)|-1\rangle.$$

Отсюда

$$\langle 1|\mathscr{H}_s|1\rangle = g_{\|}\mu_B H + {}^1/_3 D, \qquad \langle 0|\mathscr{H}_s|0\rangle = -{}^2/_3 D,$$
$$\langle -1|\mathscr{H}_s|-1\rangle = -g_{\|}\mu_B H + {}^1/_3 D.$$

Недиагональные компоненты матрицы равны нулю. Приравнивая нулю определитель, получим секулярное уравнение, решение которого дает

$$\mathscr{E}_{+1,-1} = \pm g_{\|}\mu_B H + {}^1/_3 D \quad \text{и} \quad \mathscr{E}_0 = -{}^2/_3 D.$$

В этом случае синглетный уровень ($M_s=0$) является основным состоянием, в то время как возбужденное состояние является дублетом ($M_s=\pm 1$). Расщепление в нулевом поле отвечает разности уровней $\Delta\mathscr{E}$, равной D.

8.21. Как обычно, примем

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y. \qquad (8.21.1)$$

Тогда $S_x^2 - S_y^2 = {}^1/_2 (S_+^2 + S_-^2)$. Далее для $H \| z$, $S=1$ спиновый гамильтониан имеет вид

$$\mathscr{H}_s = g_z \mu_B H S_z + D (S_z^2 - {}^2/_3) + {}^1/_2 \mathscr{E}_c (S_+^2 + S_-^2).$$

При вычислении матричных элементов полезно иметь в виду, что

$$\begin{aligned} S_+ | M\rangle &= [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} | M+1\rangle, \\ S_- | M\rangle &= [S(S+1) - M(M-1)]^{1/2} | M-1\rangle. \end{aligned} \tag{8.21.2}$$

Тогда

$$\mathscr{H}_s | 1\rangle = g_z \mu_B H | 1\rangle + {}^1/_3 D | 1\rangle + \mathscr{E}_c | -1\rangle,$$

так как $S_-^2 | 1\rangle = S_- 2^{1/2} | 0\rangle = 2 | -1\rangle$. Далее

$$\mathscr{H}_s | 0\rangle = -{}^2/_3 D | 0\rangle,$$
$$\mathscr{H}_s | -1\rangle = -g_z \mu_B H | -1\rangle + {}^1/_3 D | -1\rangle + \mathscr{E}_c | 1\rangle.$$

Отсюда

$$\langle 1 | \mathscr{H}_s | 0\rangle = \langle -1 | \mathscr{H}_s | 0\rangle = \langle 0 | \mathscr{H}_s | 1\rangle = \langle 0 | \mathscr{H}_s | -1\rangle = 0,$$
$$\langle 1 | \mathscr{H}_s | 1\rangle = g_z \mu_B H + {}^1/_3 D,$$
$$\langle -1 | \mathscr{H}_s | -1\rangle = -g_z \mu_B H + {}^1/_3 D,$$
$$\langle 0 | \mathscr{H}_s | 0\rangle = -{}^2/_3 D,$$
$$\langle 1 | \mathscr{H}_s | -1\rangle = \langle -1 | \mathscr{H}_s | 1\rangle = \mathscr{E}_c.$$

Секулярное уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} g_z \mu_B H + {}^1/_3 D - \mathscr{E} & 0 & \mathscr{E}_c \\ 0 & -{}^2/_3 D - \mathscr{E} & 0 \\ \mathscr{E}_c & 0 & -g_z \mu_B H + {}^1/_3 D - \mathscr{E} \end{vmatrix} = 0,$$

или

$$({}^2/_3 D + \mathscr{E}) [({}^1/_3 D - \mathscr{E})^2 - g_z^2 \mu_B^2 H^2 - \mathscr{E}^2] = 0.$$

Из первого сомножителя получаем, что

$$\mathscr{E}_1 = -{}^2/_3 D,$$

а из второго

$$\mathscr{E}_{2,3} = {}^1/_3 D \pm (g_z^2 \mu_B^2 H^2 + \mathscr{E}_c^2)^{1/2}.$$

8.22. *По определению*

$$g_{ij} = 2(\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}), \quad \text{где} \quad \Lambda_{ij} = \sum_n \frac{\langle 1 | L_i | n\rangle \langle n | L_j | 1\rangle}{\mathscr{E}_n - \mathscr{E}_1},$$

$|1\rangle$ — основное состояние и δ_{ij} — символ Кронекера. По существу задача сводится к расчету матричных элементов.

Запишем операторы:

$$L_x = i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right),$$
$$L_y = i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right),$$
$$L_z = i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right).$$

Поскольку $L_x|1\rangle = -i\hbar\sqrt{15}yz = -i\hbar|4\rangle$, то, следовательно,

$$\langle 2|L_x|1\rangle = \langle 3|L_x|1\rangle = \langle 5|L_x|1\rangle = 0,$$
$$\langle 4|L_x|1\rangle = -i\hbar, \quad \langle 1|L_x|4\rangle = \langle 4|L_x|1\rangle^* = i\hbar.$$

Аналогично

$$L_y|1\rangle = -i\hbar|5\rangle.$$

Следовательно,

$$\langle 2|L_y|1\rangle = \langle 3|L_y|1\rangle = \langle 4|L_y|1\rangle = 0,$$
$$\langle 5|L_y|1\rangle = -i\hbar, \quad \langle 1|L_y|5\rangle = i\hbar.$$

Далее

$$L_z|1\rangle = 2i\hbar|3\rangle,$$

так что

$$\langle 2|L_z|1\rangle = \langle 4|L_z|1\rangle = \langle 5|L_z|1\rangle = 0,$$
$$\langle 3|L_z|1\rangle = 2i\hbar, \quad \langle 1|L_z|3\rangle = -2i\hbar.$$

Наконец,

$$\Lambda_{xy} = \frac{\langle 1|L_x|2\rangle\langle 2|L_y|1\rangle}{\mathscr{E}_2-\mathscr{E}_1} + \frac{\langle 1|L_x|3\rangle\langle 3|L_y|1\rangle}{\mathscr{E}_3-\mathscr{E}_1} + \frac{\langle 1|L_x|4\rangle\langle 4|L_y|1\rangle}{\mathscr{E}_4-\mathscr{E}_1} + \frac{\langle 1|L_x|5\rangle\langle 5|L_y|1\rangle}{\mathscr{E}_5-\mathscr{E}_1} = 0,$$

так как хотя бы один из множителей каждого числителя равен нулю.

Аналогично находим

$$\Lambda_{xz} = \Lambda_{yx} = \Lambda_{yz} = \Lambda_{zy} = \Lambda_{zx} = 0,$$
$$\Lambda_{xx} = \frac{\hbar^2}{\mathscr{E}_4-\mathscr{E}_1},$$
$$\Lambda_{yy} = \frac{\hbar^2}{\mathscr{E}_5-\mathscr{E}_1} = \Lambda_{xx} \text{ (поскольку } \mathscr{E}_4 = \mathscr{E}_5),$$
$$\Lambda_{zz} = \frac{4\hbar^2}{\mathscr{E}_3-\mathscr{E}_1}.$$

Отсюда

$$g_\perp = g_{xx} = g_{yy} = 2\left(1 - \frac{\lambda\hbar^2}{\mathscr{E}_4-\mathscr{E}_1}\right), \quad g_\parallel = g_z = 2\left(1 - \frac{4\lambda\hbar^2}{\mathscr{E}_3-\mathscr{E}_1}\right).$$

8.23. Для указанных условий в выражении для $S_\pm$, определенном соотношением (8.21.1), $J_\pm = J_x \pm iJ_y$ и спиновый гамильтониан может быть записан в виде

$$\mathscr{H}_s = g_\parallel\mu_B HS_z + AS_zJ_z + {}^1/_2B\,(S_+J_- + S_-J_+).$$

Матричные элементы $\langle M_sm_J|\mathscr{H}_s|M_sm_J\rangle$ могут быть легко рассчитаны с помощью соотношений (8.21.2) и аналогичных соотношений для J_+ и J_-. Результаты такого расчета приведены в табл. 8.23.1.

Таблица 8.23.1

	$\langle 11\|$	$\langle 1-1\|$	$\langle -11\|$	$\langle 00\|$	$\langle 10\|$	$\langle -10\|$	$\langle 01\|$	$\langle 0-1\|$	$\langle -1-1\|$
$\langle 11\|$	$g_{\parallel}\mu_B H+A$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\langle 1-1\|$	0	$g_{\parallel}\mu_B H-A$	0	B	0	0	0	0	0
$\langle -11\|$	0	0	$-g_{\parallel}\mu_B H-A$	B	0	0	0	0	0
$\langle 00\|$	0	B	B	0	0	0	0	0	0
$\langle 10\|$	0	0	0	0	$g_{\parallel}\mu_B H$	0	B	0	0
$\langle -10\|$	0	0	0	0	0	$-g_{\parallel}\mu_B H$	0	B	0
$\langle 01\|$	0	0	0	0	B	0	0	0	0
$\langle 0-1\|$	0	0	0	0	0	B	0	0	0
$\langle -1-1\|$	0	0	0	0	0	0	0	0	$-g_{\parallel}\mu_B H+A$

Очевидно, что для первых двух энергетических уровней

$$\mathscr{E}_{1,2}=\pm g_{\parallel}\mu_B H+A.$$

Решение уравнения

$$\begin{vmatrix} g_{\parallel}\mu_B H-A-\mathscr{E} & 0 & B \\ 0 & -g_{\parallel}\mu_B H-A-\mathscr{E} & B \\ B & B & -\mathscr{E} \end{vmatrix}=0$$

дает еще три энергетических уровня.

Последние четыре энергетических уровня могут быть получены из уравнения

$$\begin{vmatrix} g_{\parallel}\mu_B H-\mathscr{E} & 0 & B & 0 \\ 0 & -g_{\parallel}\mu_B H-\mathscr{E} & 0 & B \\ B & 0 & -\mathscr{E} & 0 \\ 0 & B & 0 & -\mathscr{E} \end{vmatrix}=0.$$

8.24. Спиновый гамильтониан системы спинов можно записать в виде

$$\mathscr{H}_s=\mathscr{H}_{ss}+\mathscr{H}_z,$$

где $\mathscr{H}_{ss}$ — оператор спин-спинового взаимодействия

$$\mathscr{H}_{ss}=\mu_{Bn}^2\sum_{j>i}\frac{g_{ni}g_{nj}}{r_{ij}^2}\left[\boldsymbol{J}_i\cdot\boldsymbol{J}_j-\frac{3(\boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{J}_i)(\boldsymbol{r}_{ij}\cdot\boldsymbol{J}_j)}{r_{ij}^2}\right],$$

$\mathscr{H}_z$ — оператор взаимодействия с полем (зеемановская энергия)

$$\mathscr{H}_z=-M_zH,\quad \text{где}\quad M_z=\mu_{Bn}\sum_i g_{ni}m_{Ii}$$

(здесь индексы n относятся к ядерным величинам).

Внутренняя энергия $\mathscr{E}$ задается соотношением

$$\mathscr{E}=\langle\mathscr{H}\rangle=\mathrm{Sp}\,[\rho\mathscr{H}],$$

где ρ — матрица плотности

$$\rho = \exp\left(-\frac{\mathscr{H}_{ss}}{kT_{ss}} - \frac{\mathscr{H}_z}{kT_z}\right) \Big/ \operatorname{Sp}\left[\exp\left(-\frac{\mathscr{H}_{ss}}{kT_{ss}} - \frac{\mathscr{H}_z}{kT_z}\right)\right].$$

Так как $\mathscr{H} \ll kT$, то экспоненту можно разложить в ряд и пренебречь членами второго и более высокого порядков. Тогда

$$\rho = \left(1 - \frac{\mathscr{H}_{ss}}{kT_{ss}} - \frac{\mathscr{H}_z}{kT_z}\right) \Big/ \operatorname{Sp}\left[1 - \frac{\mathscr{H}_{ss}}{kT_{ss}} - \frac{\mathscr{H}_z}{kT_z}\right].$$

Замечая, что

$$\operatorname{Sp}[\mathscr{H}_{ss}] = \operatorname{Sp}[\mathscr{H}_z] = \operatorname{Sp}[\mathscr{H}_{ss}\mathscr{H}_z] = 0,$$

можно записать

$$\mathscr{E} = \langle \mathscr{H} \rangle = \operatorname{Sp}\left[-\frac{\mathscr{H}_{ss}^2}{kT_{ss}} - \frac{\mathscr{H}_z^2}{kT_z}\right] \Big/ \operatorname{Sp}[1].$$

Локальное спин-спиновое поле определяется как

$$\mathscr{H}_{ss}^2 = \operatorname{Sp}[\mathscr{H}_{ss}^2]/\operatorname{Sp}[M_z^2].$$

Следовательно,

$$\mathscr{E} = \langle \mathscr{H} \rangle = -\operatorname{Sp}\left[\frac{H_{ss}^2}{kT_{ss}} M_z^2 + \frac{H^2}{kT_z} M_z^2\right] \Big/ \operatorname{Sp}[1] = \text{const} \cdot \left(\frac{H_{ss}^2}{T_{ss}} + \frac{H^2}{T_z}\right).$$

Этот же результат легко получить классическим путем, используя статистику Больцмана.

Первоначально $H = -100$ *э*, $H_{ss} = 30$ *э*, $T_z = -5$ °K и $T_{ss} = +5$ °K, в то время как в состоянии равновесия $H = -100$ *э*, $H_{ss} = 30$ *э*, $T_z = T_{ss} = T_0$.

Из закона сохранения энергии имеем

$$\frac{(30)^2 + (100)^2}{T_0} = \frac{(30)^2}{5} - \frac{(100)^2}{5},$$

т. е. $T_0 = -6$ °K.

Выключая поле, получаем адиабатическое охлаждение. В этом случае

$$\frac{T_1}{T_0} = \frac{\mathscr{E}_1}{\mathscr{E}_0},$$

где $\mathscr{E}_0$ и $\mathscr{E}_1$ — энергии до и после выключения поля, равного 100 *э*. Следовательно,

$$\frac{T_1}{T_0} = \left(\frac{H_{ss}^2}{H_{ss}^2 + H^2}\right)^{1/2} = \left[\frac{(30)^2}{(100)^2 + (30)^2}\right]^{1/2}, \qquad (8.24.1)$$

и поскольку $T_0 = -6$ °K, то

$$T_1 = -1{,}7 \text{ °K}.$$

И, наконец, в случае, когда поле адиабатически достигает значения 100 *э*, из уравнения (8.24.1) получаем, что температура становится равной -6 °K.

9. Ферромагнетизм, антиферромагнетизм и ферримагнетизм

9.1. Магнитный момент единицы объема, называемый обычно намагниченностью, задается уравнением

$$M = N\mu L(y), \tag{9.1.1}$$

где

$$L(y) = \operatorname{cth} y - \frac{1}{y}, \quad y = \frac{\mu H_t}{kT}$$

(μ — атомный магнитный дипольный момент, H_t — полное магнитное поле, действующее на диполь). В соответствии с вейссовской теорией молекулярного поля ферромагнетизма предполагается, что

$$H_t = H + N'M;$$

здесь $H_m = N'M$ — внутреннее поле, называемое молекулярным или обменным полем, N' — постоянная молекулярного поля. При $T < T_C$ ферромагнетики обладают спонтанной намагниченностью и можно положить $H = 0$. Следовательно,

$$y = \frac{\mu N' M(T)}{kT}. \tag{9.1.2}$$

Если положить $M(0) = N\mu$, то уравнения (9.1.1) и (9.1.2) могут быть записаны в виде

$$\frac{M(T)}{M(0)} = L(y),$$

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{kT}{\mu^2 N N'} y.$$

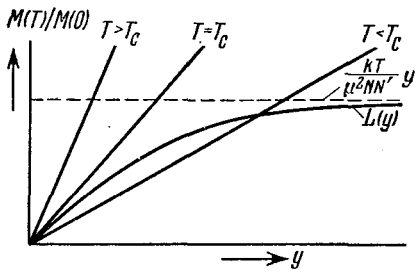


Рис. 9.1.1. Зависимость $M(T)/M(0)$ от $y = \mu N' M(T)/kT$.

Эти два уравнения могут быть решены графическим построением зависимости $M(T)/M(0)$ от y (рис. 9.1.1).

В области $T < T_C$ возможны два случая, а именно: $M(T)/M(0) = 0$ и $M(T)/M(0) \neq 0$. Обозначим через U_0 значение внутренней энергии в отсутствие намагниченности. Если намагниченность ферромагнетика отлична от нуля, выражение для его внутренней энергии имеет вид

$$U_0 - \int_0^M H_m \, dM = U_0 - \frac{1}{2} N' [M(T)]^2.$$

Так как намагниченное состояние характеризуется более низкой внутренней энергией, состояние с $M(T)/M(0) \neq 0$ является стабильным в области $0 < T < T_C$.

Температура, соответствующая точке касания прямой линии с кривой, определяется как температура Кюри. Это имеет место при $y=0$, где $M(T)=0$. Для случая, когда $y \ll 1$,

$$L(y) \approx \frac{y}{3} - \frac{y^3}{15}.$$

Приравнивая угловые коэффициенты двух кривых, находим

$$T_C = \frac{\mu^2 N}{3k} N'.$$

Далее можно записать

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{T}{3T_C} y.$$

Вблизи T_C $y \to 0$, и, следовательно, в этой области

$$\left[\frac{M(T)}{M(0)}\right]^2 = \frac{5}{3}\left(1 - \frac{T}{T_C}\right).$$

В парамагнитной области, когда $T > T_C$, y мало́, поэтому

$$M(T) = \frac{N\mu}{3} y = \frac{N\mu^2}{3kT}(H + N'M).$$

В этом случае для восприимчивости получим

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N^2\mu^2/3k}{T - (N\mu^2 N'/3k)} = \frac{C}{T - T_C},$$

где $C = N^2\mu^2/3k$ и $T_C = N'C$.

9.2. Как известно, удельная теплоемкость определяется как производная внутренней энергии U_{sp} по температуре

$$C_{sp} = \frac{dU_{sp}}{dT} = -\frac{1}{2} N' \frac{d}{dT}[M(T)]^2.$$

Из полуклассической теории ферромагнетизма, основанной на модели молекулярного поля, известно, что

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J(x),$$

где $B_J(x)$ — функция Бриллюэна,

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J},$$

$$x = \frac{Jg\mu_B}{kT}(H + N'M).$$

Далее, следуя тем же путем, что и при решении задачи 9.1, получим

$$M(0) = Ng\mu_B J, \quad T_C = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k} N', \quad \frac{M(T)}{M(0)} = \frac{J+1}{3J} \frac{T}{T_C} x.$$

Используя эти соотношения, найдем выражение для удельной теплоемкости

$$C_{sp} = -\frac{3JNk}{2(J+1)} \frac{d\,[M(T)/M(0)]^2}{d\,(T/T_C)}.$$

Для случая $J = 1/2$, $g = 2$

$$C_{sp} = -\frac{1}{2} Nk \frac{d\,[M(T)/M(0)]^2}{d\,(T/T_C)}.$$

В этом случае

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \operatorname{th} x, \quad \frac{M(T)}{M(0)} = \frac{T}{T_C} x.$$

Следовательно, для отношения $M(T)/M(0)$ имеем

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{\operatorname{th}\,[M(T)/M(0)]^2}{T/T_C}.$$

Теперь можно непосредственно вычислить производную $\frac{d\,[M(T)/M(0)]^2}{d\,(T/T_C)}$, что сразу приводит к требуемому выражению для C_{sp}. При $T \approx T_C$, используя разложение в ряд $\frac{\operatorname{th}\,[M(T)/M(0)]}{T/T_C}$, получаем

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{M(T)/M(0)}{T/T_C} - \frac{1}{3}\left[\frac{M(T)/M(0)}{T/T_C}\right]^3 + \ldots$$

Следовательно, в этом приближении

$$\left[\frac{M(T)}{M(0)}\right]^2 = 3\left(\frac{T}{T_C}\right)^2\left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \approx 3\left(1 - \frac{T}{T_C}\right),$$

поскольку $(T/T_C)^2 \approx 1$. Подстановка этого результата в точное выражение для C_{sp} дает

$$C_{sp} = \frac{3}{2}\left(3 - \frac{2T_C}{T}\right) Nk.$$

Заметим, что полученное выражение является плохой аппроксимацией для температур, значительно меньших T_C (т. е. при $T \ll T_C$).

9.3. Обменный гамильтониан можно записать в виде

$$\mathscr{H} = -2J_e \sum \left[\frac{1}{2}(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_{zi} S_{zj}\right],$$

где $S^{\pm} = S_x \pm iS_y$. Заметим, что

$$S^+ |\chi_\beta\rangle = 1\,|\chi_\alpha\rangle, \quad S^- |\chi_\alpha\rangle = 1\,|\chi_\beta\rangle,$$
$$S_z |\chi_\beta\rangle = {}^1/_2\,|\chi_\alpha\rangle, \quad S_z |\chi_\alpha\rangle = -{}^1/_2\,|\chi_\beta\rangle.$$

Сначала рассмотрим члены, не содержащие операторов, описывающих обращение спина (такие операторы снабдим индексом w).

Тогда

$$^1/_2 (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \chi_w = 0,$$

$$-2J_e \sum S_{zi} S_{zj} \chi_w = -^1/_4 J_e z (N-2) \chi_w \quad \text{для} \quad i,\ j \neq w.$$

Здесь z — число ближайших соседей (в нашем случае оно равно 2); коэффициент $^1/_2$ введен, чтобы взаимодействие между пáрами атомов учитывалось только один раз. Для членов с $i = w$ находим

$$-2J_e \sum_{k=1}^{z} \frac{1}{2} (S_w^+ S_{w+k}^- + S_w^- S_{w+k}^+) \chi_w = -J_e \sum_{k=1}^{z} \chi_{w+k},$$

где χ_{w+k} — спиновая часть волновой функции атома с номером $w+k$, в котором спин повернут (направлен вниз), когда у атома с номером w спин направлен вверх. Итак,

$$-2J_e \sum_{k=1}^{z} S_{zw} S_{z(w+k)} \chi_w = \frac{1}{2} z J_e \chi_w.$$

Следовательно, если X является собственной волновой функцией оператора $\mathscr{H}$, то

$$\sum_{w=1}^{N} c_w \left[\mathscr{E} + \frac{1}{2} (N-4) J_e\right] \chi_w + J_e \sum_{w=1}^{N} c_w (\chi_{w-1} + \chi_{w+1}) = 0.$$

Требования выполнения циклических граничных условий сводятся к равенству $c_{w+N} = c_w$. Тогда последний член можно записать в виде

$$J_e \sum_{w=1}^{N} (c_{w+1} + c_{w-1}) \chi_w.$$

Поэтому уравнение для c_w справедливо для всех значений w, удовлетворяющих рекуррентному соотношению

$$c_w [\mathscr{E} - ^1/_2 (N-4) J_e] + J_e (c_{w+1} + c_{w-1}) = 0.$$

Решение вида $c_w = \exp(ikwa)$ удовлетворяет этому соотношению (здесь k — волновое число, a — расстояние между соседними спинами цепочки). Циклические граничные условия сразу дают разрешенные значения k:

$$\frac{kaN}{2\pi} = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots,\ \pm \frac{N}{2}.$$

Подстановка c_w в рекуррентное соотношение дает дисперсионный закон

$$\mathscr{E} + ^1/_2 (N-4) J_e + 2J_e \cos ka = 0.$$

Дисперсионный закон для спиновых волн отвечает случаю малых значений k; полагая $\cos ka \approx 1 - ^1/_2 a^2 k^2$, получим

$$\mathscr{E} - \mathscr{E}_0 = J_e k^2 a^2,$$

где $\mathscr{E}_0 = -^1/_2 N J_e$ — энергия основного состояния.

9.4. Существует много различных способов решения этой задачи, но используемый ниже подход является физически более наглядным.

Связанный со спином $\boldsymbol{S}_i$ угловой момент есть $\boldsymbol{G}=\hbar\boldsymbol{S}_i$. Для случая, когда действуют только обменные силы, гамильтониан для атома с магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}_i$ можно записать в виде

$$\mathscr{H}_i=-2J_e\boldsymbol{S}_i\sum_j\boldsymbol{S}_j=-g\mu_B\boldsymbol{S}_i\frac{2J_e}{\gamma\hbar}\sum_j\boldsymbol{S}_j=-\boldsymbol{\mu}_i\boldsymbol{H}_e,$$

где $\boldsymbol{H}_e$ — эквивалентное обменное поле,

$$\boldsymbol{H}_e=\frac{2J_e}{\gamma\hbar}\sum\boldsymbol{S}_j.$$

Поскольку вращающий момент, действующий на магнитный момент, равен векторному произведению $\boldsymbol{\mu}_i\times\boldsymbol{H}_e$, то в итоге имеем

$$\frac{d(\hbar\boldsymbol{S}_i)}{dt}=2J_e\boldsymbol{S}_i\times\sum_j\boldsymbol{S}_j.$$

За исходный мы взяли спин $\boldsymbol{S}_i$, который лежит в плоскости $y-z$,

$$\boldsymbol{S}_i=\boldsymbol{j}S\sin\theta+\boldsymbol{k}S\cos\theta.$$

Ближайшие спины в линейной цепочке $\boldsymbol{S}_{i-1}$ и $\boldsymbol{S}_{i+1}$ будут повернуты соответственно на углы $-ka$ и $+ka$ по отношению к $\boldsymbol{S}_i$. Так,

$$\boldsymbol{S}_{i+1}=-\boldsymbol{i}S\sin\theta\sin ka+\boldsymbol{j}S\sin\theta\cos ka+\boldsymbol{k}S\cos\theta,$$
$$\boldsymbol{S}_{i-1}=\boldsymbol{i}S\sin\theta\sin ka+\boldsymbol{j}S\sin\theta\cos ka+\boldsymbol{k}S\cos\theta.$$

Если ω — угловая скорость прецессии, то из уравнений движения получим

$$\boldsymbol{i}\hbar\omega\rho=\boldsymbol{i}2S^2\sin\theta\cos\theta\,(1-\cos ka).$$

Для малых k положим $\cos ka\approx 1-{}^1/_2k^2a^2$, тогда

$$\hbar\omega\rho=2J_eS^2k^2a^2\sin\theta\cos\theta.$$

Поскольку $S={}^1/_2$, $\sin\theta=\rho/S$ и $\cos\theta\approx 1$, то

$$\hbar\omega=J_ek^2a^2. \qquad (9.4.1)$$

9.5. В двумерном случае число состояний между k и $k+dk$ задается выражением

$$C(k)\,dk=\frac{2\pi kV\,dk}{(2\pi)^2}.$$

Для спиновой волны $\mathscr{E}_k=J_ek^2a^2$ (см. задачи 9.3 и 9.4), тогда

$$C(\mathscr{E}_k)\,d\mathscr{E}_k=\frac{V}{4\pi}\frac{1}{J_ea^2}\,d\mathscr{E}_k.$$

Далее

$$\bar{n} = \int_0^\infty \bar{n}_k C(\mathscr{E}_k)\, d\mathscr{E}_k,$$

где $\bar{n}_k$ — среднее число спиновых волн с волновым вектором $\boldsymbol{k}$ при температуре T, а $\bar{n}$ — среднее число возбужденных спиновых волн. «Газ спиновых волн» подчиняется статистике Бозе — Эйнштейна и является полностью вырожденным,

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp(\mathscr{E}_k/kT) - 1}.$$

Следовательно,

$$\bar{n} = \frac{VkT}{4\pi J_e a^2} \int_0^\infty \frac{dx}{e^x - 1},$$

где $x = \mathscr{E}_k/kT$. Из непосредственного интегрирования

$$\int_0^\infty \frac{dx}{e^x - 1} = [x - \ln(e^x - 1)]_0^\infty$$

видно, что этот интеграл расходится на нижнем пределе.

Изменение спонтанной намагниченности ΔM в результате возбуждения спиновых волн описывается соотношением

$$\frac{\bar{n}}{N} = \frac{\Delta M}{M(0)},$$

где N — число атомных магнитных диполей. Очевидно, что при $\bar{n} \to \infty$ $M(0) \to 0$, поэтому существование двумерной ферромагнитной решетки в этом случае невозможно.

9.6. Намагниченность в данном случае равна произведению μ_B на разность между числами электронов с прямым и противоположным направлением спинов:

$$M = \mu_B \int \{F[\mathscr{E}(k) - \zeta N_W N \mu_B^2] - F[\mathscr{E}(k) + \zeta N_W N \mu_B^2]\} \frac{C(\mathscr{E})}{2V} d\mathscr{E}.$$

Здесь $F(\mathscr{E})$ — функция распределения Ферми — Дирака

$$F(\mathscr{E}) = \frac{1}{\exp[(\mathscr{E} - \mathscr{E}_F)/kT] + 1},$$

где $\mathscr{E}_F$ — энергия Ферми, $C(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}$ — плотность состояний для электронного газа

$$C(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\mathscr{E}}\, d\mathscr{E}$$

и $\mathscr{E}(k) = \hbar^2 k^2/2m^*$. При $T = 0\,°\mathrm{K}$ имеем

$$F(\mathscr{E}) = 1 \quad \text{для} \quad \mathscr{E} < \zeta N N_W \mu_B^2 + \mathscr{E}_F,$$
$$F(\mathscr{E}) = 0 \quad \text{для} \quad \mathscr{E} > \zeta N N_W \mu_B^2 + \mathscr{E}_F.$$

Следовательно,

$$M=\frac{\mu_B}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left(\int\limits_0^{\mathscr{E}_F+\zeta NN_W\mu_B^2}\sqrt{\mathscr{E}}\,d\mathscr{E}-\int\limits_0^{\mathscr{E}_F-\zeta NN_W\mu_B^2}\sqrt{\mathscr{E}}\,d\mathscr{E}\right)=$$

$$=\frac{\mu_B}{6\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}[(\mathscr{E}_F+\zeta NN_W\mu_B^2)^{2/3}-(\mathscr{E}_F-\zeta NN_W\mu_B^2)^{3/2}].$$

Прежде чем перейти к окончательным результатам, запишем

$$k\theta'=NN_W\mu_B^2,\quad C(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}=2b\sqrt{\mathscr{E}}\,d\mathscr{E},$$

где $b=\text{const}$ (без учета молекулярного поля), а энергия Ферми определяется условием

$$N=2\int\limits_0^{\mathscr{E}_F}C(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}=\frac{4}{3}b\mathscr{E}_F^{3/2}.$$

Отсюда

$$b=\frac{3}{4}N\mathscr{E}_F^{-3/2},$$

где N — число $3d$-электронов в системе.

Сначала будем считать, что все энергетические уровни вплоть до уровня Ферми $\mathscr{E}_F$ заполнены и на каждом — по два электрона

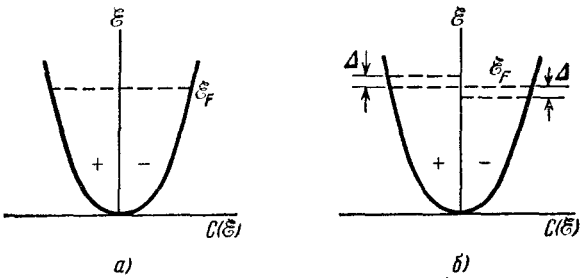


Рис. 9.6.1. Заполнение электронами энергетических уровней.

а) Неферромагнитная система, *б*) ферромагнитная система (действует молекулярное поле).

с противоположными спинами (рис. 9.6.1, *а*). Система будет ферромагнитной, если переворачивание некоторых направленных вниз спинов будет уменьшать энергию системы. Каждый повернутый спин увеличивает энергию на Δ, как показано на рис. 9.6.1, *б*. Число электронов с повернутыми спинами равно

$$n=C(\mathscr{E}_F)\,\Delta=b\sqrt{\mathscr{E}_F}\,\Delta,$$

и увеличение энергии в этом случае будет

$$n\Delta=C(\mathscr{E}_F)\,\Delta^2.$$

Результирующая намагниченность задается выражением

$$M = 2n\mu_B = 2\mu_B C(\mathscr{E}_F)\Delta.$$

Поскольку молекулярное поле равно $\frac{k\theta'}{N\mu_B^2}M$, то изменение магнитной энергии системы имеет вид

$$F_e = -\frac{1}{2}M\frac{k\theta'}{N\mu_B^2}M = -2\frac{k\theta'}{N}C^2(\mathscr{E}_F)\Delta^2.$$

Если система является ферромагнитной, то алгебраическая сумма этих изменений энергии должна быть отрицательной, а именно

$$C(\mathscr{E}_F)\Delta^2 - 2\frac{k\theta'}{N}C^2(\mathscr{E}_F)\Delta^2 < 0, \quad \text{или} \quad \frac{k\theta'}{\mathscr{E}_F} > \frac{2}{3}.$$

Если система ферромагнитная, отсюда еще не следует, что в основном состоянии имеет место насыщение, т. е. что $M = N\mu_B$ $(\zeta = 1)$.

Рассмотрим состояние, когда все спины, кроме одного, направлены вверх; тогда все состояния спинов, направленных вверх, заняты вплоть до энергии $\mathscr{E}_{\max}$. Если переворачивание одного из спинов, направленных вниз, понижает энергию, то основное состояние будет состоянием насыщения. Чтобы перевернуть спин, направленный вниз, ему нужно сообщить энергию $\mathscr{E}_{\max}$, определяемую соотношением

$$N = \int_0^{\mathscr{E}_{\max}} C(\mathscr{E})\,d\mathscr{E},$$

так что

$$\mathscr{E}_{\max} = 2^{2/3}\mathscr{E}_F.$$

Так как переворачивание направленного вниз спина происходит в поле $k\theta'/\mu_B$, то изменение магнитной энергии системы равно

$$F_e = -2\mu_B\frac{k\theta'}{\mu_B} = -2k\theta'.$$

Следовательно, основное состояние будет состоянием насыщения, если суммарное изменение энергии отрицательно, т. е. когда $2^{2/3}\mathscr{E}_F - 2k\theta' < 0$, или

$$\frac{k\theta'}{\mathscr{E}_F} > 2^{-1/3}\,(=0{,}794).$$

9.7. Пусть M_d и M_c — намагниченности, обусловленные $3d$- и $4s$-электронами; H_d и H_c — эффективные поля, действующие соответственно на $3d$- и $4s$-электроны.

Рассмотрим случай, когда приложено магнитное поле H. Тогда, используя приближение молекулярного поля, получим

$$H_d = H + N_W M_c, \qquad H_c = H + N_W M_d.$$

В соответствии с законом Кюри для M_d имеем

$$\frac{M_d}{H_d} = \frac{C}{T},$$

и выражение для паулиевской восприимчивости для электронов проводимости имеет вид

$$\frac{M_c}{H_c} = \chi_{\text{пара}} = \frac{3}{2}\frac{N\mu_B^2}{\mathscr{E}_F}.$$

Следовательно,

$$TM_d = C(H + N_W M_c), \quad M_c = \chi_{\text{пара}}(H + N_W M_d).$$

Чтобы существовало нетривиальное решение для M_c и M_d при $H = 0$, детерминант, составленный из коэффициентов только что выписанной системы уравнений, должен обращаться в нуль, т. е.

$$\begin{vmatrix} T_C & -CN_W \\ -\chi_{\text{пара}} N_W & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Отсюда

$$T_C = \chi_{\text{пара}} C N_W^2.$$

9.8. Предположим, что каждая частица обладает спином, равным $^1/_2$. В этом случае состояния $S = 1$; $M_s = -1$; 0; $+1$ соответствуют энергиям $c + 2\mu H$; c; $c - 2\mu H$; а при $S = 0$ энергия становится равной $-c$. Следовательно, сумма состояний (функция распределения) имеет вид

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{\mathscr{E}_i}{kT}\right) =$$

$$= \exp\frac{c}{kT} + \exp\left(-\frac{c}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{c - 2\mu H}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{c + 2\mu H}{kT}\right) =$$

$$= 2\left(\operatorname{ch}\frac{c}{kT} + \exp\left(-\frac{c}{kT}\right)\operatorname{ch}\frac{2\mu H}{kT}\right].$$

Поскольку $M = NkT\,\frac{\partial \ln Z}{\partial H}$, то для нашего случая

$$M = \frac{4N\mu}{Z}\exp\left(-\frac{c}{kT}\right)\operatorname{sh}\frac{2\mu H}{kT}.$$

Задачу можно решить также классическим способом. Легко показать, что при классическом решении результат для M будет формально тем же, за исключением того, что теперь

$$Z = 2\left[\exp\frac{c}{kT} + \exp\left(-\frac{c}{kT}\right)\operatorname{ch}\frac{2\mu H}{kT}\right].$$

Приближенные выражения для намагниченности для перечисленных в условии частных случаев:

1) $\operatorname{sh}\frac{2\mu H}{kT} \approx \frac{2\mu H}{kT}$, $\quad \operatorname{ch}\frac{2\mu H}{kT} \approx 1$, $\quad \operatorname{ch}\frac{c}{kT} \to 1$, $\quad \exp\left(-\frac{c}{kT}\right) \to 1$.

Отсюда

$$M \approx \frac{2N\mu^2 H}{kT}.$$

Полученное соотношение представляет собой закон Кюри. Таким образом, система ведет себя, как парамагнетик. Этого результата следовало ожидать для случая, когда энергия теплового возмущения значительно превышает магнитную энергию.

2) $Z = 2\,\mathrm{ch}\,\frac{c}{kT} + 2\exp\left(-\frac{c}{kT}\right) \approx 3\exp\left(-\frac{c}{kT}\right)$ и соотношение

$$M \approx \frac{8N\mu^2 H}{3kT} = \frac{2N\,(2\mu)^2\,H}{3kT}$$

снова имеет вид закона Кюри. Однако теперь отдельные пáры связаны с обменным ферромагнитным взаимодействием, и эта совокупность пар ведет себя, как парамагнетик.

3) $Z = 2\mathrm{ch}\,\frac{c}{kT} + 2\exp\left(-\frac{c}{kT}\right) \approx \exp\frac{c}{kT}$,

$$M = \frac{8N\mu^2 H}{kT}\exp\left(-\frac{2c}{kT}\right) \approx 0,$$

т. е. мы получим результат, которого и следовало ожидать, поскольку пары связаны антиферромагнитным взаимодействием.

4) $Z \approx 2\,\mathrm{ch}\,\frac{2\mu H}{kT}$, $\quad M \approx 2N\mu\,\mathrm{th}\,\frac{2\mu H}{kT} \approx 2N\mu$.

Последнее соотношение справедливо для насыщенного парамагнетика, когда обменное взаимодействие малó и приложенное поле велико.

5) $Z = \exp\left(-\frac{c}{kT}\right)\left(1 + 2\,\mathrm{ch}\,\frac{2\mu H}{kT}\right)$,

$$M = \frac{4N\mu\,\mathrm{sh}\,(2\mu H/kT)}{1 + 2\,\mathrm{ch}\,(2\mu H/kT)} \approx 2N\mu\,\mathrm{th}\,\frac{2\mu H}{kT} \approx 2N\mu,$$

т. е. мы получим полностью упорядоченный ферромагнетик.

6) $Z \approx \exp\frac{c}{kT}$,

$$M = 4N\mu\exp\left(-\frac{2c}{kT}\right)\mathrm{sh}\,\frac{2\mu H}{kT} \approx 2N\mu\exp\left(-\frac{2(c-\mu H)}{kT}\right) \approx$$
$$\approx 2N\mu\exp\left(-\frac{2c}{kT}\right) \approx 0,$$

следовательно, последний случай относится к упорядоченному антиферромагнетику.

9.9. Свободная энергия кристаллографической анизотропии для кубических кристаллов может быть записана в виде

$$F_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2,$$

где α_1, α_2 и α_3 — направляющие косинусы, определяющие ориентацию вектора намагниченности по отношению к ребрам куба,

K_1 и K_2 — константы магнитной анизотропии при данной температуре.

Для случая, когда вектор намагниченности $\boldsymbol{M}$ составляет угол φ с направлением [100], $\alpha_1 = \cos\varphi$, $\alpha_2 = \sin\varphi$, $\alpha_3 = 0$. Поскольку $\sin 2\varphi = 2\cos\varphi\sin\varphi$ и $\sin^2 2\varphi = (1-\cos 4\varphi)/2$, то

$$F_K = {}^1/_8 K_1 (1 - \cos 4\varphi).$$

Выражение для магнитной свободной энергии имеет вид

$$F_H = -MH\cos(\theta - \varphi).$$

Если другими видами энергии можно пренебречь, то общая свободная энергия будет равна $F_t = F_K + F_H$. Применительно к условиям равновесия ($\partial F_t/\partial\varphi = 0$) это дает

$${}^1/_2 K_1 \sin 4\varphi = MH\sin(\theta - \varphi).$$

В поле, ориентированном произвольным образом, вектор намагниченности будет параллелен приложенному полю, и следовательно, $\theta = \varphi$. Так как вращающий момент по определению равен $T = -\partial F_t/\partial\theta$, то находим, что

$$T = -{}^1/_2 K_1 \sin 4\theta.$$

Для диска, вырезанного параллельно плоскости (110), значения направляющих косинусов следующие: $\alpha_1 = (\cos\theta)/\sqrt{2}$, $\alpha_2 = (\cos\theta)/\sqrt{2}$ и $\alpha_3 = \sin\theta$, где, как и раньше, θ — угол между $\boldsymbol{M}$ (и $\boldsymbol{H}$) и направлением [100]. В этом случае

$$F_K = \frac{1}{4} K_1 (\cos^4\theta + 4\sin^2\theta\cos^2\theta) + \frac{1}{4} K_2 \sin^2\theta\cos^4\theta,$$

откуда следует, что

$$T = -\frac{1}{8} K_1 (2\sin 2\theta + 3\sin 4\theta) - \frac{1}{64} K_2 (\sin 2\theta + 4\sin 4\theta - 3\sin 6\theta).$$

9.10. Свободная энергия Гиббса определяется как $G = \mathscr{E} - TS$, где

$$\mathscr{E} = U - HM - \sigma \int d\left(\frac{\delta l}{l}\right).$$

Здесь $\mathscr{E}$ — энтальпия, U — внутренняя энергия, S — энтропия и $\delta l/l$ — относительное удлинение образца.

При постоянной температуре

$$dG = -M\,dH - \frac{\delta l}{l}\,d\sigma,$$

поскольку $dU = T\,dS + H\,dM$. Поскольку dG — полный дифференциал, то

$$\left(\frac{\partial M}{\partial\sigma}\right)_H = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_\sigma.$$

9.11. Скалярный магнитный потенциал задается выражением

$$\Phi = -\boldsymbol{M} \int \nabla \frac{1}{r}\, dv.$$

В случае $r > a$ (точки вне сферы)

$$\Phi = \frac{M \cos\theta}{r^2} \int\limits_0^{4/3\pi a^3} dv = \frac{4}{3}\pi M a^3 \frac{\cos\theta}{r^2}.$$

Для $r < a$ вещество вне сферы, согласно закону Гаусса, не будет давать вклада в потенциал. Следовательно,

$$\Phi = \frac{M \cos\theta}{r^2} \int\limits_0^{4/3\pi r^3} dv = \frac{4}{3}\pi M r \cos\theta.$$

Поскольку

$$\boldsymbol{H} = -\nabla\Phi = -\frac{\partial\Phi}{\partial r}\boldsymbol{i}_r - \frac{1}{r}\frac{\partial\Phi}{\partial\theta}\boldsymbol{i}_\theta - \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi}\boldsymbol{i}_\varphi,$$

то отсюда следует, что поле внутри образца

$$\boldsymbol{H}' = -{}^4/_3\pi M\,(\cos\theta\cdot\boldsymbol{i}_r - \sin\theta\cdot\boldsymbol{i}_\theta) = -{}^4/_3\pi\boldsymbol{M}.$$

Но, по определению, $\boldsymbol{H}' = -D\boldsymbol{M}$, и поэтому для сферы размагничивающий фактор

$$D = {}^4/_3\pi.$$

9.12. В общем случае собственная магнитная энергия задается соотношением

$$F_D = -\frac{1}{2}\int \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}'\, dv = \frac{1}{2}\int \boldsymbol{M}\nabla\varphi\, dv.$$

Рассмотрим

$$\frac{1}{2}\int \nabla(\boldsymbol{M}\varphi)\, dv = \frac{1}{2}\int \varphi\nabla\boldsymbol{M}\, dv + \frac{1}{2}\int \boldsymbol{M}\nabla\varphi\, dv,$$

$$\frac{1}{2}\int \varphi\boldsymbol{M}\boldsymbol{n}\, dS = \frac{1}{2}\int \varphi\rho\, dv + F_D.$$

Следовательно,

$$F_D = -\frac{1}{2}\int \rho\varphi\, dv + \frac{1}{2}\int \sigma\varphi\, dS,$$

где $\rho = \nabla\boldsymbol{M}$ — объемная магнитная плотность, а $\sigma = \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{n}$ — поверхностная плотность «магнитных зарядов».

Пусть S_1 и S_2 — внешняя и внутренняя поверхности образца соответственно, а σ_1 и σ_2 — соответствующие поверхностные магнитные плотности. Далее, пусть φ_i — потенциал, а $\boldsymbol{H}_i' = -\nabla\varphi_i$ — поле, создаваемое σ_i. Поскольку $\rho = 0$, то получаем

$$F_D = \frac{1}{2}\int\limits_{S_1} \sigma_1\varphi_1\, dS_1 + \frac{1}{2}\int\limits_{S_1} \sigma_1\varphi_2\, dS_1 + \frac{1}{2}\int\limits_{S_2} \sigma_2\varphi_1\, dS_2 + \frac{1}{2}\int\limits_{S_2} \sigma_2\varphi_2\, dS_2.$$

Первый член представляет собой энергию поверхностных магнитных зарядов σ_1 в их собственном поле H_1', которое однородно в объеме v_1. Эта энергия является той же, что и для частицы, находящейся вне полости с однородной намагниченностью $\boldsymbol{M}$, а именно: $-\frac{1}{2}\int\limits_{v_1} \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}_1'\,dv$.

Последний член представляет собой энергию поверхностных «магнитных зарядов» σ_2 в их собственном поле H_2', которое однородно в объеме v_2. Эта энергия является той же, что и для частицы, которая может заполнить полость с однородной намагниченностью $-\boldsymbol{M}$, а именно: $+\frac{1}{2}\int\limits_{v_2} \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}_2'\,dv$.

Второй и третий члены равны, так как $\varphi_i=\int \frac{\sigma_i}{r}\,dS_i$. Вместе они составляют взаимную энергию распределений двух систем «магнитных зарядов».

Поскольку поле $\boldsymbol{H}_2'$ однородно в объеме v_2, но неоднородно в объеме v_1 (за пределами v_2), то мы можем заменить второй член третьим. Третий член представляет собой энергию тела, способного заполнить полость с однородной намагниченностью $-\boldsymbol{M}$ в поле $\boldsymbol{H}_1'$, т. е. $+\frac{1}{2}\int \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}_2'\,dv$. В этом случае можно записать:

$$F_D=-\frac{1}{2}\int\limits_{v_1} \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}_1'\,dv+\int\limits_{v_2} \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}_1'\,dv+\frac{1}{2}\int\limits_{v_2} \boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}_2'\,dv.$$

Предположим далее, что S_i имеет главные оси, совпадающие с осями x_i, y_i, z_j; в этом случае тензор размагничивающих факторов имеет вид

$$\mathbf{D}=\begin{pmatrix} D_{xi} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yi} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zi} \end{pmatrix}.$$

Предположим также, что вектор намагниченности $\boldsymbol{M}$ имеет направляющие косинусы l_i, m_i, n_i по отношению к осям x_i, y_i, z_i. Тогда

$$\boldsymbol{H}_1'=-\mathbf{D}\boldsymbol{M}=-M\,(l_1D_{x1}\boldsymbol{i}_1+n_1D_{y1}\boldsymbol{j}_1+n_1D_{z1}\boldsymbol{k}_1),$$
$$\boldsymbol{H}_2'=M\,(l_2D_{x2}\boldsymbol{i}_2+m_2D_{y2}\boldsymbol{j}_2+n_2D_{z2}\boldsymbol{k}_2).$$

Отсюда получаем, что

$$F_D=\frac{1}{2}\left[(l_1^2D_{x1}+m_2^2D_{y1}+n_2^2D_{z1})(v_1-2v_2)+(l_2^2D_{x2}+m_2^2D_{y2}+n_2^2D_{z2})\,v_2\right].$$

9.13. Поскольку $\varphi=\int\limits_S \frac{\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{n}}{r}\,dS$, то поле в центре зазора

$$H=\int\limits_S \frac{\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{n}}{r^2}\cos\alpha\,dS=2\int\limits_{S_1} \frac{\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{n}}{r^2}\cos\alpha\,dS_1+2\int\limits_{S_2} \frac{\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{n}}{r^2}\cos\alpha\,dS_2,$$

где S_1 и S_2 относятся к торцу и к конической поверхности полюсного наконечника, а смысл остальных обозначений ясен из рис. 9.13.1.

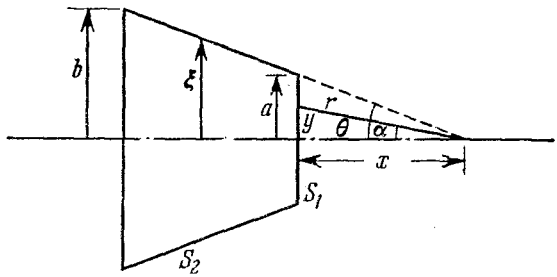


Рис. 9.13.1. Схема электромагнита с полюсными наконечниками в виде усеченных конусов.

Для поверхности S_1

$$\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{n}=M,\quad r^2=x^2\cos^{-2}\alpha,\quad dS_1=2\pi y\,dy,$$
$$y=x\operatorname{tg}\alpha,\quad dy=x\cos^{-2}\alpha\,d\alpha,$$

тогда как для поверхности S_2

$$M\cdot\boldsymbol{n}=M\sin\theta,\quad dS_2=\frac{2\pi\xi}{\sin\theta}\,d\xi,\quad r^2=\frac{\xi^2}{\sin^2\theta},\quad \cos\alpha=\cos\theta.$$

Следовательно,

$$H=4\pi M\left[\int_0^\theta \sin\alpha\,d\alpha+\sin^2\theta\cos\theta\int_a^b\frac{d\xi}{\xi}\right]=$$
$$=4\pi M\left[1-\cos\theta+\sin^2\theta\cos\theta\ln(b/a)\right].$$

Если пренебречь вкладом от S_1, то получим

$$H=4\pi M\sin^2\theta\cos\theta\ln(b/a).$$

Для того чтобы поле было максимальным, должно удовлетворяться соотношение $\partial H/\partial\theta=0$; использование этого условия дает

$$\operatorname{tg}\theta=\sqrt{2},$$

или $\theta=54°44'$. Если находить максимальные значения суммарного поля (с учетом и S_1, и S_2), то θ будет являться функцией отношения b/a.

9.14. Пусть α — угол между полярной осью и направлением вектора намагниченности $\boldsymbol{M}$; φ — угол между $\boldsymbol{H}$ и $\boldsymbol{M}$, тогда $\varphi=\theta+\alpha$. Свободная энергия размагничивания задается выражением

$$F_D=\frac{1}{2}M^2(D_a\cos^2\alpha+D_b\sin^2\alpha)\,V=$$
$$=\frac{1}{4}(D_a+D_b)\,M^2V-\frac{1}{4}(D_b-D_a)\,M^2V\cos 2\alpha,$$

где $V = {}^4/_3 \pi a b^2$. При наличии внешнего поля свободная энергия

$$F_H = -HMV\cos\varphi.$$

Если предположить, что все остальные вклады в свободную энергию в сумме дадут нуль, то полная свободная энергия будет иметь вид: $F_t = F_D + F_H$.

Критическое поле, необходимое для скачкообразного изменения намагниченности, возникает тогда, когда полная свободная энергия изменяется от минимума до максимума. Это условие записывается в виде

$$\frac{\partial F_t}{\partial \varphi} = \frac{\partial^2 F_t}{\partial \varphi^2} = 0.$$

Из этого условия следуют два уравнения

$$h_{\text{крит}} \sin\varphi_c + \frac{1}{2}\sin[2(\varphi_c - \theta)] = 0,$$

$$h_{\text{крит}} \cos\varphi_c + \cos[2(\varphi_c - \theta)] = 0.$$

Исключение величины $h_{\text{крит}}$ дает

$$2\,\mathrm{tg}\,(\theta + \alpha_c) = \mathrm{tg}\,2\alpha_c.$$

После разложения тангенсов находим, что

$$\mathrm{tg}^3\,\alpha_c = \mathrm{tg}\,\theta = w^3.$$

Теперь, поскольку $\varphi_c = \theta + \mathrm{arctg}\,w$,

$$\mathrm{tg}\,\varphi_c = \frac{\mathrm{tg}\,\theta + \omega}{1 - w\,\mathrm{tg}\,\theta} = \frac{w}{1 - w^2} = \frac{1}{2}\,\mathrm{tg}\,2\alpha_c,$$

то

$$\sin 2\alpha_c = \frac{2w}{w^2 + 1} \quad \text{и} \quad \sin\varphi_c = \frac{w}{\sqrt{1 - w^2 + w^4}}.$$

Поэтому критическое поле равно

$$h_{\text{крит}} = -\frac{1}{2}\frac{\sin 2\alpha_c}{\sin\varphi_c} = -\frac{\sqrt{1 - w^2 + w^4}}{1 + w^2}.$$

Для $\theta = 0$; 10; 45 и 80° $h_{\text{крит}} = -1{,}000$; $-0{,}674$; $-0{,}500$ и $-0{,}674$ соответственно.

9.15. Для энергии взаимодействия двух диполей имеем

$$F_{dd} = \frac{\mu_i \mu_j}{r_{ij}^3}[\cos(\theta_i - \theta_j) - 3\cos\theta_i \cos\theta_j],$$

где θ_i и θ_j — углы, составляемые i-м и j-м дипольными моментами с вектором $\boldsymbol{r}_{ij}$, соединяющим центры сфер.

Если векторы намагниченности переворачиваются вследствие равномерного параллельного вращения, то $\theta_i = \theta_j$. Тогда

$$F_{dd} = \frac{\mu^2}{(2a)^3}(1 - 3\cos^2\theta)\left(3 + \frac{1}{4} + \frac{1}{27}\right) = \frac{355}{108}\frac{\mu^2}{(2a)^3}(1 - 3\cos^2\theta).$$

Этот результат можно обобщить: для n сфер

$$F_{dd}=\frac{\mu^2}{(2a)^3}\sum_{j=1}^{n}\frac{n-j}{j^3}(1-3\cos^2\theta).$$

Поскольку поле H приложено вдоль оси цепочки, $F_H=4\mu H\cos\theta$, то полная энергия в этом случае является суммой этих двух свободных энергий. При равновесии $\partial F_T/\partial\theta=0$, и поэтому

$$H=\frac{3}{2}\frac{355}{108}\frac{\mu}{(2a)^3}\cos\theta.$$

Из рассмотрения второй производной и особенностей петли гистерезиса видно, что коэрцитивная сила соответствует $\theta=0°$. Следовательно,

$$H_c=4{,}93\frac{\mu}{(2a)^3}.$$

В случае «веерной» ориентации

$$\theta_2=-\theta_1=\theta_4=-\theta_3,$$

$$F_{dd}=\frac{\mu^2}{(2a)^3}\left[(\cos 2\theta-3\cos^2\theta)\left(3+\frac{1}{27}\right)+\frac{1}{4}(1-3\cos^2\theta)\right]=$$

$$=\frac{\mu^2}{(2a)^3}\left(\frac{82}{27}\cos 2\theta-\frac{355}{36}\cos^2\theta\right).$$

Заметим, что для n сфер

$$F_{dd}=\frac{\mu^2}{(2a)^3}\left[\sum_{j=1}^{\frac{1}{2}(n-2)<j\leqslant\frac{1}{2}n}\frac{n-2j}{(2j)^3}(1-3\cos^2\theta)+\right.$$

$$\left.+\sum_{j=1}^{\frac{1}{2}(n-1)<j\leqslant\frac{1}{2}(n+1)}\frac{n-(2j-1)}{(2j-1)^3}(\cos 2\theta-3\cos^2\theta)\right].$$

Свободная энергия взаимодействия сфер с внешним полем формально совпадает с энергией вращения, поскольку $\cos(-\theta)=\cos\theta$. При равновесии

$$H=\frac{\mu}{(2a)^3}\left(\frac{3}{2}\frac{355}{108}-\frac{82}{27}\right)\cos\theta.$$

Подставляя в предыдущее соотношение $\theta=0$, для коэрцитивной силы получаем значение

$$H_c=1{,}89\frac{\mu}{(2a)^3}.$$

9.16. Полная свободная энергия является суммой свободной энергии анизотропии $F_K=K_1'V\sin^2\theta$ и свободной энергии, обусловленной взаимодействием с приложенными полями, $F_H=-(H_zM\cos\theta+H_xM\sin\theta)V$, где θ — угол между вектором намагниченности и осью z, V — объем пленки.

Поскольку условие для необратимого поворота (см. задачу 9.14) есть $\partial F_T/\partial\theta = \partial^2 F_T/\partial\theta^2 = 0$, то компоненты критического поля должны удовлетворять системе уравнений

$$\frac{1}{2}\sin 2\theta + h_z \sin\theta - h_x \cos\theta = 0,$$

$$\cos 2\theta + h_z \cos\theta + h_x \sin\theta = 0.$$

Исключая отсюда h_x, получаем, что $h_z = -\cos^3\theta$; аналогичным образом $h_x = \sin^3\theta$. Возводя h_x и h_z в степень $^2/_3$ и суммируя их, получаем уравнение астроиды (гипоциклоиду с четырьмя лепестками)

$$h_x^{2/3} + h_z^{2/3} = 1.$$

Уравнение касательной в точке (h_{x0}, h_{z0}) к астроиде имеет вид

$$\frac{h_x - h_{x0}}{h_z - h_{z0}} = \frac{dh_x}{dh_z},$$

следовательно,

$$\frac{h_x - \sin^3\theta}{h_z + \cos^3\theta} = \frac{\sin\theta}{\cos\theta},$$

$$\frac{1}{2}\sin 2\theta + h_z \sin\theta - h_x \cos\theta = 0,$$

что как раз и соответствует равенству $\partial F_T/\partial\theta = 0$.

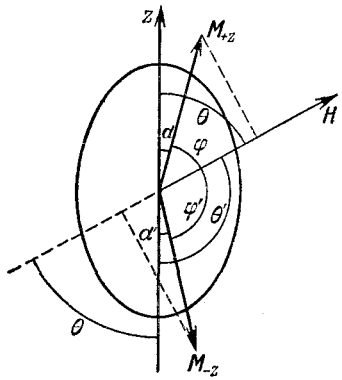


Рис. 9.17.1. Схема расположения суммарных намагниченностей монодоменных частиц после включения магнитного поля $\boldsymbol{H}$.

9.17. Полная свободная энергия для $^1/_2N$ частиц с вектором $\boldsymbol{M}$, ориентированным в положительном направлении оси z, в отсутствие поля имеет вид

$$F_{T1} = \left[\frac{1}{2}M^2(D_b \sin^2\alpha + D_a \cos^2\alpha) - MH\cos\varphi\right]\frac{1}{2}NV =$$

$$= \text{const}\cdot\left[-\frac{1}{4}(D_b - D_a)M^2\cos 2\alpha - MH\cos\varphi\right]\frac{1}{2}NV.$$

Для системы остальных $^1/_2N$ частиц имеем аналогичное выражение с заменой α и φ на α' и φ' соответственно (рис. 9.17.1).

При равновесии $\partial F_T/\partial\varphi = -\partial F_T/\partial\alpha = 0$ и $\partial^2 F_T/\partial\varphi^2 > 0$, следовательно,

$$h\sin\varphi - \frac{1}{2}\sin 2(\theta - \varphi) = 0, \quad h\sin\varphi' - \frac{1}{2}\sin 2(\theta' - \varphi') = 0,$$

где $h = \dfrac{H}{M(D_b - D_a)}$.

Для случая, когда $\theta = \theta' = \pi/2$, $\alpha = \alpha'$, $\varphi = \varphi'$, условия равновесия приводят к следующим соотношениям:

$$h\sin\varphi - \cos\varphi\sin\varphi = 0, \quad \text{или} \quad h = \cos\varphi \ (\sin\varphi \neq 0).$$

Начальная восприимчивость по определению есть производная

$$\chi_0 = \frac{\partial M_H}{\partial H},$$

где $M_H = M\cos\varphi$. Отсюда

$$\chi_0 = \frac{1}{D_b - D_a} \qquad \left(\theta = \frac{\pi}{2}\right).$$

Для $b/a = 10$; 5 и 1 имеем: $\chi_0 = 0{,}169$; $0{,}191$ и ∞.

Возвращаясь к общему случаю, заметим, что

$$M_H = \frac{1}{2} M (\cos\varphi + \cos\varphi'), \quad \text{или} \quad m_H = \frac{1}{2}(m_{H1} + m_{H2}),$$

где $m_H = M_H/M$. Рассмотрим разложение $m_{H1}(h)$ при $h = 0$:

$$m_{H1}(h) = m_{H1}(0) + \left.\frac{dm_{H1}}{dh}\right|_{h=0} h + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2 m_{H1}}{dh^2}\right|_{h=0} h^2 + \ldots$$

Для $h = 0$ условия равновесия требуют, чтобы $\sin(\theta - \varphi) \times \times \cos(\theta - \varphi) = 0$, или $\theta = \varphi$. Следовательно,

$$m_{H1}(0) = \cos\varphi = \cos\theta.$$

Чтобы найти dm_{H1}/dh, определим сначала $m_{H1} = \cos\varphi = x$, $(1 - x^2)^{1/2} = \sin\varphi$, $a = \sin 2\theta$, $b = \cos 2\theta$. Тогда условие равновесия запишется в виде

$$(1 - x^2)(x^2 + 2hbx + h^2) = a^2/4,$$

и, следовательно,

$$\frac{dx}{dh} = \frac{2(1 - x^2)^{3/2}}{ax(3 - 2x^2) - 2b(1 - x^2)^{3/2}}.$$

При $h = 0$ имеем: $\varphi = \theta$, и мы находим

$$\left.\frac{dx}{dh}\right|_{h=0} = \sin^2\theta.$$

Далее мы видим, что

$$\frac{d^2x}{dh^2} = \frac{-6a\sqrt{1 - x^2}}{[ax(3 - 2x^2) - 2b(1 - x^2)^{3/2}]^2}\frac{dx}{dh}$$

и при $h = 0$

$$\left.\frac{d^2x}{dh^2}\right|_{h=0} = -3\cos\theta\sin^2\theta.$$

Поэтому

$$m_{H1}(h) = \cos\theta + \sin^2\theta \cdot h - {}^3/_2\cos\theta\sin^2\theta \cdot h^2 + \ldots$$

Аналогично

$$m_{H2}(h) = \cos\theta' + \sin^2\theta' \cdot h - {}^3/_2\cos\theta'\sin^2\theta' \cdot h^2 + \ldots$$

Но $\theta' = \pi - \theta$ и $\cos\theta' = -\cos\theta$, $\sin\theta' = \sin\theta$, отсюда следует, что

$$m_H(h) = \sin^2\theta \cdot h + \ldots,$$

поскольку коэффициент при h^2 равен нулю. Окончательно

$$\chi_0 = \frac{\sin^2\theta}{D_b - D_a},$$

что для второго приближения является вполне хорошим результатом.

Настоящая модель может быть применена к магнитно-мягкому ферромагнетику, кристаллические зерна которого ориентированы вдоль определенного направления.

Необходимо также, чтобы $b \to a$ и чтобы доменные стенки были закреплены на границах зерен. Следует отметить, что модель применима и в случае керамики с ориентированными кристаллами (например, для ферритов).

9.18. Начальную восприимчивость можно записать в виде

$$\chi_0 = \frac{dM/dx}{dH/dx}\bigg|_{H=0}.$$

При перемещении одной 180°-ной границы на dx изменение намагниченности будет

$$dM = 2M\,dx.$$

Обозначим через F_w полную энергию на единицу поверхности доменной границы и через F_{wt}—возрастание энергии на единицу площади границы, локализованной в определенном положении. Если доменная граница расположена на расстоянии x $(x < r)$ от центра сферы, то площадь границы уменьшается на величину $\pi(r^2 - x^2)$. Если число включений на единицу объема равно N $(N = 1/l^3)$, то энергия на единицу площади границы

$$F_{wt} = F_w\left[1 - N^{2/3}\pi(r^2 - x^2)\right] \qquad (x < r).$$

Когда поле H приложено параллельно плоскости доменной границы, полная свободная энергия

$$F_T = F_{wt} - 2HMx.$$

При равновесии $\partial F_T/\partial x = 0$, следовательно,

$$H = \frac{\pi F_w N^{2/3}}{M}x, \quad \frac{dH}{dx} = \frac{\pi F_w N^{2/3}}{M}.$$

Отсюда

$$\chi_0 = \frac{2M^2}{\pi K_1 \delta N^{2/3}},$$

так как $F_w = K_1\delta$, где δ — толщина границы.

9.19. Пусть θ — угол между вектором намагниченности $\boldsymbol{M}$ и направлением σ_i. Остаточная намагниченность задается выражением $M_r = M\cos(\varphi - \theta)$. Тогда

$$\frac{\partial M_r}{\partial\sigma} = M\sin(\varphi - \theta)\frac{\partial\theta}{\partial\sigma},$$

поскольку $\partial M/\partial\sigma \approx 0$.

Далее в силу соотношения $\left(\frac{\partial M}{\partial \sigma}\right)_H = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_\sigma$ (см. задачу 9.10) величина $\partial M_r/\partial\sigma$ не зависит от σ и может быть оценена для $\sigma \to 0$ при $\theta \to 0$. Следовательно,

$$\frac{\partial M_r}{\partial \sigma} = M \sin\varphi \left(\frac{\partial \theta}{\partial \sigma}\right)_{\sigma=0}.$$

Полная свободная энергия — это сумма магнитной свободной энергии

$$F_H = -HM\cos(\varphi - \theta)$$

и магнитоупругих свободных энергий

$$F_{\sigma_i} = -{}^3/_2\lambda_s\sigma_i\cos^2\theta, \qquad F_\sigma = -{}^3/_2\lambda_s\sigma\cos^2(\varphi-\theta).$$

При равновесии

$$HM\sin(\varphi-\theta) = 3\lambda_s[\sigma_i\cos\theta\sin\theta - \cos(\varphi-\theta)\sin(\varphi-\theta)].$$

Остаточная намагниченность существует при $H=0$; таким образом, для $\theta \to 0$ находим, что

$$\theta = \frac{\sigma}{\sigma_i}\sin\varphi\cos\varphi.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial M_r}{\partial \sigma} = \frac{M}{\sigma_i}\sin^2\varphi\cos\varphi.$$

Для случайного распределения σ_i

$$\frac{\partial M_r}{\partial \sigma} = \frac{M}{4\sigma_i},$$

поскольку

$$\int_0^{\pi/2} \sin^2\varphi\cos\varphi\, d\varphi = \frac{1}{4}.$$

9.20. Для одноосного кристалла энергия доменной стенки, приходящаяся на единицу ее объема, равна F_w/d, и магнитостатическая энергия, обусловленная поверхностными эффективными магнитными зарядами, приближенно равна M^2d/L на единицу объема. Тогда

$$F_T = \frac{F_w}{d} + \frac{M^2 d}{L}.$$

При равновесии $\partial F_T/\partial d = 0$, поэтому

$$d = \frac{\sqrt{F_w L}}{M}.$$

Для кубического кристалла к энергии стенок добавляется только магнитоупругая энергия, связанная с напряжениями, возникающими в области замыкающих доменов. Отношение объема

замыкающих доменов к объему кристалла равно $\frac{2d^2/4}{Ld} = \frac{d}{2L}$. В этом случае магнитоупругая энергия равна $c_{11}\lambda_{100}^2 d/4L$, где c_{11} — упругие модули, а λ_{100} — магнитострикция вдоль направления [100]. Из условия минимума полной энергии получаем

$$d = \left(\frac{4LF_w}{c_{11}\lambda_{100}^2}\right)^{1/2}.$$

9.21. Вектор $\boldsymbol{\rho}$, проведенный из некоторого выбранного начала координат в место нахождения определенного атома или иона, можно записать через трансляционные векторы $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ и $\boldsymbol{c}$ элементарной ячейки

$$\boldsymbol{\rho} = u_j\boldsymbol{a} + v_j\boldsymbol{b} + w_j\boldsymbol{c}.$$

Структурный фактор для нейтронов может быть выражен в виде

$$F_N(hkl) = \sum_j b_j \exp[2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)],$$

где b_j — амплитуда ядерного рассеяния.

Если за начало координат выбран определенный атом, то координаты четырех атомов, образующих гранецентрированную элементарную ячейку, будут (0, 0, 0), ($^1/_2$, $^1/_2$, 0), ($^1/_2$, 0, $^1/_2$) и (0, $^1/_2$, $^1/_2$). Следовательно, структурный фактор имеет вид

$$F_N(hkl) = b\left[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}\right].$$

Эта величина имеет отличные от нуля значения, если все целые числа h, k, l являются либо четными, либо нечетными. Поэтому, если одни индексы четные, а другие — нечетные, то рефлексы отсутствуют.

Уравнение Вульфа — Брэгга

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

вместе с соотношением

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

можно использовать, чтобы найти значения индексов, соответствующие наблюдаемым рефлексам. Для $n = 1$, $a = 4{,}43$ Å и $\lambda = 1{,}06$ Å находим:

$$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 8{,}33\sin\theta. \qquad (9.21.1)$$

Применение метода подбора к спектру при $T = 293°$ К дает, что пики при $\theta = 12$; 14 и 23,5° отвечают отражениям соответственно от плоскостей (111), (200) и (311). Поскольку отражения, соответствующие всем нечетным индексам, четче, чем отражения, соответствующие всем четным индексам, то знаки амплитуд рассеяния на ядрах для Mn и O должны быть противоположными.

Дополнительные пики, наблюдаемые ниже температуры T_N (при $T=80$ °K), должны возникать вследствие магнитного рассеяния. Для этих пиков не существуют такие комбинации, в которых все индексы (hkl) были бы либо только нечетными, либо только четными и удовлетворяли бы уравнению (9.21.1). Однако если принять, что элементарная магнитная ячейка эквивалентна удвоенной химической элементарной ячейке $(2a=8{,}86$ Å$)$, то можно показать, что пики при $\theta=6$; 15,5; 18,4° соответствуют отражениям от плоскостей (111), (331) и (511).

Заметим, что единственными плоскостями, которые дают заметные отражения, являются плоскости со всеми нечетными индексами h, k, l.

Можно заключить далее, что магнитная структура образована ионами Mn, которые расположены в атомных слоях (111) так, что если в одном слое они расположены в ферромагнитном порядке, то в соседних слоях (111) эти ионы расположены в антиферромагнитном порядке; очевидно, что эти слои соответствуют плоскостям с положительной (+) и отрицательной (—) магнитными амплитудами рассеяния, последовательно чередующимися вдоль направления [111].

9.22. Если приложено внешнее поле $\boldsymbol{H}$, то поля $\boldsymbol{H}_A$ и $\boldsymbol{H}_B$ на атомах подрешеток A и B соответственно задаются выражениями

$$\boldsymbol{H}_A=\boldsymbol{H}-N_{AB}\boldsymbol{M}_B \quad \text{и} \quad \boldsymbol{H}_B=\boldsymbol{H}-N_{AB}\boldsymbol{M}_A,$$

где N_{AB} — постоянная молекулярного поля для взаимодействия типа AB; $\boldsymbol{M}_A$ и $\boldsymbol{M}_B$ — намагниченности подрешеток A и B.

При тепловом равновесии для намагниченностей подрешеток можно записать обычные выражения

$$M_A={}^1/_2 Ng\mu_B SB_S(x_A), \quad \text{где} \quad x_A=\frac{g\mu_B S}{kT}H_A,$$

$B_S(x_A)$ — функция Бриллюэна, N — число магнитных атомов на единицу объема. Далее

$$M_B={}^1/_2 Ng\mu_B SB_S(x_B), \quad \text{где} \quad x_B=\frac{g\mu_B S}{kT}H_B.$$

При высоких температурах $T\gg T_N$ (T_N — точка Нееля) x мало́ и функцию Бриллюэна можно приближенно выразить

$$B_S(x)\approx\frac{S+1}{3S}x.$$

Тогда

$$M_A=\frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{6kT}H_A=\frac{C}{2T}H_A, \quad M_B=\frac{C}{2T}H_B,$$

где $C=\dfrac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k}$.

При температурах $T > T_N$ намагниченности $\boldsymbol{M}_A$ и $\boldsymbol{M}_B$ лежат вдоль направления $\boldsymbol{H}$, так что

$$H_A = H - N_{AB}M_B, \qquad H_B = H - N_{AB}M_A.$$

Далее, полная намагниченность M будет равна просто сумме M_A и M_B: $M = M_A + M_B$. Поэтому

$$M = \frac{C}{2T}(2H - N_{AB}M), \quad \text{или} \quad M = \frac{C}{T+\theta},$$

где $\theta = {}^1/_2 N_{AB}C$. Заметим, что $\theta > 0$.

Чтобы найти T_N, положим $H = 0$. Тогда

$$M_A = \frac{C}{2T}(-N_{AB}M_B), \qquad M_B = \frac{C}{2T}(-N_{AB}M_A). \tag{9.22.1}$$

Вблизи точки Нееля начинается упорядочение магнитных моментов и значения M_A и M_B не должны обращаться в нуль. Из этого условия следует равенство нулю детерминанта системы (9.22.1)

$$\begin{vmatrix} 1 & \dfrac{CN_{AB}}{2T_N} \\ \dfrac{CN_{AB}}{2T_N} & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

или

$$T_N = \frac{C}{2}N_{AB} = \theta.$$

Будем предполагать, что при этих условиях имеет место одноосная анизотропия, т. е. что при температурах ниже точки Нееля в кристалле существует выделенное направление для векторов $\boldsymbol{M}_A$ и $\boldsymbol{M}_B$. В противном случае анизотропией можно пренебречь. Пусть поле H приложено вдоль этого выделенного направления, которое является направлением легкого намагничения, причем $\boldsymbol{M}_B$ параллельно, а $\boldsymbol{M}_A$ антипараллельно ему. Тогда

$$x_A = \frac{g\mu_B S}{kT}(H + N_{AB}M_B),$$

$$x_B = \frac{g\mu_B S}{kT}(-H + N_{AB}M_A).$$

Для $H = 0$ удобно положить

$$M_A = -M_B = M_0, \qquad x_A = -x_B = x_0,$$

где $x_0 = \dfrac{g\mu_B S}{kT}(N_{AB}M_0)$.

При условии, что эффекты насыщения не важны, функцию Бриллюэна можно разложить в ряд Тейлора по H. Сохраняя

лишь линейные по H члены (первого порядка), получим

$$B_S(x_A) \approx B_S(x_0) + \frac{g\mu_B S}{kT}[H + N_{AB}(M_B - M_0)]\, B'_S(x_0),$$

$$B_S(x_B) \approx B_S(x_0) - \frac{g\mu_B S}{kT}[H + N_{AB}(M_0 - M_A)]\, B'_S(x_0).$$

Поскольку индуцированная намагниченность M равна $M_A - M_B$, то выражение для восприимчивости $\chi_{\parallel}$ имеет вид

$$\chi_{\parallel} = \frac{Ng^2\mu_B^2 S^2 B'_S(x_0)}{kT + {}^1/_2 N_{AB}\mu_B^2 g^2 S^2 N B'_S(x_0)}. \qquad (9.22.2)$$

Когда внешнее поле $\boldsymbol{H}$ приложено в направлении, перпендикулярном направлению легкого намагничения, полный вращательный момент, действующий на обе подрешетки, должен быть равен нулю. Тогда, например, для M_A

$$|\boldsymbol{M}_A \times (\boldsymbol{H} - N_{AB}\boldsymbol{M}_B)| = 0,$$

или

$$M_A H \cos\varphi - N_{AB} M_A M_B \sin 2\varphi = 0,$$

где φ — угол, на который поворачивается вектор $\boldsymbol{M}_A$ по отношению к направлению легкого намагничения.

Теперь для полной намагниченности M вдоль направления внешнего поля H получим

$$M = (M_A + M_B)\sin\varphi = 2M_B \sin\varphi,$$

поскольку $M_A = M_B$. Следовательно, поперечная восприимчивость $\chi_{\perp}$ дается выражением

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{N_{AB}}. \qquad (9.22.3)$$

9.23. Учет взаимодействия внутри каждой из подрешеток приводит к результату

$$\chi_{\parallel}(T) = \frac{N\mu_B^2 g^2 S^2 B'_S(x_0)}{kT + {}^1/_2 (N_{ii} + N_{AB})\, \mu_B^2 g^2 S^2 N B'_S(x_0)},$$

где $x_0 = \frac{g\mu_B S}{kT}(N_{AB} - N_{ii}) M_0$ и

$$B'_S(x_0) = -\frac{(2S+1)^2}{2S}\operatorname{csch}^2\left(\frac{2S+1}{2S}x_0\right) + \left(\frac{1}{2S}\right)^2 \operatorname{csch}^2\left(\frac{x_0}{2S}\right).$$

1) При $T = 0$ °K, применяя правило Лопиталя, получим

$$\chi_{\parallel} = 0.$$

2) Для $T > T_N$, $x_0 < 1$,

$$B_S(x_0) \approx \frac{S+1}{3S}x_0, \qquad B'_S(x_0) = \frac{S+1}{3S}.$$

Отсюда

$$\chi_{\parallel} = \frac{C}{T+\theta},$$

где $C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3k}$, $\theta = \frac{1}{2} C (N_{ii} + N_{AB})$.

3) Предположим, что мы приближаемся к T_N сверху, тогда

$$\chi_{\parallel} = \frac{C}{T_N+\theta}.$$

Однако, используя метод, предложенный в задаче 9.22, можно показать, что $T_N = {}^1/_2 C (N_{AB} - N_{ii})$. Подставляя значение T_N в выражение для $\chi_{\parallel}$, получаем

$$\chi_{\parallel} = \frac{1}{N_{AB}}.$$

4) Для $S = {}^1/_2$

$$B_{1/2}(x_0) = \operatorname{th} x_0, \qquad B'_{1/2}(x_0) = \operatorname{sch}^2 x_0,$$

откуда

$$\chi_{\parallel}(T) = \frac{Ng^2\mu_B^2 \operatorname{sch}^2 x_0}{4kT + {}^1/_2 (N_{ii} + N_{AB}) \mu_B^2 g^2 N \operatorname{sch}^2 x_0}.$$

Это выражение, очевидно, при $T = 0$ °K равно нулю, а при $T = T_N$, как и раньше, равно $1/N_{AB}$.

5) Для $S = \infty$

$$B_{\infty}(x_0) = L(x_0) = \operatorname{cth} x_0 - x_0^{-1},$$

где $L(x_0)$ — функция Ланжевена. Далее

$$B'_{\infty}(x_0) = -\operatorname{csch}^2 x_0 + x_0^{-2},$$

и $g\mu_B S \to \mu$, где μ — классический дипольный момент. Следовательно,

$$\chi_{\parallel} = \frac{N\mu^2 (x_0^{-2} - \operatorname{csch}^2 x_0)}{kT + {}^1/_2 (N_{ii} + N_{AB}) \mu^2 N (x_0^{-2} - \operatorname{csch}^2 x_0)}.$$

Снова при $T = 0$ °K $\chi_{\parallel} = 0$, а при $T = T_N$ $\chi_{\parallel} = 1/N_{AB}$.

9.24. Поперечная восприимчивость дается выражением (9.22.3)

$$\chi_{\perp} = 1/N_{AB}.$$

Гамильтониан Гайзенберга записывается в виде

$$\mathscr{H} = -2|J_e| \sum \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j.$$

Усредняя по времени, находим

$$\mathscr{H} = -2z|J_e| \langle S_{zi} \rangle \langle S_{zj} \rangle = -\frac{4|J_e|z}{Ng\mu_B} \langle S_{zi} \rangle M_B,$$

так как $M_B = {}^1/_2 Ng\mu_B \langle S_{zj} \rangle$.

Гамильтониан, записанный для модели молекулярного поля, имеет вид

$$\mathscr{H} = -g\mu_B \langle S_{zi} \rangle N_{AB} M_B.$$

Сравнение двух выражений для гамильтониана дает

$$N_{AB}=\frac{4z\,|\,J_e\,|}{Ng^2\mu_B^2},$$

и для $\chi_\perp$ сразу же получается ожидаемый результат.

9.25. У атома данной подрешетки имеется двенадцать ближайших соседей, равномерно распределенных среди трех других подрешеток, и шесть соседей, следующих за ближайшими из той же подрешетки. Намагниченность любой подрешетки при температуре выше температуры Нееля T_N задается соотношением

$$M_i=\frac{C}{4T}\left(H-N_{AB}M_i-\sum_{\substack{j\\ i\neq j}}N_{ii}M_j\right),$$

где $C=\dfrac{Ng^2\mu_B^2S\,(S+1)}{3k}$ и N — число магнитных атомов на единицу объема. Выше точки Нееля полная намагниченность равна $M=$ $=M_A+M_B+M_C+M_D$, т. е.

$$M=\frac{C}{4T}\,(4H-N_{AB}M-3N_{ii}M).$$

Следовательно,

$$\chi=\frac{C}{(T+\theta)},$$

где $\theta={}^1/_4C\,(N_{AB}+3N_{ii})$.

Для упорядочения первого типа магнитный момент данного атома параллелен моментам одной трети ближайших соседей, антипараллелен моментам двух третей ближайших соседей и параллелен моментам всех соседей, следующих за ближайшими. Пусть $H=0$ и $M_A=-M_B=M_C=-M_D$. При $T=T_N$ из условия ненулевой намагниченности подрешетки следует, что

$$T_N={}^1/_4C\,(N_{ii}-N_{AB}).$$

Для улучшенной упорядоченности первого типа магнитный момент данного атома, как и в предыдущем случае, параллелен одной трети и антипараллелен двум третям моментов его ближайших соседей; но теперь он параллелен двум третям и антипараллелен одной трети моментов соседей, следующих за ближайшими. Отсюда следует, что второй член в выражении для T_N, содержащий обозначение N_{AB}, уменьшается в три раза, и поэтому

$$T_N=\frac{1}{4}C\left(N_{ii}-\frac{1}{3}N_{AB}\right).$$

Для упорядочения второго типа каждую подрешетку следует считать состоящей из двух подрешеток. Тогда

$$M_{A1}=-\frac{C}{4T}N_{AB}M_{A2},\qquad M_{A2}=-\frac{C}{4T}N_{AB}M_{A1}.$$

Чтобы найти температуру Нееля, составим детерминант из коэффициентов при неизвестных M_{A1} и M_{A2} и приравняем его

нулю. Это даст

$$T_N = {}^1/_4 C N_{AB}.$$

Конфигурация с самой низкой свободной энергией и, следовательно, с самой высокой температурой Нееля будет стабильной.

Сравнение температур Нееля показывает, что упорядочение второго типа будет встречаться чаще, чем упорядочение первого типа, при условии, что $N_{AB} > {}^3/_4 N_{ii}$. С другой стороны, упорядочение первого типа будет иметь место в случае, когда $N_{AB} \leqslant {}^3/_4 N_{ii}$. Упорядочение первого типа будет стабильным только при условии, что $N_{AB} < 0$, т. е. взаимодействие данного атома с соседями, следующими за ближайшими, является скорее ферромагнитным, чем антиферромагнитным.

9.26. Выше T_{FN} в обычном приближении имеем

$$M_A = \frac{C_A}{T} H_A, \qquad M_B = \frac{C_B}{T} H_B,$$

где

$$C_A = \sum_i \frac{N_i g^2 \mu_B^2 S_i (S_i + 1)}{3k}, \quad C_B = \sum_j \frac{N_j g^2 \mu_B^2 S_j (S_j + 1)}{3k}.$$

Здесь N_i — число атомов со спином S_i на единицу объема подрешетки A и N_j — соответствующая величина для подрешетки B. Выражения для магнитных полей H_A и H_B в этом случае имеют вид

$$H_A = H - N_{AA} M_A - N_{AB} M_B, \quad H_B = H - N_{AB} M_A - N_{BB} M_B.$$

Подставляя эти соотношения в значения M_A и M_B, получаем

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C_A (T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}}{(T + C_A N_{AA})(T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}^2} H, \\ M_B &= \frac{C_B (T + C_A N_{AA}) - C_A C_B N_{AB}}{(T + C_A N_{AA})(T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}^2} H. \end{aligned} \tag{9.26.1}$$

Складывая выражения для M_A и M_B и деля на H, для восприимчивости χ получим $\chi = (M_A + M_B)/H$, а для обратной величины

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta'}, \tag{9.26.2}$$

где

$$C = C_A + C_B,$$

$$\frac{1}{\chi_0} = -\frac{1}{C^2} (C_A^2 N_{AA} + C_B^2 N_{BB} + 2 C_A C_B N_{AB}),$$

$$\sigma = \frac{C_A C_B}{C^3} \{C_A^2 (N_{AA} - N_{AB})^2 + C_B^2 (N_{BB} - N_{AB})^2 - \\ - 2 C_A C_B [N_{AB}^2 - (N_{AA} + N_{BB}) N_{AB} + N_{AA} N_{BB}]\},$$

$$\theta' = -\frac{C_A C_B}{C} (N_{AA} + N_{BB} - 2 N_{AB}).$$

В частном случае антиферромагнетика $C_A = C_B = {}^1/_2 C$, $N_{AA} = N_{BB} = N_{ii}$. Тогда

$$\frac{1}{\chi_0} = -\frac{N_{ii} + N_{AB}}{2},$$

$$\sigma = 0, \quad \theta' = -C(N_{ii} - N_{AB}).$$

В этом случае, как и следовало ожидать, получим

$$\chi = \frac{C}{T + \theta},$$

где $\theta = {}^1/_2 C(N_{ii} + N_{AB})$.

Общее уравнение второй степени имеет вид

$$A_1 x^2 + B_1 xy + C_1 y^2 + D_1 x + E_1 y + F_1 = 0.$$

Здесь у всех коэффициентов стоит индекс 1, чтобы отличить их от ранее введенных обозначений. Если положить $x = T$, $y = 1/\chi$, то уравнение (9.26.2) запишется в виде

$$\chi_0 x^2 - C\chi_0 xy - (C + \chi_0\theta')x + C\chi_0\theta' y + (C\theta' - C\chi_0\sigma) = 0. \quad (9.26.3)$$

Поскольку дискриминант

$$B_1^2 - 4A_1C_1 = (-C\chi_0)^2 > 0,$$

то уравнение (9.26.2) описывает гиперболу. В уравнении (9.26.3) имеется смешанный член, и поэтому ось гиперболы не параллельна оси x (т. е. T), а составляет с ней угол θ, причем

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{B_1}{A_1 - C_1} = -C.$$

Центр гиперболы не совпадает с началом координат, а находится в точке (h, k). Пусть $x = x' + h$, $y = y' + k$. Подставим эти значения в уравнение (9.26.3). Приравняв нулю коэффициенты при x' и y', находим

$$h = \theta', \quad k = -\frac{1}{\chi_0} + \frac{\theta'}{C}.$$

Если ввести систему координат x'' и y'', оси которой повернуты на угол θ вокруг (h, k), то уравнение для восприимчивости примет вид

$$\frac{\chi_0}{2}\left[1 - \frac{1 - C^2}{\sqrt{1 + C^2}}\right] x''^2 - \frac{C\chi_0}{2\sqrt{1 + C^2}} y''^2 = C\chi_0\sigma.$$

Прямая $x = \theta'$ является асимптотой.

9.27. Температуру Нееля для ферримагнетика можно определить, приравнивая нулю знаменатель правой части уравнения (9.26.1). Это дает

$$T_{FN} = -\frac{1}{2}(C_A N_{AA} + C_B N_{BB}) + \frac{1}{2}[(C_A N_{AA} - C_B N_{BB})^2 + 4C_A C_B N_{AB}^2]^{1/2}.$$

Условие ферримагнетизма дает $T_{FN} > 0$. Чтобы определить границы области ферримагнетизма, положим $T_{FN} = 0$, или

$$C_A N_{AA} + C_B N_{BB} = [(C_A N_{AA} - C_B N_{BB})^2 + 4C_A C_B N_{AB}^2]^{1/2},$$

откуда следует

$$N_{AB}^2 = N_{AA} N_{BB}, \quad \text{или} \quad \alpha\beta = 1.$$

В общем случае область ферримагнетизма определяется условием

$$\alpha\beta < 1.$$

9.28. Предполагается, что намагниченности $\boldsymbol{M}_A$ и $\boldsymbol{M}_B$ антипараллельны. Молекулярное поле на атоме в узле решетки A равно

$$H_{mA} = -N_{AA} M_A + N_{AB} M_B,$$

где $N_{AB} > 0$. Допущение антипараллельности подразумевает, что $H_{mA} > 0$ при рассматриваемой температуре. Используя определение $\alpha = N_{AA}/N_{AB}$, получим

$$\frac{N_{AA}}{N_{AB}} > \frac{M_B(0)}{M_A(0)}, \quad \text{или} \quad N_{AA} M_A(0) - N_{AB} M_B(0) > 0.$$

Следовательно, при абсолютном нуле ($T = 0\,°\mathrm{K}$) поле H_{mA} будет иметь знак, противоположный тому, который оно имеет при более высоких температурах.

Большое антиферромагнитное взаимодействие внутри подрешетки A приводит к значению намагниченности M_A, которое меньше максимального, отвечающего насыщению ($N_A g \mu_B S_A$), т. е. меньше, чем намагниченность при абсолютном нуле.

Если $M_B > M_A$, то полная намагниченность $M = M_B - M_A$ будет увеличиваться по мере приближения к абсолютному нулю, следовательно, при $T = 0\,°\mathrm{K}$ имеем $dM/dT < 0$. Если $M_A > M_B$, то при $T = 0\,°\mathrm{K}$, наоборот, производная $dM/dT > 0$.

Оба эти случая запрещены теоремой Нернста (третьим началом термодинамики).

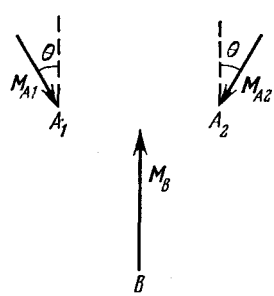


Рис. 9.28.1. Треугольное расположение векторов намагниченности ферримагнетика с подрешетками A и B.

Возможная конфигурация — треугольное расположение с подрешеткой A, подразделенной на две подрешетки A_1 и A_2 с векторами намагниченности $\boldsymbol{M}_{A_1}$ и $\boldsymbol{M}_{A_2}$, — показана на рис. 9.28.1.

Предположим, что $M_{A_1} = M_{A_2} = {}^1/_2 M_A$ и $N_{BB} = 0$. Свободная энергия взаимодействия

$$F = 2N_{AB}({}^1/_2 M_A) M_B \cos\theta + N_{AA}({}^1/_4 M_A^2) \cos\theta = 0.$$

Эта энергия минимальна по отношению к θ в случае, когда

$$\sin\theta\,(M_A M_B N_{AB} - M_A^2 N_{AA} \cos\theta) = 0.$$

Следовательно,

$$\cos\theta = \frac{M_B N_{AB}}{M_A N_{AA}}.$$

Фактически реализуются значения, определяемые условием

$$\frac{1}{\alpha}\frac{M_B}{M_A} \leqslant 1, \quad \text{или} \quad \alpha \geqslant \frac{M_B}{M_A},$$

что является условием стабильности системы с треугольной конфигурацией векторов намагниченности.

Если $\alpha < M_B/M_A$, то $\sin\theta = 0$ и, следовательно, $\theta = 0$. Это соответствует тому, что векторы намагниченности подрешеток A и B расположены антипараллельно.

9.29. Поскольку намагниченности M_A и M_B антипараллельны, то

$$H_{mA} = -N_{AA}M_A + N_{AB}M_B, \qquad H_{mB} = N_{AB}M_A - N_{BB}M_B.$$

Далее

$$M_A(T) = M_A(0)\,B_S(x_A), \qquad M_B(T) = M_B(0)\,B_S(x_B).$$

При $T = 0$ °K $B_S(x_A) = B_S(x_B) = 1$. Производя замену для M_A и M_B и полагая $H_{mA} = H_{mB}$, получаем, что

$$\frac{M_A(0)}{M_B(0)} = \frac{N_{AB} + N_{BB}}{N_{AB} + N_{AA}}.$$

Для температур, близких к точке Нееля,

$$M_A = \frac{C_A}{T} H_{mA}, \qquad M_B = \frac{C_B}{T} H_{mB},$$

где

$$C_A = \frac{M_A(0)\,(S_A + 1)\,g_A\mu_B}{3k}, \qquad C_B = \frac{M_B(0)\,(S_B + 1)\,g_B\mu_B}{3k}.$$

Далее, $M = M_A - M_B$; следовательно,

$$\frac{dM}{dT} = -\frac{1}{T^2}(C_A H_{mA} - C_B H_{mB}) + \frac{1}{T}\left(C_A\frac{dH_{mA}}{dT} - C_B\frac{dH_{mB}}{dT}\right), \quad (9.29.1)$$

где

$$\frac{dH_{mA}}{dT} = -N_{AA}\frac{dM_A}{dT} + N_{AB}\frac{dM_B}{dT}, \qquad \frac{dH_{mB}}{dT} = N_{AB}\frac{dM_A}{dT} - N_{BB}\frac{dM_B}{dT}.$$

Если $\lim\limits_{T \to T_{FN}} (dM/dT) = 0$, то в пределе

$$\frac{dM_A}{dT} = \frac{dM_B}{dT}.$$

Отметим также, что поскольку $\lim\limits_{T \to T_{FN}} M = 0$, то мы имеем

$$\lim_{T \to T_{FN}} (C_A H_{mA} - C_B H_{mB}) = 0.$$

Отсюда уравнение (9.29.1) в пределе даст

$$\frac{M_A(0)}{M_B(0)}=\frac{(S_B+1)g_B}{(S_A+1)g_A}\frac{N_{AB}-N_{BB}}{N_{AB}-N_{AA}}.$$

9.30. Выражение для восприимчивости ферримагнетика можно записать в виде (9.26.2)

$$\frac{1}{\chi}=\frac{T}{C}-\frac{1}{\chi_0}-\frac{\sigma}{T-\theta'}.$$

Значение постоянной Кюри можно получить экспериментально из графика зависимости $1/\chi$ от T. Уравнение асимптоты имеет вид

$$\frac{1}{\chi}=\frac{T}{C}-\frac{1}{\chi_0},$$

где $\frac{1}{\chi_0}=-\frac{1}{C^2}(C_A^2N_{AA}+C_B^2N_{BB}+2C_AC_BN_{AB})$. Следовательно,

$$\frac{d(1/\chi)}{dT}=\frac{1}{C}.$$

Однако если

$$N_{AB}(T)=N_{AB}(0)(1+\rho T),$$

$$N_{AA}=\alpha N_{AB}(T),\qquad N_{BB}=\beta N_{AB}(T),$$

то уравнение асимптоты примет вид

$$\frac{1}{\chi}=\frac{T}{C_e}-\frac{1}{\chi_0(0)}(1+\rho T).$$

Отсюда

$$\frac{1}{C}=\frac{d(1/\chi)}{dT}=\frac{1}{C_e}-\frac{\rho}{\chi_0(0)},\qquad \frac{1}{C_e}=\frac{1}{C}+\frac{\rho}{\chi_0(0)}.$$

10. Магнитный резонанс

10.1. Напряжение, индуцируемое в катушке, может быть записано в виде

$$\delta V=FQ\chi''V_0; \tag{10.1.1}$$

здесь V_0 — амплитуда высокочастотного напряжения, приложенного к катушке:

$$V_0=Q\omega LI_0, \tag{10.1.2}$$

где I_0 — амплитуда высокочастотного тока от генератора. Ток, протекающий в катушке, задается выражением

$$I_c=QI_0, \tag{10.1.3}$$

так как катушка настроена в резонанс. Из соотношений (10.1.1) — (10.1.3) находим, что

$$\delta V=FQ\chi''\omega LI_c. \tag{10.1.4}$$

Для мнимой части комплексной высокочастотной восприимчивости (обусловливающей поглощение) имеем

$$\chi'' = \frac{{}^1/_2\omega_0 T_2 \chi_0}{1+(\omega_0-\omega)^2 T_2^2+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}; \qquad (10.1.5)$$

здесь χ_0 — статическая ядерная восприимчивость.

Максимальное напряжение достигается в случае, когда $\omega=\omega_0$ и

$$\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 = 1. \qquad (10.1.6)$$

Условие (10.1.5) определяет оптимальное значение B_1, которое в свою очередь определяет значение I_c, поскольку

$$B_1 = \mu_0 n I_c, \qquad (10.1.7)$$

где n — число витков на 1 *м* длины катушки (краевыми эффектами мы пренебрегли). Величина T_2 может быть получена из ширины линии ΔB, так как для лоренцевой формы линии

$$T_2 = 2/\gamma\,\Delta B \qquad (10.1.8)$$

и аналогичное выражение существует для других простых форм линии.

Используя исходные данные, из выражения (10.1.8) находим $T_2 \approx 1{,}5\cdot 10^{-4}$ *сек*; из (10.1.6) $B_1 \approx 5{,}6\cdot 10^{-6}$ *тл*, а из (10.1.7) $I_c \approx 4{,}5$ *ма*. Затем, используя стандартную формулу, находим

$$\chi_0 = \frac{\mu_0 N \gamma^2 \hbar^2 J(J+1)}{3kT},$$

где N — число атомов As^{75} в 1 $м^3$. Зная число Авогадро N_0, плотность ρ и молекулярный вес M, найдем: $N=\rho N_0/M = 2{,}2\cdot 10^{28} м^{-3}$, отсюда $\chi_0 = 1{,}9\cdot 10^{-10}$. Из формулы (10.1.5) получим $\chi''=3{,}3\cdot 10^{-7}$ и, наконец, из (10.1.4) найдем $\delta V = 3$ *мкв*.

10.2. а) Изменение напряжения Δv в резонаторе, обусловленное мнимой частью χ'' комплексной высокочастотной восприимчивости, задается соотношением

$$\Delta v = FQ\chi'' v. \qquad (10.2.1)$$

б) Напряжение шумов v_n на входе детектора обусловлено нагреванием сопротивления источника R, поэтому

$$v_n = \sqrt{GkTbR}. \qquad (10.2.2)$$

в) Отношение сигнал — шум получается из выражений (10.2.1) и (10.2.2):

$$\frac{\Delta v}{v_n} = FQ\chi''\left(\frac{v^2}{GkTbR}\right)^{1/2}.$$

В этом случае $2v^2/R$ — общая мощность P, подаваемая генератором, поскольку ток равномерно распределяется между резонатором и детектором. Следовательно, можно записать

$$\frac{\Delta v}{v_n} = FQ\chi''\left(\frac{P}{2GkTb}\right)^{1/2}. \qquad (10.2.3)$$

Найдем отсюда минимальное число регистрируемых спинов. Заметим, что при резонансе

$$\chi'' = \frac{{}^1/_2\chi_0\omega_0 T_2}{1+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}, \tag{10.2.4}$$

где

$$\chi_0 = \frac{n\mu_0 g^2\beta^2 S(S+1)}{3kT}, \tag{10.2.5}$$

n — число электронных спинов в единице объема, β — магнетон Бора. Заметим далее, что для донорных атомов $g \approx 2$, $S = 1/2$. Из (10.2.3) —(10.2.5) получаем

$$n_{\min} = \frac{4(1+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)kT}{FQ\mu_0\beta^2\omega_0 T_2}\left(\frac{2GkTb}{P}\right)^{1/2}. \tag{10.2.6}$$

г) Нам известны не все величины, необходимые для расчета $n_{\min}$ при помощи (10.2.6). Чтобы рассчитать B_1^2, мы воспользуемся определением Q и выражением для плотности энергии в магнитном поле, которое даст нам величину мощности, рассеиваемой в резонаторе. Эта мощность, как мы заметили, равна половине мощности, поставляемой генератором. Таким образом,

$$\frac{\omega_0(2B_1)^2 V_c}{2\mu_0 Q} = \frac{P}{2}.$$

(Амплитуда поля B_1 равна половине полной амплитуды исходного переменного высокочастотного магнитного поля.) Отсюда

$$B_1^2 = \frac{\mu_0 PQ}{4\omega_0 V_c}. \tag{10.2.7}$$

Время релаксации T_2 связано с шириной резонансной линии $\Delta\omega$ соотношением

$$T_2 = \frac{2}{\Delta\omega}, \tag{10.2.8}$$

которое справедливо для лоренцевой формы линии; аналогичное соотношение имеет место и для гауссовой формы линии.

Подставляя соответствующие данные в выражения (10.2.7), (10.2.8), (10.2.6) и замечая, что когда $J = {}^1/_2$, резонансная линия электронов расщепляется на две равные компоненты, находим, что $n_{\min} \approx 10^{15}$ *м*$^{-3}$. (Этим показано, насколько чувствительным может быть настоящий метод. Подробное описание приборов можно найти в работе [74].)

10.3. Предположение о том, что спин-гамильтониан $\mathscr{H}_s$ имеет приведенный вид, означает, что в этом случае для расчета расщепления спиновых состояний $|m_s\rangle$ иона можно применить первое приближение теории возмущений. Магнитное поле B и внутрикристаллическое поле D снимают четырехкратное вырождение состояний $|\pm {}^3/_2\rangle$, $|\pm {}^1/_2\rangle$.

Таблица 10.3.1

	$\left\|\frac{3}{2}\right\rangle$	$\left\|\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left\|-\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left\|-\frac{3}{2}\right\rangle$
$\left\|\frac{3}{2}\right\rangle$	$\frac{3}{2}y+D-\mathscr{E}$	0	0	0
$\left\|\frac{1}{2}\right\rangle$	0	$\frac{1}{2}y-D-\mathscr{E}$	0	0
$\left\|-\frac{1}{2}\right\rangle$	0	0	$-\frac{1}{2}y-D-\mathscr{E}$	0
$\left\|-\frac{3}{2}\right\rangle$	0	0	0	$-\frac{3}{2}y+D-\mathscr{E}$

Таблица 10.3.2

	$\left\|\frac{3}{2}\right\rangle$	$\left\|\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left\|-\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left\|-\frac{3}{2}\right\rangle$
$\left\|\frac{3}{2}\right\rangle$	$D-\mathscr{E}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}y$	0	0
$\left\|\frac{1}{2}\right\rangle$	$\sqrt{\frac{3}{2}}y$	$-D-\mathscr{E}$	y	0
$\left\|-\frac{1}{2}\right\rangle$	0	y	$-D-\mathscr{E}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}y$
$\left\|-\frac{3}{2}\right\rangle$	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}y$	$D-\mathscr{E}$

Перейдем теперь к составлению детерминанта, приравнивание нулю которого дает секулярные уравнения, которые определяют энергетические уровни. Правила действий со спиновыми операторами просты:

$$S_x\,|\,m_s\rangle = m_s\,|\,m_s\rangle, \quad S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-),$$

где

$$S_\pm\,|\,m_s\rangle = \sqrt{S(S+1) - M(M\pm 1)}\,|\,m_s \pm 1\rangle.$$

Используя данные работы [21], составим (здесь $y = g\beta B$, где β — магнетон Бора) для случая (а) табл. 10.3.1, а для случая (б) табл. 10.3.2. Для энергии $\mathscr{E}$ получаем

$$\mathscr{E} = D \pm \frac{3}{2}y, \quad -D \pm \frac{1}{2}y.$$

Таким образом, детерминант можно записать так:

$$\left(\mathscr{E}^2 - y\mathscr{E} - D^2 + Dy - \frac{3}{4}y^2\right)\left(\mathscr{E}^2 + y\mathscr{E} - D^2 - Dy - \frac{3}{4}y^2\right),$$

что дает

$$\mathscr{E}=\frac{1}{2}y\pm\sqrt{y^2-Dy+D^2},\qquad -\frac{1}{2}y\pm\sqrt{y^2+Dy+D^2}.$$

Результат (а) можно графически описать схемой типа показанной на рис. 10.3.1, *а*.

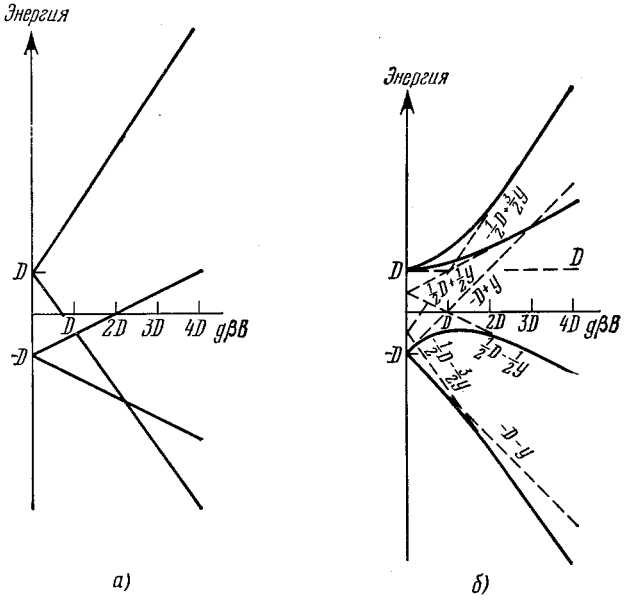


Рис. 10.3.1. Энергетические уровни для $\boldsymbol{B}\parallel z$ (*а*) и $\boldsymbol{B}\perp z$ (*б*).

Чтобы схематически изобразить энергетические уровни в случае, показанном на рис. 10.3.1, *б*, отметим, что:

при $y\ll D$: $\mathscr{E}\approx D,\ -D\pm y$;

при $y=D$: $\mathscr{E}=\frac{3}{2}D,\ -\frac{1}{2}D,\ \pm\sqrt{3}D$;

при $y\gg D$: $\mathscr{E}\approx\pm\frac{3}{2}y-\frac{1}{2}D,\ \pm\frac{1}{2}y+\frac{1}{2}D$.

[*Примечание*. Для случая, когда направление поля B составляет с осью z угол $\arccos(1/\sqrt{3})$, детерминант тоже распадается на множители, но вычисления в этом случае громоздки.]

Чтобы описать случай осевой симметрии, требуется иметь точные значения двух компонент g-фактора. Практически, однако, значения $g_\parallel$ и $g_\perp$ часто весьма близки к 2, и в этом случае вопрос можно рассматривать в упрощенном виде.

10.4. Вероятность индуцированного перехода в различных вариантах рассматривается в большинстве книг по квантовой

механике. Наиболее удобный для нашего случая вариант приводится в книге Пейка [19]:

$$W_{ab} = \gamma^2 B_1^2 \, |\langle b | J_x | a \rangle|^2 \, g(\nu). \qquad (10.4.1)$$

Чтобы в общем случае рассчитать населенности n_1 и n_3 уровней 1 и 3, запишем уравнения, описывающие скорость изменения населенности под действием излучения с учетом релаксации (см., например, [19]).

По определению

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 (w_{13} + W_{13}) + n_3 (w_{31} + W_{31}). \qquad (10.4.2)$$

Кроме того,

$$(n_1 + n_3) \approx \frac{1}{2} n, \qquad (10.4.3)$$

где n — общее число ионов Cr^{3+}. (Заметим, что мы пренебрегаем влиянием уровней 2 и 4, это делается для упрощения расчета; можно считать также, что $h\nu_{13}/kT \ll 1$, поскольку это тоже почти не влияет на точность расчета.) Теперь

$$W_{13} = W_{31} = W, \qquad (10.4.4)$$

$$w_{31} = w_{13} \exp \frac{h\nu_{13}}{kT} \approx w_{13} \left(1 + \frac{h\nu_{13}}{kT}\right). \qquad (10.4.5)$$

Подставляя выражения (10.4.4) и (10.4.5) в уравнение (10.4.2) и решая уравнения (10.4.2) и (10.4.3) для стационарного состояния ($dn_1/dt = 0$), находим, что

$$n_1 - n_3 = \frac{n}{4} \frac{h\nu_{13}}{kT} \frac{w_{13}}{W + w_{13}}. \qquad (10.4.6)$$

В условиях теплового равновесия $n_1/n_3 = \exp(h\nu_{13}/kT)$, откуда получаем

$$(n_1 - n_3)_{\text{равн}} = \frac{n}{4} \frac{h\nu_{13}}{kT}. \qquad (10.4.7)$$

Нам нужно получить величину $(n_1 - n_3)$, составляющую 10% от равновесного значения. Из (10.4.6) и (10.4.7) непосредственно следует, что это условие удовлетворяется при $w_{13}/(W + w_{13}) = 1/10$, т. е.

$$W = 9w_{13}. \qquad (10.4.8)$$

а) Мощность, поглощаемая в полости резонатора микроволнового излучения, определяется высокочастотным магнитным полем B_1, величина которого входит в уравнение (10.4.1).

Определить точное соотношение между P и B_1 практически сложно, поскольку микроволновое поле неоднородно и установить состояние его поляризации далеко не просто. Мы не будем искать точное выражение, а просто сделаем оценку, которая по логике

вещей должна отличаться от точного значения множителем, близким к единице. Соответственно положим

$$P = \frac{B_1^2 \omega V}{2\mu_0 Q}. \tag{10.4.9}$$

Из соотношения (10.4.1) получаем

$$B_1^2 = \frac{W}{\gamma^2 \sigma^2 g(\nu)}, \tag{10.4.10}$$

где σ — матричный элемент. При расчете σ^2 применяются те же самые правила, которые справедливы для действий с оператором углового момента $J_x = {}^1/_2 (J_+ + J_-)$. В результате получим

$$\sigma^2 = 0{,}20. \tag{10.4.11}$$

Следует обратить внимание на запись выражения для $g(\nu)$. При низких уровнях мощности микроволнового излучения это не представляет трудности, но мы имеем дело с большими мощностями, такими, что $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$. Чтобы показать, что функция $g(\nu)$ обладает свойством $\int g(\nu)\, d\nu = 1$, надо записать $g(\nu)$ в виде

$$g(\nu) = \frac{2T_2 (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu_0 - \nu)^2}.$$

Практически $\nu = \nu_0$, так что

$$g(\nu) = 2T_2 (1 - \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{-1/2}. \tag{10.4.12}$$

Подставляя (10.4.8), (10.4.11) и (10.4.12) в выражение (10.4.10), а затем используя числовые значения, находим

$$B_1 \approx 8{,}5 \cdot 10^{-6}\ \textit{тл}$$

(заметим, что $T_1 \approx 1/2\, w_{13}$, $T_2 = 2/\Delta\omega$ и $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$).

Подставив значение B_1 в (10.4.9), получим $P = 18$ *мвт*.

б) Выражение для мощности микроволнового излучения, активно поглощаемой ионами Cr, можно записать в виде

$$P_a = W (n_1 - n_3) h\nu_{13}.$$

Величина $n_1 - n_3$ получена выше (см. (10.4.6)), так что

$$P_a = \frac{n (h\nu_{13})^2 w_{13} W}{4kT (W + w_{13})}.$$

Используя (10.4.9) и подставляя числовые значения, мы, наконец, получим, что $P_a = 3{,}4$ *мвт*.

Описанный путь решения, разумеется, крайне упрощен, но в противном случае пришлось бы преодолеть значительные трудности вычислительного характера. Подробное рассмотрение приведено в [75].

10.5. Ширина линии может быть определена несколькими эквивалентными способами. В предложенном варианте все величины

мы будем выражать через магнитное поле; полную ширину линии обозначим через ΔB.

а) Дипольное взаимодействие можно легко оценить, вычисляя величину локального магнитного поля, создаваемого данным диполем на другом (соседнем) диполе.

Поскольку соседние диполи могут быть ориентированы по-разному (например, в случае, когда $J = 1/2$, — параллельно или антипараллельно), существует разброс значений величины локального магнитного поля. Грубая оценка дает

$$\Delta B \approx 2B_{\text{лок}},$$

где

$$B_{\text{лок}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma\hbar [J(J+1)]^{1/2} a^{-3};$$

здесь a — расстояние до ближайшего соседнего диполя. Подставляя соответствующие числовые данные, находим $\Delta B \approx 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ *тл* (2,2 *гс*).

б) Формула Ван-Флека для второго момента в случае одинаковых спинов может быть записана в виде

$$\overline{\Delta B^2} = \frac{3}{4} \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma^2\hbar^2 J(J+1) \sum_k (1 - 3\cos^2\theta_k)^2 r_k^{-6},$$

где r_k — значение радиуса-вектора, соединяющего ядро (или электрон) с k-м соседом; θ_k — угол между приложенным полем и вектором r_k.

Чтобы получить желаемую точность, суммирование проводится по довольно большому числу соседей. Член r^{-6} гарантирует быструю сходимость. Для упрощения расчета используем табл. 10.5.1.

Таблица 10.5.1

Оболочка	$\left(\frac{r}{a}\right)^2$	$\cos^2\theta$	$(1-3\cos^2\theta)^2\left(\frac{r}{a}\right)^{-6}$	Число атомов
1	1	0	1,0000	4
		1	4,0000	2
2	2	0	0,1250	4
		1/2	0,0313	8
3	3	1/3	0	8
4	4	0	0,0156	4
		1	0,0625	2
5	5	0	0,0080	8
		1/5	0,0013	8
		4/5	0,0157	8
6	6	1/6	0,0012	16
		2/3	0,0046	8

Атомные ядра, расположенные в кристалле по соседству с данным, можно сгруппировать по своего рода слоям (координационным сферам), каждый из которых характеризуется определенным значением r. Для каждого такого слоя будем иметь одно или несколько значений квадратов направляющих косинусов $\cos^2\theta_k$, причем каждый из них может отвечать нескольким ядрам. Проведя суммирование, получаем

$$\overline{\Delta B^2} = 9{,}9\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma^2\hbar^2 J\,(J+1)\,a^{-6}$$

(числовой коэффициент в исходном выражении Ван-Флека был равен 10,0). Вычислив правую часть, находим, что $\overline{\Delta B^2} = 13{,}9\cdot 10^{-8}$ *тл*^{2}. В случае поликристаллических материалов следует исходить из того, что диполи ориентированы случайным образом. Формула Ван-Флека [19] в этом случае имеет вид

$$\overline{B^2} = \frac{3}{5}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \gamma^2\hbar^2 J\,(J+1)\sum_k r_k^{-6}.$$

Используя данные табл. 10.5.1, находим, что $\overline{\Delta B^2} = 7{,}1\cdot 10^{-8}$ *тл*^{2}.

Связь между вторым моментом и шириной линии зависит от формы линии, но в случае чисто дипольного уширения приближенно можно воспользоваться функцией Гаусса. Допустим наконец, что

$$\Delta B = 2\sqrt{2\ln 2\,\overline{\Delta B^2}},$$

где ΔB определяется как полная ширина между точками резонансной кривой, отстоящими от вершины пика на половину его высоты. Это упрощает предыдущее выражение, которое принимает вид

$$\Delta B = 2{,}36\sqrt{\overline{\Delta B^2}},$$

откуда находим для монокристалла $B \approx 8{,}8\cdot 10^{-4}$ *тл* ($= 8{,}8$ *гс*), для поликристалла $B \approx 6{,}3\cdot 10^{-4}$ *тл* ($= 6{,}3$ *гс*).

10.6. На кривой рис. 10.6.1 можно выделить три области: а) $0 < T < 170\,°\mathrm{K}$; б) $170\,°\mathrm{K} < T < 220\,°\mathrm{K}$; в) $T > 220\,°\mathrm{K}$.

а) При низких температурах ширина линии постоянна и близка к значению, ожидаемому для жесткой дипольной решетки. Расчет по порядку величины подтверждает это, ширина должна быть несколько больше, чем $2\gamma B_{\text{лок}}$, где $B_{\text{лок}}$ — локальное поле, создаваемое одним ядром Na^{23} на своем ближайшем соседе, т. е.

$$B_{\text{лок}} \approx \frac{\mu_0 J\gamma\hbar}{4\pi r^3},$$

что приводит к значению $\Delta\omega = 3\cdot 10^3$ *рад/сек*, которое несколько ниже экспериментального.

б) Уменьшение $\Delta\omega$ в области выше $170\,°\mathrm{K}$ обусловлено возникновением механизма сужения [19, 20]. Диффузия атомов

натрия сквозь решетку создает флуктуирующие локальные поля. Если скорость диффузии велика, то каждое локальное поле действует в течение такого короткого времени, что поперечные составляющие намагниченности не могут существенно разойтись по фазе. Критическое условие достигается в том случае, когда время корреляции становится сравнимым с величиной, обратной ширине дипольной линии, т. е.

$$\tau_c \approx T_2. \tag{10.6.1}$$

в) При температуре выше 220 °К величина τ_c становится настолько малой, что средняя величина локальных дипольных полей становится близкой к нулю. Наличие остаточной ширины линии скорее всего объясняется ограниченностью средств измерения. В принципе свой вклад вносит время жизни уширения линии ($\sim 1/T_1$), но для щелочных металлов $T_1 \sim 1/T$, и при указанных температурах оно столь велико, что его нельзя учесть.

Чтобы рассчитать коэффициент диффузии D_0, учтем, что

$$\tau_c = \frac{r^2}{8D}, \tag{10.6.2}$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right). \tag{10.6.3}$$

Из соотношений (10.6.1) — (10.6.3) находим, что механизм сужения, обусловленный тепловым движением, начинает действовать при температуре T_n, определяемой выражением

$$D_0 = \frac{r^2}{8T_2} \exp \frac{E_D}{RT_n}.$$

Далее имеем

$$T_2 = \frac{\sqrt{2}}{\Delta\omega_d},$$

где $\Delta\omega_d$ — статическая ширина линии при дипольном уширении в предположении, что линия имеет гауссову форму.

Для интерпретации кривой рис. 10.6.1 необходим некоторый критерий для определения T_n. Кратко это изложить довольно трудно, но если мы будем последовательны, мы можем проделать с достаточной точностью относительные измерения D_0 и с меньшей точностью — абсолютные измерения D_0.

Если мы продолжим кривую в сторону низких температур, считая ее ход линейным, то точка пересечения даст нам $T_n = 175$ °К, при этом мы получим также $\Delta\omega_d = 1{,}7 \cdot 10^4$ *рад·сек*$^{-1}$. Тогда численное значение $D_0 = 3{,}0 \cdot 10^{-3}$ *м*^{2}*·сек*$^{-1}$. Измерения с помощью меченых атомов дают значение $D_0 = 2{,}42 \cdot 10^{-5}$ *м*^{2}*·сек*$^{-1}$. Мы были бы ближе к истине, если бы исходили из того значения T_n, при котором $\Delta\omega$ становится равным $\Delta\omega_d/2$, однако это значение T_n трудно определить.

Точная интерпретация приведенной кривой и подобных ей усложняется тем обстоятельством, что форма линии, будучи гауссовой, изменяется до лоренцевой при высоких температурах. Гораздо бо́льшая точность может быть достигнута при прямых измерениях методом спинового эхо [76]; концепция температурного сужения ширины линии обсуждается в [77].

10.7. Во-первых, надо установить взаимосвязь между производной высоты пика P по частоте и шириной линии $\Delta\omega$. Для линии гауссовой формы амплитуда (высота) линии поглощения задается соотношением

$$A = aT_2 \exp(-\omega^2 T_2^2),$$

где a — коэффициент, зависящий от измерительной аппаратуры, ω — частота, измеряемая относительно резонансной частоты ω_0. Итак,

$$\frac{\partial A}{\partial \omega} = -2a\omega T_2^3 \exp(-\omega^2 T_2^2),$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \omega^2} = -2aT_2^3 \exp(-\omega^2 T_2^2) + 4a\omega^2 T_2^5 \exp(-\omega^2 T_2^2).$$

Наибольшее значение этой производной достигается при $\omega = \pm (2T_2^2)^{-1/2}$. Следовательно,

$$P = \left|\frac{\partial A}{\partial \omega}\right|_{\max} = \sqrt{2}\, a\, T_2^2 \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \sim T_2^2.$$

Таким образом, $T_2^2 \sim (\Delta\omega)^{-1}$; этим устанавливается связь между P и $\Delta\omega$.

Мы видим, что для того чтобы величина P уменьшилась в три раза по сравнению со значением в нелегированном образце, величина $(\Delta\omega)^2$ должна увеличиться в три раза по сравнению с $(\Delta\omega_u)^2$, где $\Delta\omega_u$ — значение $\Delta\omega$ в нелегированном образце. Ширина гауссовой линии находится из соотношения

$$(\Delta\omega)^2 = (\Delta\omega_u)^2 + (\Delta\omega_Q)^2.$$

Для того чтобы было справедливо выражение

$$(\Delta\omega)^2 = 3\,(\Delta\omega_u)^2,$$

необходимо, чтобы выполнялось условие $(\Delta\omega_Q)^2 = 2\,(\Delta\omega_u)^2$. По условию задачи $\Delta\omega = 4{,}6 \cdot 10^3$ *рад·сек*$^{-1}$, следовательно, $\Delta\omega_Q = 6{,}5 \cdot 10^3$ *рад·сек*$^{-1}$. Подставляя далее соответствующие величины в выражение для $\Delta\omega_Q$, получаем

$$\Delta\omega_Q = \frac{eQ}{48\hbar}\, \bar{V}_{zz}.$$

Теперь мы можем рассчитать требуемый градиент поля. Находим $V_{zz} = 1{,}7 \cdot 10^{18}$ *в·м*$^{-2}$ $(= 1{,}7 \cdot 10^{14}$ *в·см*$^{-2})$. Если для ионов-доноров

Те используется модель точечного заряда, то потенциал, создаваемый ионом на расстоянии r, можно записать в виде

$$V = \frac{e}{4\pi\varepsilon r}.$$

Следовательно,

$$V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} = \frac{e}{2\pi\varepsilon r^3}.$$

При концентрации Те, равной 10^{24} $м^{-3}$, можно принять, что $\overline{r^3} = 10^{-24}$ $м^3$. В случае точечного заряда это дает $\overline{V}_{zz} = 1{,}8 \cdot 10^{14}$ $в \cdot м^{-2}$ $(= 1{,}8 \cdot 10^{10}$ $в \cdot см^{-2})$.

Существует расхождение между теоретически рассчитанной и экспериментально измеряемой величиной V_{zz}. Это расхождение в некоторой мере связано и с тем, что в расчет не принималась поляризация диэлектрика, но главным образом с тем, что не учитывался эффект поляризации электронов атомного остова в усиленном электрическом поле, создаваемом ядрами, — так называемый антиэкранирующий эффект Стернхеймера [20].

10.8. Пусть N — число электронов, а n — число протонов в единице объема. Обозначим населенности ядерных состояний $m_J = \pm 1/2$ через $n_\pm$, а населенности электронных состояний $m_S = \pm 1/2$ через $N_\pm$. Кроме того, обозначим населенности, соответствующие состоянию теплового равновесия, индексом t, а населенности, соответствующие насыщению перехода $1 \leftrightarrow 4$, индексом s. Тогда

$$\frac{n_+^t}{n_-^t} = \exp\frac{\delta}{kT}.$$

Интенсивность сигнала Z ядерного резонанса пропорциональна $n_+ - n_-$, следовательно,

$$Z^t = \lambda(n_+^t - n_-^t) = \lambda n_-^t\left(\exp\frac{\delta}{kT} - 1\right),$$

где λ — константа. Поэтому в большинстве случаев при $\delta/kT \ll 1$

$$Z^t \approx \frac{\lambda n}{2}\frac{\delta}{kT}. \qquad (10.8.1)$$

При насыщении перехода $1 \leftrightarrow 4$

$$N_+ n_-^s = N_- n_+^s. \qquad (10.8.2)$$

Поскольку вследствие быстрой электронной релаксации между N_+ и N_- поддерживается равновесное распределение населенностей, то имеем

$$\frac{N_-}{N_+} = \exp\frac{\Delta}{kT}. \qquad (10.8.3)$$

Из соотношений (10.8.2) и (10.8.3) получаем

$$\frac{n_+^s}{n_-^s} = \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right). \qquad (10.8.4)$$

Кроме того, можно считать, что, за исключением экстремальных случаев, выполняется условие $\Delta/kT \ll 1$. Таким образом,

$$Z^s = \lambda (n_+^s - n_-^s) \approx -\frac{\lambda n}{2} \frac{\Delta}{kT}. \qquad (10.8.5)$$

Максимальное усиление определяется величиной отношения Z^s/Z^t. Из выражений (10.8.1) и (10.8.5) следует, что максимальное усиление равно просто отношению Δ/δ. Далее

$$\delta = \gamma_n \hbar B, \qquad \Delta = \gamma_e \hbar B. \qquad (10.8.6)$$

Таким образом, для электронов, у которых величина g мало отличается от значения, отвечающего случаю свободных электронов, численное значение максимального усиления равно 657. Эффективная спиновая температура системы ядер T_s определяется из соотношения

$$\frac{n_+}{n_-} = \exp \frac{\delta}{kT_s}. \qquad (10.8.7)$$

Когда переход $1 \leftrightarrow 4$ насыщен, из (10.8.4) и (10.8.7) следует, что $T_s = -\delta T/\Delta$. Для $T = 4{,}2\,°K$ находим, что $T_s = -0{,}0064\,°K$. При $T = 4{,}2\,°K$ и $B = 1{,}2$ *тл* поляризация ядер $P = 13\%$. Чтобы получить такую степень поляризации системы ядер обычным способом, необходимо понизить температуру до $0{,}16\,°K$ и повысить поле до 10 *тл*.

Заметим, что описанный метод, известный под названием метода динамической поляризации ядер, не является единственным. Хороший обзор методов поляризации ядер дан в [78].

Поляризация, равная 70%, может быть получена для системы протонов в кристалле $La_2Mg_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$, легированном Nd^{3+}. Интересное рассмотрение этой проблемы имеется в статье [79]; читателю, интересующемуся этими вопросами, рекомендуем также познакомиться с работой [80].

10.9. Смещение резонансной линии представляет собой так называемый сдвиг Найта, характеризуемый отношением $\Delta B/B = {}^2/_3\chi_e^s |u(0)|_F^2$, где $|u(0)|_F^2$ — плотность вероятности нахождения электронов проводимости в точке $r = 0$, усредненная по всем электронам, находящимся на поверхности Ферми, и нормированная на единичный объем (ядро считаем расположенным в точке $r = 0$ — в начале координат).

Для металлов вычисление величины $|u(0)|_F^2$ является очень трудным, но если при расчете в качестве волновой функции взять волновую функцию свободного атома $\psi_a(0)$, то результаты получатся вполне приемлемые.

Найтовский сдвиг связан с постоянной сверхтонкой структуры соотношением

$$A = \frac{2}{3} \mu_0 \gamma_e \gamma_n \hbar^2 |\psi_a(0)|^2,$$

где функция $\psi_a(0)$ нормирована на атомный объем V_a. Следовательно, в нашем приближении можно положить

$$|u(0)|_F^2 = V_a |\psi_a(0)|^2,$$

откуда для сдвига Найта получим

$$\frac{\Delta B}{B} = \frac{\chi_e^s V_a A}{\mu_0 \gamma_e \gamma_n \hbar^2} = 0{,}161\,\%.$$

Измеренное значение сдвига Найта составляет 0,113%; различие обусловлено тем, что сделанный выбор для оценки $|u(0)|_F^2$ является все же грубым приближением. Эффект насыщения электронно-спинового резонанса отвечает ситуации, при которой число электронов проводимости со спинами, направленными вверх, становится равным числу электронов проводимости со спинами, направленными вниз; в этом случае сдвиг должен исчезать. Сдвиг частоты электронного резонанса, обусловленный поляризацией ядер, описывается соотношением

$$\left(\frac{\Delta B}{B}\right)_e = \frac{2}{3}\chi_n |u(0)|_F^2,$$

здесь χ_n — восприимчивость системы ядер. Для χ_n имеем

$$\chi_n = \frac{\mu_0 n \gamma_n^2 \hbar^2 J(J+1)}{3kT},$$

где n — число ядер в единице объема. Численный расчет дает значения $\chi_n = 5{,}3 \cdot 10^{-11}$ и $(\Delta B/B)_e = 7{,}7 \cdot 10^{-9}$; значение $(\Delta B/B)_e$ оказывается столь малым, что его очень трудно определить экспериментально. Однако подобные сдвиги наблюдались у искусственно поляризованных ядер [20, 81].

10.10. Наиболее подходящее для нашего случая выражение для частоты ферромагнитного резонанса ω_r имеет вид

$$\omega_r = \gamma \{[B_0 + \mu_0 (D_y - D_z + D_{Ky} - D_{Kz}) M_s] \times \\ \times [B_0 + \mu_0 (D_x - D_z + D_{Kx} - D_{Kz}) M_s]\}^{1/2}, \qquad (10.10.1)$$

где D_i — геометрический размагничивающий фактор вдоль оси i, D_{Ki} — эффективные размагничивающие факторы, связанные с кристаллографической магнитной анизотропией. (Вывод формулы (10.10.1) дается во многих книгах; см., например, [18].)

Выразим теперь D_{Ki} через стандартную константу магнитной анизотропии K_1', которая определяется обычно выражением для плотности свободной энергии магнитной анизотропии:

$$F_K = K_1' \sin^2\theta$$

(здесь мы пренебрегаем K_2'). Мы можем определить эффективное анизотропное поле $\boldsymbol{H}_K$ через момент вращения $\boldsymbol{M}_s$, считая его обусловленным эффективным полем анизотропии $\boldsymbol{H}_K$:

$$|\mu_0 \boldsymbol{M}_s \times \boldsymbol{H}_K| = \frac{\partial F_K}{\partial \theta} = 2K_1' \sin\theta \cos\theta. \qquad (10.10.2)$$

На рис. 10.10.1 показан случай, когда поле $\boldsymbol{B}_0$ приложено вдоль направления легкого намагничивания (совпадающего с осью z), а радиочастотное поле $\boldsymbol{B}_1$ — в направлении оси x. Поскольку $B_1 \ll B_0$, то вектор намагниченности $\boldsymbol{M}_s$ остается почти параллельным $\boldsymbol{B}_0$, т. е. $\theta \approx 0$. Поэтому момент, вращающий $\boldsymbol{M}_s$, будут создавать только компоненты $\boldsymbol{H}_K$, перпендикулярные $\boldsymbol{B}_0$. Например, когда поле $\boldsymbol{B}_1$ направлено вдоль оси x, поперечная компонента $\boldsymbol{M}_s$, т. е. компонента M_x, задается в виде

$$M_x = M_s \sin\theta. \qquad (10.10.3)$$

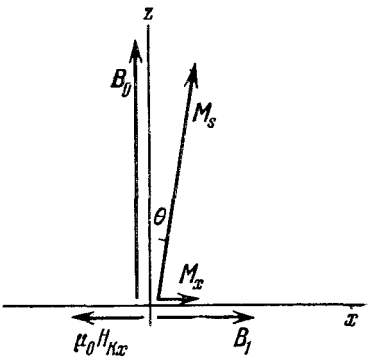


Рис. 10.10.1. Ориентация приложенного магнитного поля и результирующие векторы намагниченности.

Из уравнения (10.10.2) видно, что поскольку $\theta \approx 0$, то

$$-\mu_0 M_s H_{Kx} \approx 2K_1' \sin\theta, \qquad (10.10.4)$$

где H_{Kx} связано с M_x и размагничивающим фактором D_{Kx} обычным соотношением

$$H_{Kx} = -D_{Kx} M_x. \qquad (10.10.5)$$

Из (10.10.3)—(10.10.5) находим, что

$$D_{Kx} = \frac{2K_1'}{\mu_0 M_s^2}.$$

Точно так же можно показать, что

$$D_{Ky} = \frac{2K_1'}{\mu_0 M_s^2}.$$

Однако $D_{Kz} = 0$, поскольку H_{Kz} не создает момента, вращающего M_s, и, следовательно, D_{Kz} должен быть равен нулю.

Обращаясь теперь к выражению (10.10.1), можно видеть, что для эллипсоида вращения ($D_y = D_x \neq D_z$)

$$\omega_r = \gamma\,[B_0 + \mu_0\,(D_x - D_z + D_{Kx})].$$

Влияние формы и влияние магнитной кристаллической анизотропии на частоту ω_r неразличимы, поэтому, если нам нужно получить достоверные значения D_{Kx}, мы должны убедиться в выполнении условия $|D_x - D_z| \ll D_{Kx}$.

По условию задачи $|D_x - D_z| < 0{,}1 D_{Kx}$. Для кобальта $K_1' = 4{,}1 \cdot 10^5$ *дж·м*$^{-3}$; $M_s = 1{,}4 \cdot 10^6$ *а·м*$^{-1}$, следовательно, $D_{Kx} \approx 0{,}3$. Поэтому мы можем гарантировать, что $|D_x - D_z| < 0{,}03$.

Вводя коэффициент сферичности m, определяемый как отношение полуосей эллипсоида b/a, и пользуясь таблицей размагни-

чивающих факторов [18], докажем, что это условие эквивалентно условию

$$|1-m|<0{,}01.$$

Чтобы с требуемой точностью измерить K_1', мы должны быть уверены, что отклонение от сферичности для используемого в опыте «сферического» образца составляет не более 1%. Заметим, что кобальт имеет высокую энергию магнитокристаллической анизотропии. Если бы эксперимент проводился с железом или никелем, геометрическое совершенство должно было бы быть еще более высоким [82].

10.11. Когда внешнее магнитное поле приложено перпендикулярно к плоскости пленки, условием резонанса служит соотношение

$$B_\perp=\frac{\omega}{\gamma}+\mu_0 M_s-\frac{2Ak^2}{M_s}, \qquad (10.11.1)$$

где ω — фиксированная частота микроволнового поля, A — обменная константа, определяемая выражением

$$A=2J_e S^2/a, \qquad (10.11.2)$$

k — волновое число спиновой волны

$$k=p\pi/L \qquad (10.11.3)$$

(здесь p — порядок моды, L — толщина пленки).

График зависимости $B_\perp$ от p^2 дает возможность рассчитать M_s^2 и A, а следовательно, и J_e. Такой график можно построить, имея спектральную кривую типа приведенной на рис. 10.11.1.

Если имеет место полное закрепление спинов, то на поверхности пленки появляются нечетные моды, если же закрепление неполное, то становится возможным появление четных мод малой интенсивности. Так, пики, которые видны на графике рис. 10.11.1, соответствуют модам $p=1$, 2, 3, 4, 5, 7 (справа налево). Зависимость $B_\perp$ от p^2 можно описать уравнением

$$B_\perp=1{,}78-0{,}0112p^2 \text{ тл}. \qquad (10.11.4)$$

Сравнивая выражение (10.11.4) с (10.11.1), (10.11.2) и (10.11.3), видим, что $M_s=7{,}63\cdot10^5$ *а·м*$^{-1}$ (= 760 *э*), $A=9{,}4\cdot10^{-12}$ *дж·м*$^{-1}$, т. е.

$$J_e=6{,}6\cdot10^{-21} \text{ дж} \qquad (=6{,}6\cdot10^{-14} \text{ эрг}).$$

Очевидно, полученное значение J_e имеет ожидаемый порядок величины [18, 83].

10.12. Для сдвига энергетического уровня с данным m_I по сравнению с положением этого уровня при нулевом поле сверхтонкого расщепления имеем соотношение

$$\Delta\mathscr{E}=-m_I g\mu_n B_n, \qquad (10.12.1)$$

где B_n — поле сверхтонкого расщепления на ядре. Правило отбора: $\Delta m = 0, \pm 1$; разрешенные переходы показаны на рис. 10.12.1, *б*.

Используя выражение (10.12.1), найдем

$$\Delta\mathscr{E}_{bd} = \Delta\mathscr{E}_{ce} = \delta_0, \tag{10.12.2}$$

$$\Delta\mathscr{E}_{af} = 3\delta_1 + \delta_0, \tag{10.12.3}$$

где $\Delta\mathscr{E}_{bd}$ — энергетическая разность между пиками b и d, а δ_0 и δ_1 показаны на рис. 10.12.1, *б*. Далее

$$\delta_0 = g_0\mu_n B_n, \tag{10.12.4}$$

$$\delta_1 = g_1\mu_n B_n, \tag{10.12.5}$$

индексы у g означают основное и возбужденное состояния. Соотношение между сдвигом уровня $\Delta\mathscr{E}$ и относительной скоростью v источника и поглотителя задается формулой

$$\Delta\mathscr{E} = \frac{v}{c}\Delta,$$

описывающей классический эффект Доплера. Для $\Delta = 14{,}4$ *кэв* получим

$$\Delta\mathscr{E} = 7{,}67v \cdot 10^{-27} \text{ дж}$$

(скорость v выражена в *мм · сек*$^{-1}$). По спектру замеряем $\Delta\mathscr{E}_{bd} = \Delta\mathscr{E}_{ce} = 4{,}0$ *мм · сек*$^{-1}$, что соответствует $3{,}07 \cdot 10^{-26}$ *дж*.

а) Используя выражения (10.12.2), (10.12.4) и значение, данное для g_0, получим $B_n = -34$ *тл*. Знак минус появляется вследствие уменьшения сдвига при наложении внешнего поля.

б) Используя выражения (10.12.3) и (10.12.5) и рассчитанное выше значение B_n, получаем, что $g_1 = -0{,}10$. Знак минус здесь стоит не потому, что он определен по спектру; для определения знака необходимо еще измерение с поляризованным источником и поглотителем. Однако энергетические уровни, приведенные на рис. 10.12.1, *б*, строились с учетом предположения, что g_1 имеет отрицательный знак.

в) Нижний предел времени жизни возбужденного состояния τ может быть определен по изменению ширины спектральной линии $\delta\mathscr{E}$. Имеем

$$\tau \geqslant \hbar/\delta\mathscr{E}.$$

Мы получили величину $\delta\mathscr{E}$ для $v \approx 0{,}5$ *мм · сек*$^{-1}$, т. е. $\Delta\mathscr{E} \approx 4 \cdot 10^{-27}$ *дж*. Это сразу дает $\tau \geqslant 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ *сек*. Фактически $\tau = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$ *сек*. Это означает, что вклад в величину времени жизни могут давать и другие механизмы уширения.

11. Электронная теория металлов

11.1. Рассмотрим число n всех электронов на единицу объема металла

$$n = \int_0^\infty N(\mathscr{E})\, d\mathscr{E},$$

где $N(\mathscr{E})$ — так называемая функция плотности состояний и, таким образом, $N(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}$ — число электронов, приходящееся на интервал энергий от $\mathscr{E}$ до $\mathscr{E} + d\mathscr{E}$.

При абсолютном нуле все уровни энергии до $\mathscr{E}_F$ включительно заняты двумя электронами каждый, а все уровни выше $\mathscr{E}_F$ свободны. Для функции плотности имеем

$$N(\mathscr{E}) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{\mathscr{E}}.$$

Следовательно,

$$n = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\mathscr{E}_F(0)}\sqrt{\mathscr{E}}\, d\mathscr{E}, \qquad \mathscr{E}_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3}.$$

Вычисленные $\mathscr{E}_F^{\text{вычисл}}$ и экспериментальные $\mathscr{E}_F^{\text{эксп}}$ значения энергии Ферми приведены в табл. 11.1.2. Экспериментальные значения получены из опытов с мягкими рентгеновскими лучами.

Таблица 11.1.2

Металл	Li	Na	K	Rb	Cs
$\mathscr{E}_F^{\text{вычисл}}(0)$, *эв*	5,22	3,15	2,05	1,78	1,59
$\mathscr{E}_F^{\text{эксп}}(0)$, *эв*	4,72	3,12	2,14	1,82	1,59

11.2. Для свободных электронов момент $\boldsymbol{p}$ и волновой вектор $\boldsymbol{k}$ связаны выражением

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}.$$

Приложенная сила $\boldsymbol{F}$ изменяет $\boldsymbol{k}$ следующим образом:

$$\boldsymbol{F} = \frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = \hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}.$$

Под действием силы возрастают параллельные $\boldsymbol{F}$ компоненты векторов $\boldsymbol{k}$ всех электронов, однако равновесное состояние достигается электронами из-за возвращения их к своим первоначальным состояниям. Если τ — время релаксации для этих столкновений, то в равновесном состоянии приращение $\delta\boldsymbol{k}$ волнового вектора $\boldsymbol{k}$ есть просто $\delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{F}\tau/\hbar$.

Если электрическое поле $\boldsymbol{E}$ действует с силой $\boldsymbol{F}$, то плотность индуцированного тока $\boldsymbol{j}=ne\delta\boldsymbol{v}$, где $\delta\boldsymbol{v}$ — соответствующее изменение скорости, и, следовательно,

$$\boldsymbol{j}=\frac{ne^2\tau}{m}\boldsymbol{E}.$$

Искомая электропроводность равна

$$\sigma=ne^2\tau/m.$$

Если принять, что в том же электронном газе имеется градиент температур ∇T, то частицы со скоростью $\boldsymbol{v}$ проходят без столкновений расстояние $v\tau$ и соответствующий тепловой поток равен $\boldsymbol{u}={}^1/_3nc\tau v^2\nabla T$, где c — теплосодержание на одну частицу. Теплопроводность $\varkappa$, таким образом, равна

$$\varkappa={}^1/_3Cv^2\tau$$

(C — удельная теплоемкость). Значение удельной теплоемкости можно получить из интеграла полной энергии U на единицу объема

$$U=\int_0^\infty \mathscr{E}N(\mathscr{E})f(\mathscr{E})\,d\mathscr{E},$$

где $N(\mathscr{E})$ — функция плотности состояний, а $f(\mathscr{E})$ — функция Ферми — Дирака. Интегрирование по частям и разложение в ряд Тейлора по $\mathscr{E}_F$ дают

$$U=U'+\frac{\pi^2}{6}(kT)^2N[\mathscr{E}_F(0)],$$

так что

$$C=\pi^2knT/2T_F.$$

Зная, что $kT_F={}^1/_2mv^2$, получаем

$$\varkappa=\frac{\pi^2}{3}\frac{nk^2T}{m}\tau.$$

Таким образом,

$$\frac{\varkappa}{\sigma}=\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2}{e^2}T,$$

$$L=\frac{\pi^2}{3}\frac{k^2}{e^2}=2{,}45\cdot10^{-8}\ \textit{вт}\cdot\textit{ом}\cdot\textit{град}^{-2}.$$

При комнатной температуре экспериментальные значения L очень хорошо совпадают с полученным значением L, однако при более низких температурах (ниже температуры Дебая) времена релаксации для столкновений, дающих вклад в электропроводность и теплопроводность, становятся различными. При температурах около 0 °К эти времена снова становятся сравнимыми, чем и объясняется минимум, который наблюдается для натрия.

11.3. 1) 5,51 *эв* (0,405 Ry, 0,202 ат. ед.), 63 800 °К; 2) $1{,}20\times10^8$ *см*$^{-1}$; 3) $1{,}39\cdot10^8$ *см·сек*$^{-1}$; 4) $4{,}52\cdot10^{16}$ *см*$^{-2}$; 5) $1{,}4\cdot10^{10}$ *гц*; 6) $5{,}2\cdot10^{-12}$ *см* при 295 °К, $2\cdot10^{-9}$ *см* при 20 °К; 7) $1{,}6\cdot10^{-3}$ *см*; 8) $4{,}09\cdot10^{-8}$ *см*; 9) $1{,}33\cdot10^8$ *см*$^{-1}$, $1{,}54\cdot10^8$ *см*$^{-1}$; 10) $1{,}45\cdot10^{25}$ *см*$^{-3}$.

11.4. Согласно функции распределения Ферми — Дирака число электронов dn с энергией в интервале от $\mathscr{E}$ до $\mathscr{E}+d\mathscr{E}$ равно

$$dn=\frac{c\sqrt{\mathscr{E}}\,d\mathscr{E}}{1+\exp\left[(\mathscr{E}-\mathscr{E}_F)/kT\right]},$$

где $c=\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}$. Следовательно, средняя энергия свободных электронов

$$\bar{\mathscr{E}}=\frac{c\int\limits_0^\infty\frac{\mathscr{E}\sqrt{\mathscr{E}}\,d\mathscr{E}}{1+\exp\left[(\mathscr{E}-\mathscr{E}_F)/kT\right]}}{c\int\limits_0^\infty\frac{\sqrt{\mathscr{E}}\,d\mathscr{E}}{1+\exp\left[(\mathscr{E}-\mathscr{E}_F)/kT\right]}}.$$

При $T=0$ она равна

$$\bar{\mathscr{E}}=\frac{3}{5}\mathscr{E}_F(0).$$

Если воспользоваться выражением для $\bar{\mathscr{E}}$ при конечной температуре T:

$$\bar{\mathscr{E}}=\frac{3}{5}\mathscr{E}_F(0)\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mathscr{E}_F(0)}\right)^2\right],$$

то полная энергия единицы объема

$$U=n\bar{\mathscr{E}},$$

где n — число электронов в единице объема. Таким образом,

$$U=\frac{3}{5}n\mathscr{E}_F(0)\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mathscr{E}_F(0)}\right)^2\right],$$

$$(C_v)_{FD}=\frac{\partial U}{\partial T}=\frac{\pi^2}{2}nk\frac{kT}{\mathscr{E}_F(0)}.$$

Для одного моля газа $nk=R$,

$$(C_v)_{FD}=\frac{\pi^2}{2}R\frac{kT}{\mathscr{E}_F(0)}.$$

Классический результат $(C_v)_{\text{кл}}={}^3/_2R$, так что

$$\frac{(C_v)_{FD}}{(C_v)_{\text{кл}}}=\frac{\pi^2}{3}\frac{kT}{\mathscr{E}_F(0)}.$$

При $T=300\,^\circ\text{K}$ и $\mathscr{E}_F=7$ *эв*

$$\frac{(C_v)_{FD}}{(C_v)_{\text{кл}}}\approx 1{,}2\cdot 10^{-2}.$$

11.5. Электрон, движущийся к поверхности, должен преодолеть потенциальный барьер высотой

$$\mathscr{E}'=\mathscr{E}_F+\varphi,$$

причем $\mathscr{E}'$ отсчитывается от нижнего края зоны. Если поверхность перпендикулярна к оси x, то условие выхода электрона

$$\frac{p_x^2}{2m} > \mathscr{E}_F + \varphi.$$

Полное число электронов с x-компонентой импульса в пределах от p_x до $p_x + dp_x$, проходящих через единичную площадку поверхности за единицу времени, равно

$$\frac{2}{h^3} \frac{1}{1+\exp\left[(\mathscr{E}-\mathscr{E}_F)/kT\right]} v_x\, dp_x\, dp_y\, dp_z = \\ = \frac{2}{h^3} \frac{1}{1+\exp\left[(\mathscr{E}-\mathscr{E}_F)/kT\right]} d\mathscr{E}\, dp_y\, dp_z.$$

Искомый ток равен

$$i = \frac{2e}{h^3} \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{\mathscr{E}'}^{+\infty} \frac{1}{1+\exp\left[(\mathscr{E}-\mathscr{E}_F)/kT\right]} d\mathscr{E}\, dp_y\, dp_z = \\ = \frac{2ekT}{h^3} \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \ln\left(1+\exp\frac{\varphi+(p_y^2+p_z^2)/2m}{kT}\right) dp_y\, dp_z.$$

Обычно потенциал φ порядка нескольких электрон-вольт, а величина kT составляет малые доли электрон-вольта. Разлагая логарифм в ряд и сохраняя только первый член, получаем формулу Ричардсона — Дешмана:

$$i = \frac{2ekT}{h^3} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{p_y^2+p_z^2}{2m}\right) dp_y\, dp_z = \\ = 4\pi m \frac{(kT)^2}{h^3} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) = AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right).$$

Практически некая доля r электронов отражается от поверхности, поэтому

$$i = (1-r)\, AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right),$$

где $A = 4\pi mek^2/h^3 = 120\ a \cdot см^{-2} \cdot град^{-2}$. При $T = 2\,273\,°K$ имеем

$$i = 0{,}13\ a.$$

11.6. Пусть поверхность металла перпендикулярна к оси z. Электрическое поле волны на поверхности имеет вид $E_{x0} \exp(i\omega t)$ и уравнения Максвелла дают

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = \frac{4\pi i\omega}{c^2} j_x.$$

Если выполняется закон Ома (т. е. $j_x = \sigma E_x$), то

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = -\frac{4\pi i\omega}{c^2}\sigma E_x \quad \text{и} \quad E_x = E_{x0}\exp(-\lambda x),$$

где

$$\lambda = (1+i)\frac{\sqrt{2\pi\omega\sigma}}{c}.$$

Декремент затухания равен $\sqrt{2\pi\omega\sigma}/c$ и глубина скин-слоя $\delta = c/\sqrt{2\pi\omega\sigma}$.

Для образца чистого металла с проводимостью в 1 ед. СГСМ при 4 °К в высокочастотном поле $3\cdot 10^{10}$ *гц* величина δ порядка 10^{-6} *см*. Типичная средняя длина свободного пробега между столкновениями примерно равна этой величине. Значит, электрическое поле заметно изменяется на расстоянии, которое электрон проходит между столкновениями, и, следовательно, пользоваться законом Ома, как это сделано выше, уже нельзя — необходима более точная трактовка.

11.7. Сила Лоренца, действующая на электрон, равна $(e/c)\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}$. Так как скорость $\boldsymbol{v}$ нормальна к энергетической поверхности в $\boldsymbol{k}$-пространстве, то сила будет тангенциальной, так что энергия останется неизменной. Величина $\hbar\boldsymbol{k}$ меняется так, что вектор $\boldsymbol{k}$ описывает в $\boldsymbol{k}$-пространстве орбиту, определяемую пересечением поверхности постоянной энергии с плоскостью, перпендикулярной к $\boldsymbol{H}$. Если взять две орбиты, соответствующие энергиям $\mathscr{E}$ и $\mathscr{E}+d\mathscr{E}$, то расстояние между ними в любой точке будет равно $d\mathscr{E}/|\operatorname{grad}_{\boldsymbol{k}}\mathscr{E}|$, или $d\mathscr{E}/\hbar v$. Если dl — приращение длины орбиты, то площадь кольца, ограниченного этими орбитами, равна

$$\frac{d\mathscr{E}}{\hbar}\oint\frac{dl}{v} = dA.$$

Значит,

$$\frac{dA}{d\mathscr{E}} = \frac{1}{\hbar}\oint\frac{dl}{v},$$

где интеграл берется по орбите.

Сила, действующая на электрон, по величине равна $(e/c)vH$, а время, за которое электрон проходит элемент dl, равно $c\hbar\, dl/evH$. Поэтому период движения по орбите равен

$$\frac{c\hbar}{eH}\oint\frac{dl}{v}, \quad \text{или} \quad \frac{c\hbar^2}{eH}\frac{dA}{d\mathscr{E}},$$

а циклотронная частота

$$\omega_c = \frac{2\pi eH}{c\hbar^2}\left(\frac{dA}{d\mathscr{E}}\right)^{-1};$$

для свободных электронов $\omega_c = eH/mc$. Поэтому эффективную циклотронную массу для данной орбиты можно определить отсюда как

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{dA}{d\mathscr{E}}.$$

11.8. Средняя энергия, приходящаяся на один электрон, выражается через энергию Ферми следующим образом (см. задачу 11.4):

$$\bar{\mathscr{E}} = \frac{3}{5}\mathscr{E}_F(0) = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2)^{2/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3},$$

где N — полное число электронов в объеме V.

Полная энергия равна

$$N\bar{\mathscr{E}} = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2)^{2/3}\frac{N^{5/3}}{V^{2/3}},$$

отсюда давление

$$P = -\frac{\partial\left(N\bar{\mathscr{E}}\right)}{\partial V} = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}.$$

Для электронного газа с плотностью, соответствующей меди, оно равно $3{,}8\cdot 10^{11}$ *дин·см*$^{-2}$, или около $4\cdot 10^5$ *атм*.

11.9. Пусть однородный электронный газ плотности ρ претерпевает сферически симметричное смещение $\zeta(r)$ на поверхности сферы радиуса r. Если смещение является медленно меняющейся функцией r, то сферу покидают приблизительно $4\pi\rho r^2\zeta(r)$ электронов. Поэтому на сфере остается избыточный положительный заряд $4\pi e\rho r^2\zeta(r)$ и электрон на поверхности подвергается действию возвращающей силы $4\pi e^2\rho\zeta(r)$.

Запишем уравнение движения:

$$m\frac{d^2\zeta}{dt^2} + 4\pi e^2\rho\zeta = 0.$$

Это уравнение простого гармонического колебания. Оно описывает продольные колебания плотности (плазменные колебания) в электронном газе. Циклическая частота этих колебаний равна

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2\rho}{m}}.$$

Для такого металла, как медь ($\rho = 0{,}85\cdot 10^{23}$ *см*$^{-3}$), значение ω_p равно $1{,}6\cdot 10^{16}$ *рад·сек*$^{-1} = 2{,}5\cdot 10^{15}$ *гц*.

По аналогии с квантовомеханической задачей о простом гармоническом осцилляторе из квантовомеханического рассмотрения плазменных колебаний следует, что энергия колебаний квантуется согласно условию

$$\mathscr{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_p,$$

где $\mathscr{E}_n$ — значение энергии для n-й моды колебаний.

11.10. Равновесное значение r_0 найдется из уравнения

$$\frac{\partial\bar{\mathscr{E}}}{\partial r} = \frac{9}{10}\frac{e^2}{r^2} - \frac{3}{5mr^3}\left(\frac{9}{4\pi}\right)^{2/3}\hbar^2 = 0.$$

Отсюда

$$r_0 = \frac{2\hbar^2}{3me^2}\left(\frac{9}{4\pi}\right)^{2/3} = 1{,}30\ \text{Å}.$$

Для щелочных металлов экспериментальные значения r_0 составляют около 2 Å.

Модуль всестороннего сжатия

$$B = -V\frac{\partial P}{\partial V} = V\frac{\partial^2 (N\overline{\mathscr{E}})}{\partial V^2} = V\left(\frac{\partial r}{\partial V}\right)^2 \frac{\partial^2 \overline{\mathscr{E}}}{\partial r^2} = \left(\frac{1}{12\pi r}\frac{\partial^2 \overline{\mathscr{E}}}{\partial r^2}\right)_{r=r_0}.$$

Скорость звука определяется равенством

$$v_s^2 = \frac{B}{\rho} = \frac{m}{15M}\left(\frac{1}{r_0 m}\right)^2 \left(\frac{9}{4\pi}\right)^{2/3},$$

где плотность $\rho = 3M/4\pi r_0^3$, а M — масса атома.

Наконец, используя выражение для скорости Ферми,

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{1}{m r_0}\left(\frac{9}{4\pi}\right)^{2/3},$$

получаем

$$v_s^2 = \frac{m}{15M} v_F^2.$$

Вычисленная величина скорости звука в Li (пользуемся значением $\mathscr{E}_F$, найденным в задаче 11.1) равна $3 \cdot 10^5$ *см·сек*$^{-1}$. Экспериментальное значение этой скорости равно $4{,}8 \cdot 10^5$ *см·сек*$^{-1}$.

11.11. Система свободных электронов описывается набором волновых функций Ψ_k, которые являются плоскими волнами. В системе действует потенциал $V(\boldsymbol{r}, t)$ самосогласованного поля. Этот потенциал учитывает приложенное извне поле и создаваемую электронами экранировку. При этом можно считать, что гамильтониан этой системы имеет тот же вид, что и для независимых частиц:

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + V(\boldsymbol{r}, t),$$

где $\mathscr{H}_0 = p^2/2m$, $\mathscr{H}_0 \Psi_k = \mathscr{E}_k \Psi_k$.

Определим оператор «матрицы плотности» ρ следующим соотношением:

$$\rho_0 \Psi_k = f_0(\mathscr{E}_k)\Psi_k,$$

где $f_0(\mathscr{E}_k)$ — функция распределения Ферми. Обобщение этого оператора на возмущенные состояния дает оператор ρ, который удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$i\hbar\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right) = [\mathscr{H}, \rho].$$

Допустим, что ρ отличается от ρ_0 лишь малым возмущением ρ_1:

$$\rho = \rho_0 + \rho_1.$$

Подставляя ρ в уравнение Лиувилля и пренебрегая членами, содержащими произведения вида $V\rho_1$, получаем линеаризованное уравнение

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle \Psi_k | \rho_1 | \Psi_{k+q}\rangle = \langle \Psi_k | [\mathscr{H}_0, \rho_1] | \Psi_{k+q}\rangle + \langle \Psi_k | [V, \rho_0] | \Psi_{k+q}\rangle =$$
$$= (\mathscr{E}_k - \mathscr{E}_{k+q})\langle \Psi_k | \rho_1 | \Psi_{k+q}\rangle + [f_0(\mathscr{E}_{k+q}) - f_0(\mathscr{E}_k)]\, V(\boldsymbol{q}, t),$$

где $V(\boldsymbol{q}, t)$ — коэффициент Фурье функции $V(\boldsymbol{r}, t)$ для волнового вектора $\boldsymbol{q}$:

$$\langle \Psi_k | V | \Psi_{k+q} \rangle = V(\boldsymbol{q}, t).$$

Чтобы найти диэлектрическую проницаемость, рассмотрим теперь V_s, т. е. ту часть V, которую создает индуцированный заряд с плотностью n (n — число частиц в единице объема). Величины V_s и n самосогласованно связаны уравнением Пуассона

$$\nabla^2 V_s = 4\pi e^2 n.$$

Следовательно,

$$V_s(\boldsymbol{q}, t) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{k'} \langle \Psi_{k'} | \rho_1 | \Psi_{k'+q} \rangle.$$

Уравнение Лиувилля для V_s принимает вид

$$i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t}\right) \langle \Psi_k | \rho_1 | \Psi_{k+q} \rangle = (\mathscr{E}_k - \mathscr{E}_{k+q}) \langle \Psi_k | \rho_1 | \Psi_{k+q} \rangle + \\ + \frac{4\pi e^2}{q^2} [f_0(\mathscr{E}_{k+q}) - f_0(\mathscr{E}_k)] \sum_{k'} \langle \Psi_{k'} | \rho_1 | \Psi_{k'+q} \rangle.$$

Зависимость от времени для V_s должна быть той же самой, что и для приложенного потенциала, а именно — периодической, вида $e^{i\omega t}$.

Поляризация $\boldsymbol{P}$ системы связана с n соотношением $\nabla \cdot \boldsymbol{P} = en$, а с электрическим полем — диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega, \boldsymbol{q})$ по соотношению

$$4\pi \boldsymbol{P}(\boldsymbol{q}, t) = [\varepsilon(\omega, \boldsymbol{q}) - 1] \boldsymbol{E}(\boldsymbol{q}, t).$$

Учтем, что

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q}, t) = \frac{i}{e} \boldsymbol{q} V(\boldsymbol{q}, t).$$

Исключая $\boldsymbol{E}$ из приведенных выше уравнений, получаем для диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(\omega, \boldsymbol{q}) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_k \frac{f_0(\mathscr{E}_{k+q}) - f_0(\mathscr{E}_k)}{\mathscr{E}_{k+q} - \mathscr{E}_k - \hbar\omega}.$$

11.12. При малых $\boldsymbol{q}$ для разности энергий приближенно выполняется равенство

$$\mathscr{E}_{k+q} - \mathscr{E}_k \approx \boldsymbol{q} \cdot \nabla_k \mathscr{E}_k$$

и

$$f_0(\mathscr{E}_{k+q}) - f_0(\mathscr{E}_k) \approx \boldsymbol{q} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}_k} \nabla_k \mathscr{E}_k.$$

Записывая суммирование по $\boldsymbol{k}$ как интеграл, имеем

$$\varepsilon(\boldsymbol{q}, 0) \approx 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int \frac{\boldsymbol{q} \cdot \nabla_k \mathscr{E}_k}{\boldsymbol{q} \cdot \nabla_k \mathscr{E}_k} \frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}_k} d\boldsymbol{k} \approx 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int \frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}_k} N(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} \approx \\ \approx 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} N(\mathscr{E}_F),$$

(здесь $N(\mathscr{E}_F)$ — плотность состояний на поверхности Ферми), так как $\partial f_0/\partial \mathscr{E}_k$ ведет себя, как дельта-функция при $\mathscr{E}=\mathscr{E}_k$. Таким образом, $\varepsilon \to \infty$ при $\boldsymbol{q} \to 0$.

Экранированный потенциал примеси получаем делением потенциала неэкранированного точечного заряда на $\varepsilon(\boldsymbol{q}, 0)$:

$$V_{\text{экр}}(\boldsymbol{q}, 0) = \frac{V_{\text{неэкр}}(\boldsymbol{q}, 0)}{\varepsilon(\boldsymbol{q}, 0)} = \frac{4\pi Z e^2}{q^2+\lambda^2}.$$

Переход с помощью преобразования Фурье к обычному $\boldsymbol{r}$-пространству дает

$$V_{\text{экр}}(\boldsymbol{r}) = \frac{Ze^2}{r} \exp(-\lambda r).$$

Поскольку с самого начала мы пользовались ограничивающим приближением $\boldsymbol{q} \to 0$, то этот результат неверен вблизи от точечного заряда, где становятся существенными высшие члены в разложении по $\boldsymbol{q}$.

Для Ag радиус экранирования $\lambda = 3 \cdot 10^{-8}$ *см*.

11.13. Из задачи 11.2 следует, что смещение $\delta\boldsymbol{k}$ от равновесного положения ферми-сферы определяется уравнением

$$\hbar\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\delta\boldsymbol{k} = \boldsymbol{F},$$

где $\boldsymbol{F}$ — приложенная сила, а τ — время релаксации для столкновений частиц. В данной задаче силой является сила Лоренца, обусловленная действием электрического $\boldsymbol{E}$ и магнитного $\boldsymbol{H}$ полей:

$$m\left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau}\right)\delta\boldsymbol{v} = -e\left(\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}\right).$$

Полагая

$$\boldsymbol{E} = (E_x, E_y, 0), \qquad \boldsymbol{H} = (0, 0, H_z),$$

имеем

$$\delta v_x = -\frac{e\tau/m}{1+(\omega_c\tau)^2}(E_x - \omega_c\tau E_y),$$

$$\delta v_y = -\frac{e\tau/m}{1+(\omega_c\tau)^2}(E_y + \omega_c\tau E_x),$$

где $\omega_c = eH/mc$.

Вектор плотности тока $\boldsymbol{j}$ связан с электрическим полем $\boldsymbol{E}$ формулой

$$j_i = \sigma_{ik}E_k,$$

и поскольку $j_x = ne\delta V_x$, то

$$\sigma_{ik} = \begin{pmatrix} \gamma\sigma & -\omega_c\tau\gamma\sigma & 0 \\ \omega_c\tau\gamma\sigma & \gamma\sigma & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix},$$

где $\sigma = \dfrac{ne^2\tau}{m}$, $\gamma = \dfrac{1}{1+(\omega_c\tau)^2}$.

Тензор сопротивления, определяемый выражением

$$E_i = \rho_{ik} j_k,$$

является обратным тензору σ_{ij}:

$$\rho_{ik} = \begin{pmatrix} \rho & \omega_c\tau\rho & 0 \\ -\omega_c\tau\rho & \rho & 0 \\ 0 & 0 & \rho \end{pmatrix};$$

здесь $\rho = 1/\sigma$. Таким образом, диагональные элементы не зависят от магнитного поля.

11.14. а) Член, описывающий рассеяние в уравнении Больцмана, обычно записывается в виде

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столкн}} = -\frac{f - f_0}{\tau}.$$

Время релаксации как универсальная величина существует только в том случае, если оно не зависит от энергии и направления. Обычно понятие времени релаксации определяют эмпирически применительно к измеряемому свойству. Определенные таким образом времена релаксации для электронной теплопроводности и для электропроводности равны тогда и только тогда, когда имеет место упругое рассеяние или рассеяние преимущественно на большие углы.

б) 1) Две эти группы независимы, следовательно,

$$\frac{1}{\rho_0} = \sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = B_1\tau_1 + B_2\tau_2; \quad B = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar}\bar{v}_F A,$$

где $\bar{v}_F$ — средняя скорость Ферми, а A — площадь поверхности Ферми.

2) Предположим, что в пределах каждой группы, при наличии также и фононного рассеяния, вероятности столкновений аддитивны. Тогда

$$\sigma^* = \sigma_1^* + \sigma_2^* = \frac{B_1}{\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_1}} + \frac{B_2}{\frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_2}},$$

где звездочкой обозначено общее значение σ. Считаем, что τ_1, $\tau_2 \gg \tau_0$. Тогда

$$\sigma^* = B_1\tau_0\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_1}\right) + B_2\tau_0\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau_2}\right).$$

3) Как и выше, для удельного сопротивления сплава

$$\rho_1(\tau) = \frac{1}{\sigma^*},$$

для удельного сопротивления чистого металла

$$\rho_2(\tau) = \frac{1}{(B_1 + B_2)\tau_0}, \qquad \rho_0 = \frac{1}{B_1\tau_1 + B_2\tau_2}.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta}{\rho_0} = \frac{B_1 B_2}{(B_1 + B_2)^2}\left(\frac{\tau_1}{\tau_2} + \frac{\tau_2}{\tau_1} - 2\right). \qquad (11.14.1)$$

(Заметим, что Δ/ρ_0 не зависит от концентрации и температуры, так что Δ возрастает линейно с концентрацией и не зависит от температуры.)

4) B_1, B_2, ρ_0 положительны и $\frac{\tau_1}{\tau_2}+\frac{\tau_2}{\tau_1}\geqslant 2$, значит, $\Delta\geqslant 0$;

$$\frac{\tau_1}{\tau_2}+\frac{\tau_2}{\tau_1}-2=\begin{cases} 3\frac{1}{5} & \text{для сплава из металлов одинаковой валентности} \\ \frac{1}{2} & \text{для гетеровалентного сплава} \end{cases}$$

Таким образом, Δ больше в первом случае.

$$\frac{\Delta}{\rho_0}=\frac{1}{5}=\frac{B_1B_2}{(B_1+B_2)^2}\cdot 3.$$

Поэтому

$$\frac{B_1B_2}{(B_1+B_2)^2}=\frac{1}{15}.$$

Пусть $B_2\gg B_1$, так что

$$\frac{B_1B_2}{(B_1+B_2)^2}\approx\frac{B_1}{B_2}.$$

Тогда

$$\frac{B_1}{B_2}=\frac{1}{15} \quad \text{и} \quad \frac{B_1\tau_0}{B_2\tau_0}=\frac{1}{15}.$$

Значит, шейками, если они в меньшинстве, создается 1/15 часть тока.

11.15. Зоны Бриллюэна для этих структур ограничены следующими плоскостями:

ГЦК (111), (200);

ОЦК (110);

γ-латунь (330), (411).

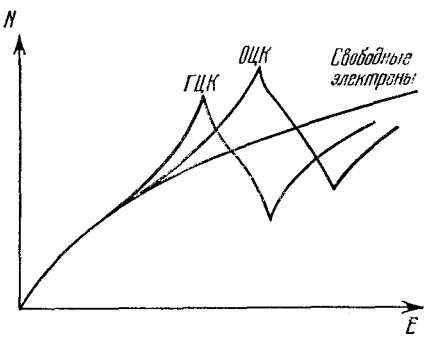


Рис. 11.15.1. Схематический график функции плотности состояний для ГЦК и ОЦК кристаллов.

Число атомов в элементарной ячейке объема $V=a^3$ (где a — длина ребра куба в каждом случае) соответственно равно 4; 2 и 52. Вписанные сферы имеют радиусы $a/\sqrt{3}$, $a/\sqrt{2}$ и $a/\sqrt{18}$ и содержат соответственно 1,36; 1,48 и 1,54 электронов на атом.

Вид функции плотности для электронов в ГЦК решетке показан на рис. 11.15.1. Зонная структура приводит к наличию пика на кривой плотности состояний. Пик есть и в случае ОЦК решетки, но при несколько большей энергии. Функция плотности состояний в неупорядоченной структуре будет ближе к кривой с надписью «свободные электроны» на том же рисунке.

Для того чтобы был возможен фазовый переход, кривизна суммы разностей энергий отдельных частиц должна превышать кривизну для члена смешения в энтропии. Особенности поведения функции плотности состояний, естественно, зависят от зонной структуры, но для сплавов, в которых при заданных отношениях числа электронов к числу атомов имеют место фазовые переходы, член, характеризующий смешение, равен долям электрон-вольта на атом, между тем как вклад изменений энергии отдельных частиц составляет несколько электрон-вольт на атом.

11.16. Настоящая задача по существу есть упражнение на простой пересчет средней длины свободного пробега в пленке с учетом того, что часть электронов беспорядочно рассеивается на поверхности, не пройдя еще среднюю длину λ_0.

Пусть частица начинает двигаться, испытав последнее столкновение на оси x, на расстоянии x от поверхности. Пусть новое направление ее движения составляет угол θ с осью x. Ее средняя длина свободного пробега λ будет теперь функцией угла θ, так как $\lambda = \lambda_0$ только при $\theta_1 < \theta < \theta_2$, причем

$$\cos\theta_1 = \frac{d-x}{\lambda_0}, \quad \cos\theta_2 = -\frac{x}{\lambda_0}.$$

При $0 \leqslant \theta \leqslant \theta_1$

$$\lambda(\theta) = \frac{d-x}{\cos\theta}$$

и при $\theta_2 \leqslant \theta \leqslant \pi$

$$\lambda(\theta) = -\frac{x}{\cos\theta}.$$

Отсюда среднее значение длины свободного пробега

$$\lambda = \frac{1}{2d}\int_0^d dx \int_0^\pi \lambda(\theta)\sin\theta\, d\theta = \frac{3d}{4} + \frac{d}{2}\ln\frac{\lambda_0}{d}.$$

Таким образом,

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{3d}{4\lambda_0} + \frac{d}{2\lambda_0}\ln\frac{\lambda_0}{d}.$$

11.17. Зададим безразмерную угловую переменную φ равенством

$$d\varphi = \frac{\hbar}{m}\left(\frac{dk_x^2 + dk_y^2}{v_x^2 + v_y^2}\right)^{1/2} = \frac{eH}{mc}\,dt.$$

Совокупностью переменных φ, k_z и $\mathscr{E}$ удобно описывать движение вектора $\boldsymbol{k}$ по орбите. Уравнение Больцмана в этих переменных

$$\frac{d\mathscr{E}}{dt}\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}} + \frac{dk_z}{dt}\frac{\partial f}{\partial k_z} + \frac{d\varphi}{dt}\frac{\partial f}{\partial \varphi} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столкн}} = -\frac{f - f_0}{\tau};$$

здесь предполагается возможным ввести время релаксации.

При наличии электрического поля $\boldsymbol{E}$ изменения $\mathscr{E}$, k_z и φ с точностью до линейных по $\boldsymbol{E}$ членов определяются равенствами

$$\frac{d\mathscr{E}}{dt}=e\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E},\qquad \frac{dk_z}{dt}=\frac{e}{\hbar}E_z,$$

$$\frac{d\varphi}{dt}=\frac{eH}{mc}\left(1-\frac{v_xE_y-v_yE_x}{H\left(v_x^2+v_y^2\right)}\right).$$

Решение уравнения Больцмана, тоже с точностью до линейных по $\boldsymbol{E}$ членов, можно записать в виде

$$f=f_0+e\tau\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{S}\frac{\partial f_0}{\partial\mathscr{E}},$$

где f_0 — функция Ферми, а для $\boldsymbol{S}$ из уравнения Больцмана в первом приближении по $\boldsymbol{E}$ получается соотношение

$$\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}-\frac{e\tau}{mc}H\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{S}}{\partial\varphi}=\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{S}.$$

Таким образом,

$$\frac{\partial\boldsymbol{S}}{\partial\varphi}+\frac{mc}{eH\tau}\boldsymbol{S}=\frac{mc}{eH\tau}\boldsymbol{v}.$$

Положим $\gamma=mc/(eH\tau)$ и будем искать решение для сильных магнитных полей, т. е. для малых γ. Плотность тока тогда равна

$$\boldsymbol{j}=\frac{e}{4\pi^3}\int\boldsymbol{v}f\,d\boldsymbol{r}.$$

Элемент объема $d\boldsymbol{r}$ в переменных $d\mathscr{E}$, dk_z и $d\varphi$ имеет вид

$$d\boldsymbol{r}=\frac{m}{\hbar^2}\,d\mathscr{E}\,dk_z\,d\varphi,$$

и искомый тензор проводимости равен

$$\sigma_{ij}(\boldsymbol{H})=\frac{e^2m}{4\pi^3\hbar^2}\int\tau v_iS_j\frac{\partial f_0}{\partial\mathscr{E}}\,d\mathscr{E}\,dk_z\,d\varphi.$$

Предполагая, что для металлов $\partial f_0/\partial\mathscr{E}$ ведет себя, как δ-функция, получаем

$$\sigma_{ij}(\boldsymbol{H})=\frac{e^2m}{4\pi^3\hbar^2}\int\tau v_iS_j\,d\varphi\,dk_z$$

(интеграл берется по поверхности Ферми). Уравнение для $\boldsymbol{S}$ решается с помощью разложения составляющих $\boldsymbol{S}$ в степенные ряды по γ:

$$S_i=\sum_n C_n^i\gamma^n.$$

Чтобы полностью определить каждую составляющую $\boldsymbol{S}$, достаточно одного граничного условия. Интеграл в выражении для σ берется по орбите; и если она замкнута, то S_x и S_y должны быть периодическими по φ функциями. В случае открытой орбиты S_x и S_y должны всюду оставаться конечными. На S_z никаких

ограничений не налагается. Если определить среднее значение некоторой величины $u(\varphi)$ следующим образом:

$$\bar{u} = \begin{cases} \dfrac{1}{\varphi_0} \displaystyle\int_0^{\varphi_0} u(\varphi)\, d\varphi & \text{при замкнутой орбите,} \\ \lim\limits_{\varphi \to \infty} \dfrac{1}{\varphi} \displaystyle\int_0^{\varphi} u(\varphi)\, d\varphi & \text{при открытой орбите,} \end{cases}$$

где φ_0 — период (время обхода) замкнутой орбиты, то степенные ряды приводят к следующим решениям:

1) для замкнутых орбит

$$S_x = \frac{\gamma\hbar}{m}(k_y - \bar{k}_y) + \gamma^2 C_2^x + \ldots,$$

$$S_y = -\frac{\gamma\hbar}{m}(k_x - \bar{k}_x) + \gamma^2 C_2^y + \ldots,$$

$$S_z = C_0^z + \ldots;$$

2) для открытой орбиты в направлении k_y

$$S_x = \bar{v}_x + \gamma C_1^x + \ldots,$$

$$S_y = -\frac{\gamma\hbar}{m}(k_x - \bar{k}_y) + \gamma^2 C_2^y + \ldots,$$

$$S_z = C_0^z + \ldots$$

Например, для замкнутой орбиты

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2\gamma}{4\pi^3 m}\tau \int \frac{\partial k_y}{\partial\varphi}(k_y - \bar{k}_y)\, d\varphi\, dk_z + \frac{e^2\gamma^2}{4\pi^3 m}\tau \int C_2^x \frac{\partial k_y}{\partial\varphi}\, d\varphi\, dk_z + \ldots$$

В первом члене интегрирование по орбите дает нуль, так как k_y — периодическая по φ функция. Однако второй член (пропорциональный γ^2) не исчезает. Аналогичное исследование остальных членов приводит к тензору проводимости вида

$$\sigma = \begin{pmatrix} \gamma^2 a_{xx} & \gamma a_{xy} & \gamma a_{xz} \\ \gamma a_{yx} & \gamma^2 a_{yy} & \gamma a_{yz} \\ \gamma a_{zx} & \gamma a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix},$$

а сопротивление ρ, следовательно, имеет вид

$$\rho = \begin{pmatrix} b_{xx} & \gamma^{-1} b_{xy} & b_{xz} \\ \gamma^{-1} b_{yx} & b_{yy} & b_{yz} \\ b_{zx} & b_{zy} & b_{zz} \end{pmatrix}.$$

Для открытых орбит в направлении k_y интегралы дают

$$\sigma = \begin{pmatrix} a_{xx} & \gamma a_{xy} & a_{xz} \\ \gamma a_{yx} & \gamma^2 a_{yy} & \gamma a_{yz} \\ a_{zx} & \gamma a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix}, \quad \rho = \begin{pmatrix} b_{xx} & \gamma^{-1} b_{xy} & b_{xz} \\ \gamma^{-1} b_{yx} & \gamma^{-2} b_{yy} & \gamma^{-1} b_{yz} \\ b_{zx} & \gamma^{-1} b_{zy} & b_{zz} \end{pmatrix}.$$

Результаты для замкнутых орбит похожи на результаты, полученные для металла со свободными электронами; тензор сопротивления указывает только на наличие эффекта Холла, и в сильных полях сопротивление достигает насыщения. Однако для открытых орбит в направлении k_y величина ρ_{yz} неограниченно возрастает пропорционально H^2.

Комбинации замкнутых и открытых орбит могут дать тензор сопротивлений, у которого как диагональные, так и недиагональные компоненты достигают насыщения.

11.18. Полный псевдопотенциал записывается как сумма слабых псевдопотенциалов с центрами в отдельных ионных узлах

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_j V_a(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_j),$$

так что матричные элементы потенциала взаимодействия между плоскими волнами имеют вид

$$\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q} \mid V(\boldsymbol{r}) \mid \boldsymbol{k} \rangle = S(\boldsymbol{q}) \langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q} \mid V_a(\boldsymbol{r}) \mid \boldsymbol{k} \rangle,$$

где

$$\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q} \mid V_a(\boldsymbol{r}) \mid \boldsymbol{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{r}} V_a(\boldsymbol{r}) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r},$$

а $S(\boldsymbol{q})$ — структурный фактор, зависящий от распределения атомов в жидкости. Этот потенциал мал, и вероятность рассеяния можно вычислить с помощью борновского приближения:

$$P_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\,\boldsymbol{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} \mid V(\boldsymbol{q}) \mid^2 \delta(\mathscr{E}_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \mathscr{E}_{\boldsymbol{k}}),$$

где $V(\boldsymbol{q}) = \langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{q} \mid V(\boldsymbol{r}) \mid \boldsymbol{k} \rangle$. Это выражение состоит из двух частей: зависящей от структуры посредством $S(\boldsymbol{q})$ и зависящей от потенциала $V_a(\boldsymbol{q})$. Из теории переноса известна обычная формула для сопротивления

$$\rho = \frac{m}{ne^2} 2\pi \int_0^\pi I(\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta\, d\theta,$$

где $I(\theta)$ — вероятность рассеяния на угол θ. Подстановка дает искомый результат

$$\rho = \frac{3\pi m}{8\hbar e^2 \mathscr{E}_F} N\Omega_0 \int_0^{2k_F} \mid S(\boldsymbol{q}) \mid^2 \mid V_a(\boldsymbol{q}) \mid^2 \left(\frac{q}{k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{k_F}\right).$$

Величину $N \mid S(\boldsymbol{q}) \mid^2$ можно измерить на опыте с помощью дифракции рентгеновских лучей, а значение $V_a(\boldsymbol{q})$ может быть вычислено для ряда металлов.

Численное интегрирование этих величин дает для жидкого цинка значение ρ, равное $39 \cdot 10^{-6}$ *ом·см*, что хорошо соответствует экспериментально найденной величине $37 \cdot 10^{-6}$ *ом·см*.

11.19. Для того чтобы произошел пробой, электрон должен совершить переход через область запрещенных значений энергии.

В этой области он имеет мнимый волновой вектор и описывается экспоненциально затухающей волновой функцией

$$\psi = \psi_b e^{-ikx} \approx e^{-Kx}$$

(K — действительное). Гамильтониан содержит член, пропорциональный лоренцевой силе $\frac{1}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H}$, где $\boldsymbol{v}$ — скорость электрона, а $\boldsymbol{H}$ — магнитное поле, которое (в первом приближении) и вызывает переход.

Для решения задачи обратимся к аналогии с пробоем Зинера — переходом электрона через барьер под воздействием электрического поля. Используя волновую функцию приведенного выше вида, получим с помощью метода ВКБ (метод Венцеля — Крамера — Бриллюэна) вероятность перехода для электрона

$$P = \exp\left[-\frac{\pi^2}{4}\frac{\mathscr{E}_g^2}{\mathscr{E}_F eFa}\right],$$

где F — действующая на электрон сила, a — постоянная решетки. Таким образом, туннельный эффект имеет место при условии

$$\frac{e\mathscr{E}_F Fa}{\mathscr{E}_g^2} > 1.$$

В случае магнитного поля $F \approx vH/c$, и, считая энергетические поверхности сферами, имеем $v = \hbar k_F/m$. Следовательно,

$$e\mathscr{E}_F \frac{\hbar k_F}{mc}\frac{aH}{\mathscr{E}_g^2} > 1,$$

и так как $k_F a$ по порядку близко к единице, то

$$\frac{\hbar\omega_c \mathscr{E}_F}{\mathscr{E}_g^2} > 1.$$

Для полей, достижимых в лабораторных условиях, пробой возможен, только если величина $\mathscr{E}_g$ составляет малые доли электрон-вольта. Такие малые энергетические щели обычно создаются спин-орбитальными взаимодействиями в гамильтониане.

11.20. а) Первое приближение теории возмущений дает для затраты энергии при образовании вакансий следующее выражение:

$$\Delta\mathscr{E}'_V = \frac{k_F^3}{3\pi^2}\int_0^R V(r)\,4\pi r^2\,dr,$$

здесь R — радиус сферы свободных электронов, $V(r)$ — возмущение потенциальной энергии около вакансии, $k_F^3/3\pi^2$ — невозмущенная плотность электронов. При наличии возмущения асимптотический вид волновых функций изменяется

$$\text{от } r^{-1}\sin(k_l r - {}^1/_2 l\pi) \quad \text{до} \quad r^{-1}\sin(k_l r + \eta_l - {}^1/_2 l\pi),$$

где $l=0, 1, 2, \ldots$, а η_l — фазовый сдвиг парциальной волны с номером l. Эти фазовые сдвиги подчиняются правилу суммирования Фриделя [85]

$$\frac{2}{\pi}\sum_l (2l+1)\,\eta_l(k_F) = -1;$$

здесь считается, что в одновалентном металле вакансия имеет избыточную валентность -1. В борновском приближении левая часть выражения равна

$$-\frac{k_F m}{\hbar^2\pi^2}\int_0^R V(r)\,4\pi r^2\,dr,$$

отсюда

$$\Delta\mathscr{E}'_V = \frac{\hbar^2 k_F^2}{3m} = \frac{2}{3}\mathscr{E}_F.$$

К этому мы должны добавить изменение энергии вследствие выхода смещенного иона на поверхность сферы и, следовательно, из-за увеличения объема. Для N свободных электронов в данном объеме V свободная энергия равна $^3/_5 N\mathscr{E}_F$ и $\mathscr{E}_F$ пропорциональна $V^{-2/3}$. Поэтому изменению объема δV соответствует изменение энергии

$$\Delta\mathscr{E}''_V = -\frac{2}{3}\cdot\frac{3}{5}N\mathscr{E}_F\frac{\delta V}{V} = -\frac{2}{5}\mathscr{E}_F.$$

Отсюда следует, что энергия образования вакансии равна

$$\Delta\mathscr{E}_V = \Delta\mathscr{E}'_V + \Delta\mathscr{E}''_V = \frac{4}{15}\mathscr{E}_F.$$

б) Элементарная теория Дебая для изотропного твердого тела дает

$$\Theta = \frac{v_s}{\Omega^{1/3}}\frac{h}{k_B}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3},$$

где v_s — скорость звука, Ω — объем атома. Из этого результата, выражая скорость звука через скорость Ферми v_F следующим образом (см. задачу 11.10)):

$$v_s = \left(\frac{Zm}{15M}\right)^{1/2} v_F,$$

для металла с валентностью Z и массой атома M получим

$$\Theta = \frac{h}{k_B\Omega^{1/3}}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{Zm}{15M}\right)^{1/2} v_F.$$

Следовательно, для одновалентного металла

$$\Theta = \frac{h}{k_B}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{\Omega^{1/3}}\left(\frac{2\mathscr{E}_F}{15M}\right)^{1/2}.$$

Подставляя результат (а), имеем

$$\Theta = \frac{h}{k_B}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{\Omega^{1/3}}\left(\frac{2\Delta\mathscr{E}_V}{M}\right)^{1/2}.$$

Поэтому отношение

$$\frac{\Theta}{\left(\Delta\mathscr{E}_F/M\Omega^{2/3}\right)^{1/2}}$$

должно быть постоянным. Результаты подсчета даны в табл. 11.20.2. (Погрешность, которая составляет около 10%, можно отнести за счет точности измерений $\Delta\mathscr{E}_V$.)

Таблица 11.20.2

Металл	Θ, °K	$\Delta\mathscr{E}_V$, эв	$\Theta\left(\frac{\Delta\mathscr{E}_V}{M\Omega^{2/3}}\right)^{-1/2}$	Металл	Θ, °K	$\Delta\mathscr{E}_V$, эв	$\Theta\left(\frac{\Delta\mathscr{E}_V}{M\Omega^{2/3}}\right)^{-1/2}$
Au	165	0,94	34,2	Al	428	0,75	32,8
Ag	225	1,09	32,0	Pb	94,5	0,53	32,7
Cu	245	1,17	32,2	Pt	229	1,4	37,2
Mg	406	0,89	33,8	Ni	441	1,5	33,1

Если принять, что температура плавления T_f пропорциональна $\Delta\mathscr{E}_V$, то получаем соотношение Линдемана [101]

$$\Theta = \text{const}\cdot\left(\frac{T_f}{M\Omega^{2/3}}\right)^{1/2}.$$

12. Энергетическая зонная структура

12.1. Уравнение Шредингера для этого случая имеет вид

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + [\mathscr{E} - V(x)]\Psi = 0, \text{ где } V(x) = V(x+d).$$

Это дифференциальное уравнение второго порядка имеет два независимых решения Ψ_1 и Ψ_2. Если какая-либо функция $\Psi(x)$ является решением этого уравнения, то функция $\Psi(x+d)$ также является его решением. В общем случае

$$\Psi_1(x+d) = \alpha_{11}\Psi_1(x) + \alpha_{12}\Psi_2(x),$$
$$\Psi_2(x+d) = \alpha_{21}\Psi_1(x) + \alpha_{22}\Psi_2(x),$$

где α — константы, определяемые величинами $\mathscr{E}$ и V, входящими в это уравнение.

Искомое решение Ψ, очевидно, является линейной комбинацией Ψ_1 и Ψ_2:

$$\Psi = A\Psi_1(x) + B\Psi_2(x) = u(x)\exp(ikx).$$

Таким образом,

$$\exp[ik(x+d)]\cdot u(x+d)=A\Psi_1(x+d)+B\Psi_2(x+d)=$$
$$=(A\alpha_{11}+B\alpha_{21})\Psi_1(x)+(A\alpha_{12}+B\alpha_{22})\Psi_2(x)=$$
$$=\exp(ikd)\cdot\exp(ikx)\cdot u(x)=\exp(ikd)\cdot[A\Psi_1(x)+B\Psi_2(x)].$$

Приравнивая коэффициенты при $\Psi_1(x)$ и $\Psi_2(x)$, получаем систему уравнений для нахождения A и B:

$$A[\alpha_{11}-\exp(ikd)]+B\alpha_{21}=0,$$
$$A\alpha_{12}+B[\alpha_{22}-\exp(ikd)]=0.$$

Для того чтобы эта система имела нетривиальные решения, детерминант, составленный из коэффициентов при A и B, должен обращаться в нуль, т. е.

$$\begin{vmatrix}\alpha_{11}-\exp(ikd) & \alpha_{21}\\ \alpha_{12} & \alpha_{22}-\exp(ikd)\end{vmatrix}=0.$$

Это квадратное относительно $\exp(ikd)$ уравнение, имеющее два корня, которые соответствуют двум независимым решениям. Значения k, определяемые этим квадратным уравнением, будут вещественными или комплексными в зависимости от значений $\mathscr{E}$. Совокупность решений с вещественными значениями k соответствует функциям Блоха.

Отметим, что должны существовать и другие решения, и они полезны при обсуждении таких состояний, как связанные состояния на свободной поверхности твердого тела. Однако они не соответствуют стационарным состояниям электронов в решетке. Значения k определены с точностью до слагаемого $\pm 2\pi n/d$, где n — целое число. В случае трехмерной решетки волновой вектор электрона $\boldsymbol{k}$ определен с точностью до $\boldsymbol{K}_n$, где $\boldsymbol{K}_n$ удовлетворяет условию

$$\boldsymbol{R}_i\cdot\boldsymbol{K}_n=2\pi p,$$

p — целое число, $\boldsymbol{R}_i$ — векторы решетки. Таким образом, мы должны рассмотреть только значения $\boldsymbol{k}$, лежащие внутри или на поверхности ячейки (в общем случае многогранника), образованной плоскостями, которые делят пополам линии, соединяющие узел решетки с его «ближайшими соседями», соседями «ближайших соседей» и т. д. Эта ячейка называется первой зоной Бриллюэна.

Для гранецентрированной кубической решетки обратная решетка — объемноцентрированный куб, и для этой структуры зона Бриллюэна представляет собой ячейку Вигнера — Зейтца.

Если $\boldsymbol{k}$ ограничено значениями внутри или на поверхности зоны, общее выражение запишется в виде $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n$, где $\boldsymbol{K}_n$ — произвольный вектор обратной решетки.

12.2. В приближении свободных электронов энергетические состояния задаются соотношением

$$\mathscr{E} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2,$$

где

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \qquad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \qquad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z;$$

L — длина ребра кристалла, имеющего форму куба; n_x, n_y, n_z — целые числа, т. е. значения k являются квазинепрерывными.

Таким образом, разрешенные состояния можно представить системой точек в k-пространстве, с $(L/2\pi)^3$ точек на единицу объема. Поверхность Ферми представляет собой сферу радиуса k_F, содержащую NZ электронов. Эти электроны попарно вырождены, так что

$$2\,\frac{L^3}{8\pi^3}\cdot\frac{4}{3}\,\pi k_F^3 = NZ,$$

отсюда

$$k_F = \left(\frac{3N}{L^3}\,Z\pi^2\right)^{1/3} = (3nZ\pi^2)^{1/3},$$

где n — число электронов в единице объема.

Результаты графического решения задачи для плоских зон Бриллюэна приведены на рис. 12.2.1.

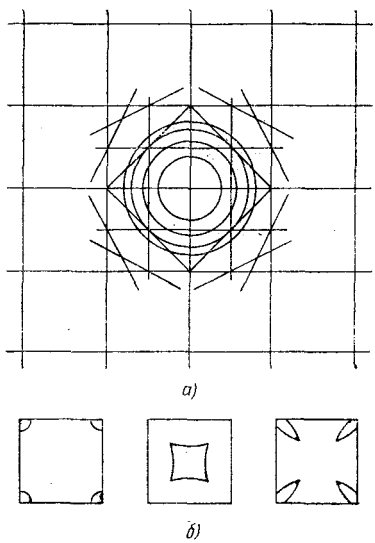


Рис. 12.2.1. Схема поверхностей Ферми для двумерной квадратной решетки с одним, двумя, тремя и четырьмя электронами на атом (*а*) и для двумерной решетки с четырьмя электронами на атом в первой зоне Бриллюэна (*б*).

12.3. Границами первой зоны Бриллюэна для одномерной решетки с периодом d являются точки, находящиеся на расстоянии $\pm\pi/d$ от начала координат; границы последующих зон находятся на расстояниях, кратных $\pm\pi/d$. Таким образом, значения волнового вектора в произвольной точке задаются выражением

$$k = \frac{\pi}{d} + \frac{2\pi}{d} n,$$

где $n = 0$; ± 1; ± 2; ± 3 и т. д. Если брать пары значений: $(0, -1)$; $(1, -2)$; $(2, -3)$ и т. п., то волновые функции, соответствующие этим значениям k, имеют вид

$$\left.\begin{matrix}\exp\left(i\,\frac{\pi}{d}\,x\right)\\ \exp\left(-i\,\frac{\pi}{d}\,x\right)\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}\exp\left(i\,\frac{3\pi}{d}\,x\right)\\ \exp\left(-i\,\frac{3\pi}{d}\,x\right)\end{matrix}\right\};\quad \left.\begin{matrix}\exp\left(i\,\frac{5\pi}{d}\,x\right)\\ \exp\left(-i\,\frac{5\pi}{d}\,x\right)\end{matrix}\right\}\ \text{и т. д.}$$

Поскольку для этих функций

$$\mathscr{E}(k)=\frac{\hbar^2k^2}{2m},$$

то собственные значения попарно вырождены:

$$\frac{\hbar^2\cdot\pi^2}{2md^2},\quad \frac{\hbar^2\cdot 9\pi^2}{2md^2},\quad \frac{\hbar^2\cdot 25\pi^2}{2md^2}\quad \text{и т. д.}$$

При наличии малого возмущающего потенциала V искомое решение все еще имеет вид функций Блоха. Разлагая его в ряд по исходным волновым функциям, имеющим вид плоских волн, и ограничиваясь в разложении волнами, которые являются вырожденными на границе зоны, получим

$$\Psi=A\exp\left(i\frac{\pi}{d}x\right)+B\exp\left(-i\frac{\pi}{d}x\right).$$

Подставляя функцию Ψ в волновое уравнение, умножая его либо на $\exp(i\pi x/d)$, либо на $\exp(-i\pi x/d)$ и интегрируя результирующее выражение, получаем систему уравнений

$$A\left(\mathscr{E}-\frac{\hbar^2\pi^2}{2md^2}\right)-BV'=0,$$

$$-AV'+B\left(\mathscr{E}-\frac{\hbar^2\pi^2}{2md^2}\right)=0,$$

где V' — коэффициент Фурье потенциала V, соответствующий вектору $2\pi/d$ обратной решетки. Получаем следующие значения $\mathscr{E}$ и A:

$$\mathscr{E}=\frac{\hbar^2\pi^2}{2md^2}\pm V',\quad A=\pm B.$$

Таким образом,

$$\Psi=\exp\left(i\frac{\pi}{d}x\right)\pm\exp\left(-i\frac{\pi}{d}x\right),$$

т. е.

$$\Psi\sim\begin{cases}\sin\dfrac{\pi x}{d},\\[2mm] \cos\dfrac{\pi x}{d}.\end{cases}$$

Настоящий метод применим для любого из вырожденных состояний на границе зоны.

Гораздо проще воспользоваться соображениями симметрии, поскольку волновая функция, представляющая собой линейную комбинацию двух плоских волн, должна быть либо симметричной (четной), либо антисимметричной (нечетной) при замене координат $x\to -x$ (инверсия). Эти соображения приводят нас к требуемому результату.

12.4. В одномерной решетке с периодом d границы зон соответствуют следующим значениям k: $k=\pm\pi/d$; $\pm 2\pi/d$; ... Уравнение Вульфа — Брэгга $2d\cos\theta=n\lambda$ для одномерного случая

запишется в виде: $2d = n\lambda$, а поскольку $\lambda = 2\pi/k$, то $k = n\pi/d$ (где $n = \pm 1;\ \pm 2;\ \ldots$).

В трехмерном случае энергетические разрывы энергии соответствуют таким значениям $\boldsymbol{k}$, для которых

$$\boldsymbol{k}^2 = (\boldsymbol{k} + \boldsymbol{K}_n)^2.$$

Вектор $\boldsymbol{K}_n$ связан с миллеровскими индексами $(l_1 l_2 l_3)$ плоскостей кристалла соотношением

$$\boldsymbol{K}_n = \frac{2\pi}{d}\boldsymbol{l}.$$

Таким образом,

$$\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{k} = \frac{\pi l^2}{d},$$

где

$$l = \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2} = |\boldsymbol{l}|,$$

что сразу дает условие брэгговского отражения электронных волн.

12.5. Эта задача была впервые поставлена и решена Кронигом и Пенни. Когда потенциал V равен нулю, решениями уравнения Шредингера являются плоские волны $\exp(i\alpha x)$, $\exp(-i\alpha x)$, где

$$\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m\mathscr{E}}.$$

Волновая функция представляет собой линейную комбинацию этих решений:

$$\Psi_1 = A_1 \exp(i\alpha x) + A_2 \exp(-i\alpha x).$$

В области, где потенциал V имеет постоянную и отличную от нуля величину, волновую функцию можно записать в виде

$$\Psi_2 = B_1 \exp(\beta x) + B_2 \exp(-\beta x),$$
$$\beta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - \mathscr{E})}.$$

Эти функции будут собственными функциями уравнения при положительных значениях $\mathscr{E}$, так что величина α является вещественной; однако величина β может быть как вещественной, так и мнимой.

Значения $\mathscr{E}$ определяются граничными условиями в начале координат, где волновая функция и ее производная должны быть непрерывными, и, разумеется, также требованием ограничиться классом решений типа блоховских функций:

$$\Psi_1(0) = \Psi_2(0), \qquad \Psi_2(-b) = \exp(-ikd)\,\Psi_1(d-b),$$
$$\left(\frac{d\Psi_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\Psi_2}{dx}\right)_{x=0}, \qquad \left(\frac{d\Psi_2}{dx}\right)_{x=-b} = \exp(-ikd)\left(\frac{d\Psi_1}{dx}\right)_{x=d-b}.$$

Эти условия дают совместное уравнение для $\mathscr{E}$ и k:
для $V_0 > \mathscr{E}$

$$\cos(2\pi kd) = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\,\mathrm{sh}\,\beta b \sin[\alpha(d-b)] + \mathrm{ch}\,\beta b \cos[\alpha(d-b)]$$

и для $V_0 < \mathscr{E}$

$$\cos(2\pi kd) = \\ = \frac{-|\beta|^2-\alpha^2}{2\alpha|\beta|}\sin(|\beta|b)\sin[\alpha(d-b)]+\cos(|\beta|b)\cos[\alpha(d-b)].$$

Собственные значения, соответствующие потолку верхней зоны и дну второй зоны, соответственно равны 2,32 и 4,31 *эв*.

12.6. Когда плоская волна $\exp[i(kx-\omega t)]$ распространяется в рассеивающей среде, ее фазовая скорость ω/k, а групповая скорость $d\omega/dk$.

Волновая механика позволяет интерпретировать то же явление в терминах локализованных частиц при условии, что такую частицу мы рассматриваем как волновой пакет; локализация в пространстве достигается в предположении, что волновой пакет представляет собой суперпозицию многих плоских волн, а средняя скорость частицы идентична групповой скорости волн.

Для трехмерного случая приведенное выше соотношение для групповой скорости запишется в более общем виде

$$\boldsymbol{v}_g = \mathrm{grad}_k\,\omega.$$

Для плоской волны импульс определяется соотношением $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\exp[i(kx-\omega t)] = \hbar k$, а энергия $\mathscr{E} = \hbar\omega$. Скорость волнового пакета может быть записана в виде

$$\boldsymbol{v} = \mathrm{grad}_p\,\mathscr{E} = \hbar^{-1}\,\mathrm{grad}_k\,\mathscr{E}.$$

Если зонная структура кристалла известна полностью, т. е. известны все значения $\mathscr{E}$ для каждого $\boldsymbol{k}$, то, применяя предложенную выше формулу в случае стационарного состояния, можно получить среднюю скорость.

Если электрон находится во внешнем электрическом поле $\boldsymbol{E}$, то

$$\frac{d\mathscr{E}}{dt} = \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v},$$

$$\boldsymbol{E}(\hbar^{-1}\,\mathrm{grad}_k\,\mathscr{E})\,dt = d\mathscr{E} = \mathrm{grad}_k\,\mathscr{E}\cdot d\boldsymbol{k},$$

$$\hbar\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} = \boldsymbol{E}.$$

Этот результат означает, что реакция на действие внешней силы такова, как будто электрон обладает импульсом $\hbar\boldsymbol{k}$. Для ускорения имеем

$$\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = \hbar^{-1}\,\mathrm{grad}_k\frac{d\mathscr{E}}{dt} = \hbar^{-1}\,\mathrm{grad}_k\,(\boldsymbol{E}\cdot\mathrm{grad}_k\,\mathscr{E}).$$

Сравнивая этот результат с уравнением движения, известным в механике, мы можем записать компоненты ускорения в виде

$$\frac{dv_i}{dt} = \sum_{j=1}^{3}\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij}E_j,$$

где компоненты тензора эффективных масс равны

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \hbar^{-2}\frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial k_i\,\partial k_j}.$$

12.7. Рис. 12.7.1, *а* представляет собой картину изменения энергии в зоне вдоль одного направления в $\boldsymbol{k}$-пространстве. Отсюда находим, что если число валентных электронов на атом

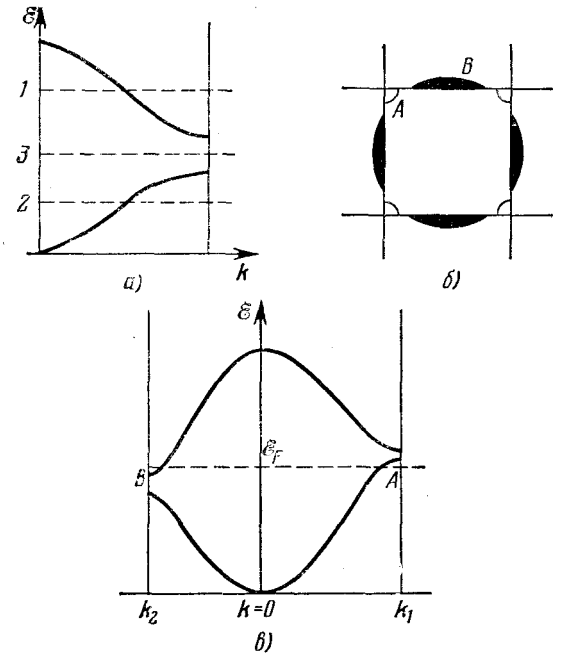


Рис. 12.7.1. Энергетические зоны и поверхности Ферми, иллюстрирующие металлические (*а*), диэлектрические (*б*) и полупроводниковые (*в*) свойства твердых тел.

является достаточным, чтобы заполнить состояния так, чтобы уровень Ферми (пунктир) проходил, как в случаях *1* или *2*, то вещество является металлом. Если уровень Ферми проходит, как показано в случае *3*, т. е. находится внутри запрещенной зоны, то вещество является диэлектриком.

Для того чтобы кристалл был диэлектриком, уровень Ферми должен оказываться в запрещенной зоне для всех значений $\boldsymbol{k}$. Далее, для большинства диэлектриков имеется широкая, порядка нескольких электрон-вольт, энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости. Если энергетическая щель узкая, так что электроны могут при тепловом возбуждении преодолевать ее непосредственно или при помощи примесей (электроны могут занимать энергетические уровни примесных атомов внутри щели) и,

следовательно, попасть в итоге в зону проводимости, то вещество обладает полупроводниковыми свойствами.

Для металлов мы можем изобразить в $\boldsymbol{k}$-пространстве поверхность, которая является поверхностью постоянной энергии на границе Ферми. Для двумерного случая, показанного на рис. 12.7.1, *б* и *в*, энергетические зоны и поверхности Ферми изображены для направлений [1,0] и [1,1].

В данном случае так называемые карманы — совокупность занятых состояний во второй зоне Бриллюэна (зачерненные области *B*) — в то же время приводят к появлению «пустых» карманов — совокупности незанятых состояний (дырок, обозначенных буквой *A*). Оба типа карманов образуются обычно вблизи границ зоны, где ход изменения энергии в зоне заметно отличается от параболического и где эффективная масса значительно отличается от массы свободного электрона. Вследствие близости карманов к запрещенным областям энергии число эффективных носителей тока в таких случаях невелико.

12.8. Компоненты тензора эффективной массы могут быть получены из компонент тензора обратных эффективных масс. Ненулевые компоненты тензора эффективных масс имеют вид

$$m_{xx}=\frac{1}{\alpha_{xx}}, \qquad m_{yy}=\frac{\alpha_{zz}}{\alpha_{yy}\alpha_{zz}-\alpha_{yz}^2},$$

$$m_{zz}=\frac{\alpha_{yy}}{\alpha_{yy}\alpha_{zz}-\alpha_{yz}^2}, \qquad m_{yz}=m_{zy}=\frac{\alpha_{yz}}{\alpha_{yy}\alpha_{zz}-\alpha_{yz}^2}.$$

Чтобы определить вид энергетических поверхностей, надо разложить $\mathscr{E}(\boldsymbol{k})$ по $\boldsymbol{k}$ в нижней части зоны. Используя разложение в ряд Тейлора и рассматривая члены порядка не выше второго, получаем

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{k})=\mathscr{E}_0+\sum_i\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial k_i}k_i+\frac{1}{2}\sum_{ij}\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial k_i\,\partial k_j}k_ik_j.$$

Предположим, что энергия отсчитывается от нижнего края зоны ($\mathscr{E}_0=0$). Тогда вклад членов с первой производной обращается в нуль, поскольку $\mathscr{E}$ в общем случае является четной функцией k. Вторые производные от $\mathscr{E}$ пропорциональны компонентам тензора обратных эффективных масс (см. задачу 12.6). Следовательно,

$$\mathscr{E}=\frac{1}{2}\hbar^2(\alpha_{xx}k_x^2+\alpha_{yy}k_y^2+\alpha_{zz}k_z^2+2\alpha_{xy}k_yk_z),$$

и, следовательно, поверхности постоянной энергии имеют форму эллипсоидов.

12.9. Если записать потенциальную энергию $V(\boldsymbol{r})$ как сумму вкладов от всех атомов в элементарной ячейке кристалла, то

$$V(\boldsymbol{r})=\sum_i u(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}_i),$$

здесь $V(\boldsymbol{r})$ — периодическая функция с периодом решетки. Величины $\boldsymbol{s}_i$, входящие в аргументы членов суммы, представляют собой векторы, определяющие положение атомов в ячейке. Тогда

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_n V(\boldsymbol{K}_n) \exp(i\boldsymbol{K}_n \cdot \boldsymbol{r}) = \sum_i \sum_n u(\boldsymbol{K}_n) \exp[i\boldsymbol{K}_n \cdot (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{s}_i)] =$$

$$= \sum_n u(\boldsymbol{K}_n) S(\boldsymbol{K}_n) \exp(i\boldsymbol{K}_n \cdot \boldsymbol{r}),$$

где $S(\boldsymbol{K}_n)$ — структурный фактор:

$$S(\boldsymbol{K}_n) = \sum_i \exp(-i\boldsymbol{K}_n \cdot \boldsymbol{s}_i).$$

В случае гексагональной плотноупакованной структуры положения двух атомов внутри атомной ячейки задаются векторами

$$\boldsymbol{s}_1 = 0, \qquad \boldsymbol{s}_2 = \frac{1}{3}\boldsymbol{a}_1 + \frac{1}{3}\boldsymbol{a}_2 + \frac{1}{2}\boldsymbol{a}_3,$$

где $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ — единичные векторы, направленные вдоль ребер ячейки Бравэ рассматриваемой структуры.

Для любой точки, находящейся на гексагональных гранях зоны Бриллюэна, структурный фактор обращается в нуль, поэтому на этих гранях в энергетическом спектре нет разрывов и, следовательно, запрещенные интервалы энергии отсутствуют.

12.10. Чтобы получить требуемую форму уравнения Шредингера, нужно сделать подстановку

$$\Psi_{nk}(\boldsymbol{r}) = \exp(i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r})\, \boldsymbol{u}_{nk}(\boldsymbol{r}).$$

После подстановки уравнение Шредингера может быть записано в виде

$$(\mathscr{H} + \mathscr{H}')\, u_{nk}(\boldsymbol{r}) = \mathscr{E}'_n u_{nk}(\boldsymbol{r}),$$

где

$$\mathscr{H} = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} + V(\boldsymbol{r}), \quad \mathscr{H}' = \hbar \frac{\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p}}{m},$$

$$\mathscr{E}'_n = \mathscr{E}_n(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Для малых $\boldsymbol{k}$ мы рассматриваем $\mathscr{H}'$ как возмущение и разлагаем $u_{nk}(\boldsymbol{r})$ по полной системе функций u_{i0} (все i), определенных при $\boldsymbol{k} = 0$. По теории возмущений

$$\mathscr{E}'_n(\boldsymbol{k}) = \mathscr{E}'_n(0) + \mathscr{H}'_{nn} + \sum_{n' \neq n} \frac{\mathscr{H}'_{nn'} \mathscr{H}'_{n'n}}{\mathscr{E}'_n(0) - \mathscr{E}'_{n'}(0)},$$

где

$$\mathscr{H}'_{nn'} = \frac{\hbar \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p}_{nn'}(0)}{m}, \quad p_{nn'}(\boldsymbol{k}) = \int u^*_{nk}(\boldsymbol{r})\, (-i\hbar\nabla)\, u_{n'k}(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}$$

являются матричными элементами оператора импульса между функциями, соответствующими границам зоны, когда $\boldsymbol{k} = 0$. При

$\boldsymbol{k}=0$ вообще нет членов, линейных по $\boldsymbol{k}$, и

$$\mathscr{E}_n(\boldsymbol{k})=\mathscr{E}_n(0)+\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\frac{\hbar^2}{m^2}\sum_{n'\neq n}\frac{\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}_{nn'}(0)\cdot\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}_{n'n}(0)}{\mathscr{E}_n(0)-\mathscr{E}_{n'}(0)}.$$

Это выражение может быть записано в виде

$$\mathscr{E}(k)=\mathscr{E}(0)+\frac{\hbar^2k^2}{2m_n^*},$$

где

$$\left(\frac{1}{m_n}\right)_{\alpha\beta}=\frac{\delta_{\alpha\beta}}{m}+\frac{2}{m^2}\sum_{n'\neq n}\frac{p_{nn'}^{(\alpha)}(0)\,p_{n'n}^{(\beta)}(0)}{\mathscr{E}_n(0)-\mathscr{E}_{n'}(0)},\qquad \alpha,\ \beta=x,\ y,\ z.$$

Если имеет место взаимодействие между электронами разных зон, например *1* и *2*, то

$$\left(\frac{1}{m_1}\right)_{\alpha\beta}-\frac{\delta_{\alpha\beta}}{m}=-\left(\frac{1}{m_2}\right)_{\alpha\beta}+\frac{\delta_{\alpha\beta}}{m}$$

и эффективные массы будут равны по величине. Например, в германии эффективная масса m_e электронов почти изотропна (это относится и к эффективной массе дырок m_h). Эксперимент дает $m_e=0{,}036m$ и $m_h=0{,}042m$.

12.11. Функция потенциальной энергии в уравнении Шредингера обладает свойством

$$V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_j),$$

где $\boldsymbol{R}_j$ — трансляционный вектор кристаллической решетки.

Рассмотрим группу трансляций, т. е. операции симметрии T_j, с помощью которых кристаллическое пространство переносится на вектор $\boldsymbol{R}_j$:

$$T_j\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_j.$$

Очевидно, что функция $V(\boldsymbol{r})$ инвариантна по отношению к этим операциям. Следовательно, операторы T_j коммутируют друг с другом и с гамильтонианом. Таким образом, решения уравнения Шредингера являются также собственными функциями оператора T_j:

$$T_j\Psi_k(\boldsymbol{r})=\lambda_{jk}\Psi_k(\boldsymbol{r}),$$

где λ_{jk} — собственные значения оператора T_j, они могут быть записаны в виде

$$\lambda_{jk}=\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j).$$

Применение двух последовательных трансляций $T_j\cdot T_i$ сводится к умножению $\Psi_k(\boldsymbol{r})$ на $\lambda_{ik}\lambda_{jk}=\exp[i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_i+\boldsymbol{R}_j)]$. Таким образом,

$$\Psi_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_j)=\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j)\,\Psi_k(\boldsymbol{r}).$$

Если мы определяем $u_k(\boldsymbol{r})$ как

$$u_k(\boldsymbol{r}) = \exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\,\Psi_k(\boldsymbol{r}),$$

то

$$u_k(\boldsymbol{r}) = u_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_j)$$

и $\Psi_k(\boldsymbol{r})$ имеет вид функции Блоха

$$\Psi_k(\boldsymbol{r}) = \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\,u_k(\boldsymbol{r}),$$

где функции $u_k(\boldsymbol{r})$ имеют ту же периодичность, что и решетка.

Для бесконечного кристалла комплексные значения $\boldsymbol{k}$ дают решения, которые следует отбросить, так как они приводят к функциям, неограниченно возрастающим по некоторым направлениям. Однако для конечной решетки, т. е. для образца, используемого в лаборатории, или для тонкой пленки, толщина которой может составлять всего лишь несколько межатомных расстояний, эти решения с комплексным $\boldsymbol{k}$ могут играть важную роль при трактовке наблюдаемых физических свойств образца.

В бесконечном кристалле вероятность нахождения электрона в любой ячейке одинакова. Сам по себе периодический потенциал не дает рассеяния электронов, приводящего к электропроводности металлов.

12.12. Векторы обратной решетки для этой задачи: 0; ± 2; ± 4, ± 6... Потенциал имеет вид

$$V(x) = -3 - 2\cos 2x = -3 - 2\,[\exp(2ix) + \exp(-2ix)]/2.$$

Таким образом, имеется только три ненулевых коэффициента Фурье: $V(0) = -3$; $V(2) = V(-2) = -1$. Если волновая функция разложена по плоским волнам

$$\Psi_k(x) = \sum_{K_n} \nu(k+K_n)\exp[i(k+K_n)x]$$

и в таком виде подставлена в уравнение Шредингера, то детерминант для энергии имеет вид

$$\begin{vmatrix} (k-4)^2-3-\mathscr{E} & -1 & 0 & & \\ -1 & (k-2)^2-3-\mathscr{E} & -1 & 0 & \\ 0 & -1 & k^2-3-\mathscr{E} & -1 & 0 \\ & 0 & -1 & (k+2)^2-3-\mathscr{E} & -1 \\ & & 0 & -1 & (k+4)^2-3-\mathscr{E} \end{vmatrix}$$

Детерминант обращается в нуль, когда $\mathscr{E}$ является одним из интересующих нас собственных значений. Для $k=0$ рассматривается нечетное число волн, тогда как для $k=\pm 1$ (состояние на границе зоны) диагональные члены расщепляются на пары одинаковых членов и в разложение входит четное число волн. Результаты для различных чисел волн и различных значений k приведены в табл. 12.12.1.

Таблица 12.12.1

k	Число волн	$\mathscr{E}$						
0,0	1	—3,00						
	3	—3,4495	1,00	1,4495				
	5	—3,4551	0,9172	1,3715	13,08	13,08		
	7	—3,4551	0,9170	1,3713	12,96	13,03	33,05	33,13
0,5	3	—3,2956	—0,3731	3,4187				
	5	—3,3073	—0,4625	3,3486	9,35	17,32		
1,0	2	—3,00	—1,00					
	4	—3,1098	—1,1400	6,108	6,142			
	6	—3,11025	—1,1409	6,045	6,078	22,06	22,06	

Существуют [86] точные решения этой задачи, которые дают следующие значения $\mathscr{E}$: —3,4551; —3,3075; —3,11025 для нижних уровней при $k=0$; 0,5 и 1,0 соответственно.

Заметим, что на границе зоны энергетическая щель $-1{,}1409 + 3{,}11025 \approx 1{,}97$ почти вдвое превышает коэффициент Фурье $V(2)$, полученный из теории возмущения.

Для этой задачи можно также получить значения собственных функций импульса $\nu(k+K_n)$. Они приведены в табл. 12.12.2 для $k=0{,}0$; 0,5; 1,0 для наименьшего собственного значения. Величины $\nu^2(k+K_n)$ пропорциональны вероятностям того, что электрон имеет импульс $(k+K_n)$.

Таблица 12.12.2

k	$\nu(k)$	$\nu(k-2)$	$\nu(k+2)$	$\nu(k-4)$	$\nu(k+4)$
0,0	0,5370	0,1222	0,1222	0,0074	0,0074
0,5	0,5177	0,2089	0,0795	0,0166	0,0039
1,0	0,3965	0,3965	0,0437	0,0437	0,0017

12.13. В приближении сильной связи в трехмерном случае волновую функцию можно записать как линейную комбинацию атомных волновых функций (атомных орбиталей), сосредоточенных вблизи различных атомов,

$$\Psi_k(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{R}_i} \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_i)\,\varphi(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i).$$

Используя эту волновую функцию в качестве пробной, находим, что среднее значение энергии должно быть равно

$$\mathscr{E} = \int \psi_k^*(\boldsymbol{r})\,\mathscr{H}\,\psi_k(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}.$$

Вводя обозначения

$$H(\boldsymbol{R}_n)=\int \varphi^*(\boldsymbol{r})\,\mathscr{H}\varphi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)\,d\boldsymbol{r},\quad S(\boldsymbol{R}_n)=\int \varphi^*(\boldsymbol{r})\,\varphi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)\,d\boldsymbol{r},$$

где интегралы берутся по всему объему, получаем

$$\mathscr{E}=\frac{\sum\limits_{\boldsymbol{R}_n}\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\,H(\boldsymbol{R}_n)}{\sum\limits_{\boldsymbol{R}_n}\exp(-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n)\,S(\boldsymbol{R}_n)}.$$

Теперь

$$\mathscr{H}\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)=(-\nabla^2+V)\,\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)=$$
$$=[-\nabla^2+U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)]\,\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)+[V-U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)]\,\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i),$$

где V — потенциал кристаллической решетки, U — атомный потенциал, сосредоточенный на $\boldsymbol{R}_i$, так что

$$[-\nabla^2+U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)]\,\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)=\mathscr{E}_\lambda\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)$$

и $\mathscr{E}_\lambda$ — собственное значение энергии атомных волновых функций.

Основные приближения этого метода заключаются в том, что мы пренебрегаем всеми $S(\boldsymbol{R}_n)$, кроме тех, для которых $\boldsymbol{R}_n=0$, и всеми интегралами

$$\int \varphi_\lambda^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)\,[V-U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)]\,\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)\,d\boldsymbol{r},$$

кроме случая, когда $\boldsymbol{R}_j=\boldsymbol{R}_i$ (одноцентровые интегралы) и когда $\boldsymbol{R}_j$ и $\boldsymbol{R}_i$ — ближайшие точки решетки (двуцентровые интегралы).

Пусть

$$\alpha_\lambda=\int \varphi_\lambda^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)\,[V-U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)]\,\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)\,d\boldsymbol{r},$$

$$\beta_\lambda(\boldsymbol{R}_j)=\int \varphi_\lambda^*(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)\,[V-U(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)]\,\varphi_\lambda(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j)\,d\boldsymbol{r}.$$

Тогда $\mathscr{E}$ имеет вид

$$\mathscr{E}=\mathscr{E}_\lambda+\alpha_\lambda+\sum_{\boldsymbol{R}_j}\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j)\,\beta_\lambda(\boldsymbol{R}_j),$$

суммирование проводится только по ближайшим соседям. Когда φ_λ являются s-функциями, все $\beta_\lambda(\boldsymbol{R}_j)$ равны:

$$\mathscr{E}=\mathscr{E}_\lambda+\alpha_\lambda+\beta_\lambda\sum_{\boldsymbol{R}_j}\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_j)$$

и для объемноцентрированной кубической структуры со стороной элементарного куба a суммирование дает

$$\mathscr{E}=\mathscr{E}_\lambda+\alpha_\lambda+8\beta_\lambda\cos\left(\frac{1}{2}k_xa\right)\cos\left(\frac{1}{2}k_ya\right)\cos\left(\frac{1}{2}k_za\right).$$

Следовательно, для малых $\boldsymbol{k}$ имеем

$$\mathscr{E}=\mathscr{E}_\lambda+\alpha_\lambda+8\beta_\lambda-a^2\beta_\lambda(k_x^2+k_y^2+k_z^2).$$

Энергетические поверхности в этом случае представляют собой сферы, энергетические зоны — параболы, эффективная масса изотропна: $m^* = -1/a^2\beta_\lambda$.

12.14. Пронумеруем атомы в цепочке 0, 1, ..., N. Обозначим атомные волновые функции (атомные орбитали) для i-го атома через $\varphi(r, i)$ и представим волновую функцию для цепочки в виде линейной комбинации $\varphi(r, i)$:

$$\Psi(r) = \sum_i C_i \varphi(r, i).$$

Собственные значения получаются из одноэлектронного уравнения Шредингера

$$\mathscr{H}\Psi = \mathscr{E}\Psi.$$

Подставляя Ψ и пренебрегая перекрытием между функциями φ, получим следующую систему линейных уравнений:

$$[\mathscr{E} - \mathscr{H}_{mm}] C_m = \sum_n{}' C_n \mathscr{H}_{mn}, \text{ где } \mathscr{H}_{mn} = \int \varphi^*(r, m)\, \mathscr{H} \varphi(r, n)\, dr.$$

Положим $\mathscr{H}_{mm} = \alpha \quad (m \neq 0)$, $\mathscr{H}_{00} = \alpha'$, $\mathscr{H}_{m,n} = \beta\delta_{m, m\pm 1}$, т. е. пренебрежем матричными элементами $\mathscr{H}$, за исключением матричных элементов между ближайшими соседями. Матричный элемент при $m = 0$ отличается от остальных, поскольку он соответствует концу атомной цепочки. Теперь уравнения для $\mathscr{E}$ могут быть записаны в виде

$$(\mathscr{E} - \alpha) C_m = \beta [C_{m+1} + C_{m-1}] \quad \text{для} \quad m \neq 0,$$
$$(\mathscr{E} - \alpha') C_0 = \beta C_1.$$

Предположим, что на другом конце цепочки $(m = N)$ $C_N = 0$. Если N велико, то это не оказывает влияния на свойства поверхностных состояний. Тогда

$$C_m = \sin[(N - m)\theta], \qquad \mathscr{E} = \alpha + 2\beta\cos\theta.$$

Граничные условия удовлетворяются в начале координат, если θ — один из N корней уравнения

$$\frac{(\alpha - \alpha')}{\beta} + \cos\theta + \sin\theta \operatorname{ctg}(N\theta) = 0.$$

Пусть $\mathscr{E}' = (\mathscr{E} - \alpha)/2\beta$, тогда для решений, соответствующих нелокализованным (т. е. зонным) состояниям, $-1 < \mathscr{E}' < 1$. Существует по крайней мере $N - 1$ таких корней, и оставшийся корень θ является комплексным при условии, что

$$\left|\frac{\alpha - \alpha'}{\beta}\right| > 1 + \frac{1}{N}.$$

По мере удаления от свободного конца цепочки эта волновая функция, соответствующая поверхностному состоянию, быстро затухает. Величина θ имеет вид $i\xi$, или $\pi + i\xi$, где ξ — веществен-

ная и положительная величина. Для $\theta = i\xi$ величина $\mathscr{E}'$ положительна и

$$\mathscr{E} = \alpha + 2\beta \operatorname{ch} \xi,$$

в то время как для $\theta = \pi + i\xi$ величина $\mathscr{E}'$ отрицательна и

$$\mathscr{E} = \alpha - 2\beta \operatorname{ch} \xi.$$

Таким образом, можно отделить состояния электрона, находившегося у верхнего края зоны и отраженного от «поверхности», и находившегося у дна зоны и притянутого к «поверхности».

12.15. Обозначим примесный атом через λ. В этом случае рассматриваемые матричные элементы имеют вид

$$\mathscr{H}_{mm} = \alpha, \qquad \mathscr{H}_{00} = \alpha', \qquad \mathscr{H}_{m,\, m\pm 1} = \beta,$$

и, кроме того,

$$\mathscr{H}_{\lambda\lambda} = \alpha'', \qquad \mathscr{H}_{0\lambda} = \mathscr{H}_{\lambda 0} = \beta'.$$

Примесный атом взаимодействует только с атомами вблизи «поверхности» кристалла. Новые граничные условия на поверхности запишутся следующим образом:

$$(\mathscr{E} - \alpha')\, C_0 = \beta C_1 + \beta' C_\lambda,$$
$$(\mathscr{E} - \alpha'')\, C_\lambda = \beta' C_0.$$

Как и прежде, предполагаем $C_N = 0$ и вводим обозначения:

$$z = \frac{\alpha - \alpha'}{\beta}, \quad z' = \frac{\alpha - \alpha''}{\beta}, \quad \eta = \frac{\beta'}{\beta}, \quad \mathscr{E}' = \frac{\mathscr{E} - \alpha}{2\beta}.$$

Для коэффициентов C имеем решения

$$C_m = \sin\left[(N - m)\,\theta\right] \qquad (m = 0,\ 1,\ \ldots,\ N),$$
$$C_\lambda = \frac{\eta \sin N\theta}{z' + 2\cos\theta}.$$

Энергетические уровни задаются соотношением

$$\mathscr{E}' = \cos\theta,$$

где θ — значения $N + 1$ корней уравнения

$$(z + \cos\theta + \sin\theta \cdot \operatorname{ctg} N\theta)\,(z' + 2\cos\theta) = \eta^2.$$

Вещественными являются по крайней мере $N - 1$ решений, а два могут быть либо вещественными, либо комплексными в зависимости от величины и знака матричных элементов оператора $\mathscr{H}$.

Когда волновые функции затухают, они соответствуют одному состоянию, локализованному около примесного атома, и другому, локализованному вблизи поверхности. В этой ситуации возможно формирование локализованных ковалентных поверхностных связей между примесным атомом и поверхностью кристалла.

12.16. Поскольку потенциал вблизи минимума является параболическим, атомные волновые функции можно аппроксимировать следующим образом:

$$\Psi(x) = \exp(-ax^2).$$

Интегралы, фигурирующие в расчете, имеют вид

$$S(-n\pi) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-a(x+n\pi)^2] \exp(-ax^2)\, dx = \left(\frac{\pi}{2a}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2} an^2\pi^2\right),$$

$$H(-n\pi) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-a(x+n\pi)^2] [(2a - 4a^2x^2 - 3 - 2\cos 2x) \exp(-ax^2)]\, dx = \exp\left(-\frac{1}{2} an^2\pi^2\right) \left\{\left(\frac{1}{2}\pi a\right)^{1/2} (1 - an^2\pi^2) - \left(\frac{2\pi}{a}\right)^{1/2} \left[\frac{3}{2} + \exp\left(-\frac{1}{2a}\right) \cos(n\pi)\right]\right\}.$$

Пренебрегая при суммировании всеми членами, кроме двух, соответствующих двум соседним ячейкам, получаем

$$\mathscr{E} = a - 3 - 2\exp\left(-\frac{1}{2a}\right) + \left\{2\cos\pi k) \exp\left(-\frac{a\pi^2}{2}\right) \left[a - \pi^2a^2 - 3 + 2\exp\left(-\frac{1}{2a}\right)\right]\right\} \left[1 + 2\cos(\pi k) \exp\left(-\frac{a\pi^2}{2}\right)\right]^{-1}.$$

Условие минимума величины $\mathscr{E}$ как функции a, т. е. $\partial\mathscr{E}/\partial a = 0$, дает уравнение для $\cos\pi k$ для каждого значения a. Значения $\mathscr{E}$, a и k, полученные таким способом, приведены в табл. 12.16.1.

Таблица 12.16.1

a	0,674	0,680	0,700	0,750	0,800	0,900	0,910
k	0,0	0,37	0,502	0,623	0,703	0,925	1,0
$\mathscr{E}$	−3,463	−3,363	−3,277	−3,163	−3,070	−2,884	−2,870

Заметим, что на границе зоны результаты этого расчета получаются менее точными, чем полученные в задаче 12.12. Это объясняется тем, что волновая функция состояния на границе зоны лучше описывается комбинацией волновой функции основного состояния и атомных функций возмущенных состояний, а в нашем разложении последние опущены.

12.17. Вдоль направления [100] расположены две зоны: однократно вырожденная с энергией состояний $\mathscr{E} = Ak_x^2$ и двукратно вырожденная с $\mathscr{E} = Bk_x^2$ для каждого уровня.

Вдоль направления [111] снова имеются: зона однократного вырождения $\mathscr{E} = (A + 2B - 2C)\, k_x^2$ и зона двукратного вырождения $\mathscr{E} = (A + 2B + 2C)\, k_x^2$ для каждого уровня.

Вдоль неособых направлений (т. е. направлений, не обладающих симметрией) существуют три зоны. При $k = 0$ все уровни трехкратно вырождены. На плоскости k_x, k_y кривые постоянной энергии представляют собой окружности

$$\mathscr{E} = B\,(k_x^2 + k_y^2)$$

и кривые, удовлетворяющие равенствам

$$\mathscr{E} = \frac{1}{2}\,(A + B)\,(k_x^2 + k_y^2) \pm \left[\frac{1}{4}\,(A - B)^2\,(k_x^2 - k_y^2)^2\right]^{1/2} + C^2 k_x^2 k_y^2,$$

вытекающим из уравнения

$$\begin{vmatrix} Ak_x^2 + Bk_y^2 - \mathscr{E} & Ck_x k_y \\ Ck_x k_y & Ak_y^2 + Bk_x^2 - \mathscr{E} \end{vmatrix} = 0.$$

Если C — малая величина, то мы получим

$$\mathscr{E} = \begin{cases} Ak_x^2 + Bk_y^2 + \dfrac{Ck_x^2 k_y^2}{(A - B)\,(k_x^2 - k_y^2)}, \\[2ex] Bk_x^2 + Ak_y^2 - \dfrac{Ck_x^2 k_y^2}{(A - B)\,(k_x^2 - k_y^2)}, \end{cases}$$

исключая область вблизи $k_x = k_y$, где

$$\mathscr{E} = (A + B)\, k_x^2 \pm Ck_x^2.$$

Эти кривые обусловливают «искривление» энергетических поверхностей для дырок вблизи потолка валентной зоны в германии.

12.18. Функция Ванье $a\,(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i)$ для одной зоны определяется соотношением

$$a\,(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i) = \frac{1}{\Omega_B} \int \Psi_{\boldsymbol{k}}\,(\boldsymbol{r}) \exp\,(-i\boldsymbol{R}_i \boldsymbol{k})\, d\boldsymbol{k},$$

где интеграл берется по всем состояниям внутри зоны, и Ω_B — объем зоны Бриллюэна. Соотношение ортогональности имеет вид

$$\int\limits_{\text{all sp}} a^*\,(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j) \cdot a\,(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i)\, d\boldsymbol{r} =$$

$$= \frac{1}{\Omega_B^2} \int\limits_{\text{all sp}} d\boldsymbol{r} \int\limits_{Z} \Psi_{\boldsymbol{k}}^*\,(\boldsymbol{r}) \exp\,(i\boldsymbol{R}_j \cdot \boldsymbol{k})\, d\boldsymbol{k} \int\limits_{Z} \Psi_{\boldsymbol{k}'}\,(\boldsymbol{r}) \exp\,(-i\boldsymbol{R}_i \cdot \boldsymbol{k}')\, d\boldsymbol{k}' =$$

$$= \frac{1}{\Omega_B^2} \int\limits_{Z} \exp\,(i\boldsymbol{R}_j \cdot \boldsymbol{k}) \exp\,(-i\boldsymbol{R}_i \cdot \boldsymbol{k}')\, d\boldsymbol{k}\, d\boldsymbol{k}' \int\limits_{\text{all sp}} \Psi_{\boldsymbol{k}'}\,(\boldsymbol{r})\, \Psi_{\boldsymbol{k}}\,(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r},$$

где all sp означает, что интеграл берется по всему пространству,

Z — по зоне. Так как второй интеграл обращается в нуль при $\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}'$, а первый интеграл обращается в нуль при $\boldsymbol{R}_i \neq \boldsymbol{R}_j$, то

$$a(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)=\frac{1}{\Omega_B}\int\limits_Z \Psi_k(\boldsymbol{r})\exp(-i\boldsymbol{R}_i\cdot\boldsymbol{k})\,d\boldsymbol{k}.$$

Разлагая $\Psi_k(\boldsymbol{r})$ по собственным функциям импульса $\nu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)$, имеем

$$a(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_j)=\frac{1}{\Omega_B}\int\limits_Z \exp(-i\boldsymbol{R}_i\cdot\boldsymbol{k})\,d\boldsymbol{k}\sum_{\boldsymbol{K}_n}\nu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\cdot\boldsymbol{r}]=$$

$$=\frac{1}{\Omega_B}\int\limits_Z \sum \nu(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)\exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n)(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)]\,d\boldsymbol{k},$$

так как $\exp(-i\boldsymbol{K}_n\cdot\boldsymbol{R}_i)=1$.

Интегрирование по зоне и суммирование по всем $\boldsymbol{K}_n$ эквивалентно интегрированию по всем значениям $\boldsymbol{k}$. Поскольку $\Omega_B=(2\pi)^3/\Omega$ (где Ω — объем ячейки решетки), то получаем

$$a(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)=\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int\limits_{\boldsymbol{k}\text{-sp}}\nu(\boldsymbol{k})\exp[i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_i)]\,d\boldsymbol{k}.$$

В частности,

$$a(\boldsymbol{r})=\frac{\Omega}{(2\pi)^3}\int\limits_{\boldsymbol{k}\text{-sp}}\nu(\boldsymbol{k})\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{k}.$$

Здесь $\boldsymbol{k}$-sp означает, что интеграл берется по всему $\boldsymbol{k}$-пространству.

12.19. Волновые функции электронов (вычислены ли они приближенно, или нет) должны преобразовываться как базисные функции неприводимых представлений группы симметрии волнового вектора $\boldsymbol{k}$. Такая группа либо оставляет $\boldsymbol{k}$ инвариантным, либо преобразует его в вектор $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n$, где $\boldsymbol{K}_n$ — вектор обратной решетки.

Для $\boldsymbol{k}=(\pi/d,\pi/d)$ эта группа операций симметрии преобразует $\boldsymbol{k}$ следующим образом:

E	$(\pi/d,\ \pi/d)\to(\pi/d,\ \pi/d)$	— тождественное преобразование;
2_z	$(\pi/d,\ \pi/d)\to(-\pi/d,\ -\pi/d)$	— поворот на π вокруг оси z;
4_z 4_z^3	$(\pi/d,\ \pi/d)\to(\pi/d,\ -\pi/d)$ $(\pi/d,\ \pi/d)\to(-\pi/d,\ \pi/d)$	— поворот на $\pi/2$ вокруг оси z;
m_x m_y	$(\pi/d,\ \pi/d)\to(-\pi/d,\ \pi/d)$ $(\pi/d,\ \pi/d)\to(\pi/d,\ -\pi/d)$	— отражение в плоскостях, перпендикулярных осям x и y;
m_d $m_{d'}$	$(\pi/d,\ \pi/d)\to(\pi/d,\ \pi/d)$ $(\pi/d,\ \pi/d)\to(-\pi/d,\ -\pi/d)$	— отражение в вертикальных плоскостях, перпендикулярных $\boldsymbol{k}$ и содержащих $\boldsymbol{k}$.

Как показано выше, группа операций симметрии волнового вектора распадается на пять типов различных операций; таким образом, имеется пять различных неприводимых представлений.

Поскольку у нас имеется только четыре плоские волны, то мы можем построить самое большее четыре базисных функции, ибо такие функции должны быть независимы и ортогональны. Поль-

Таблица 12.19.1

	E	2_z	4_z	m_x	m_d
R_1	1	1	1	1	1
R_2	1	1	1	—1	—1
R_3	1	1	—1	1	—1
R_4	1	1	—1	—1	1
R_5	2	—2	0	0	0

зуясь таблицей характеров для этой группы (табл. 12.19.1), построим четыре базисные функции и получим: одну функцию, преобразующуюся как R_1, другую — как R_4 и две — как R_5:

$$\cos\frac{\pi x}{d}\cos\frac{\pi y}{d} \qquad (R_1),$$

$$\sin\frac{\pi x}{d}\sin\frac{\pi y}{d} \qquad (R_4),$$

$$\left.\begin{array}{l}\cos\frac{\pi x}{d}\sin\frac{\pi y}{d}\\ \sin\frac{\pi x}{d}\cos\frac{\pi y}{d}\end{array}\right\} \qquad (R_5).$$

На языке теории энергетической зонной структуры можно сказать, что четырехкратно вырожденное состояние при $(\pi/d,\ \pi/d)$ в приближении свободных электронов расщепляется в реальном кристалле на четыре уровня: двукратно вырожденный уровень (R_5) и два однократно вырожденных уровня $(R_1,\ R_4)$.

Двукратное вырождение сохраняется для любого сколь угодно большого возмущения при условии, что оно не нарушает симметрию решетки.

12.20. Этот расчет основывается на том факте, что потенциал в решетке является слабым псевдопотенциалом. Четыре плоские волны, использованные в разложении волновой функции, задаются в виде

$$\exp\left[i\,(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{K}_n)\cdot\boldsymbol{r}\right],$$

где $\boldsymbol{K}_n = (000),\ (002),\ (111),\ (1\bar{1}1)$.

Матрица, определяющая собственные значения энергии, имеет вид

$$\begin{Vmatrix} \frac{\boldsymbol{k}^2}{m^*}-\mathscr{E} & V(200) & V(111) & V(111) \\ V(200) & \frac{[\boldsymbol{k}-(200)]^2}{m^*}-\mathscr{E} & V(111) & V(111) \\ V(111) & V(111) & \frac{[\boldsymbol{k}-(111)]^2}{m^*}-\mathscr{E} & V(200) \\ V(111) & V(111) & V(200) & \frac{[\boldsymbol{k}-(1\bar{1}1)]^2}{m^*}-\mathscr{E} \end{Vmatrix}.$$

Таблица 12.20.1

k	$\mathscr{E}_k$, Ry	k	$\mathscr{E}_k$, Ry	k	$\mathscr{E}_k$, Ry	k	$\mathscr{E}_k$, Ry
(000)	−0,002	$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$	0,610	$\left(\frac{1}{2}01\right)$	1,012 }	(001)	0,799
	2,506		0,665		1,012 }		0,904
	2,614		2,318		1,063		1,652
	3,417		2,381		1,181		1,766

Чтобы получить собственные значения для точек разной симметрии, матрицу следует привести к диагональному виду, в результате чего получим табл. 12.20.1.

Ход $\mathscr{E}$ для промежуточных точек показан на рис. 12.20.1.

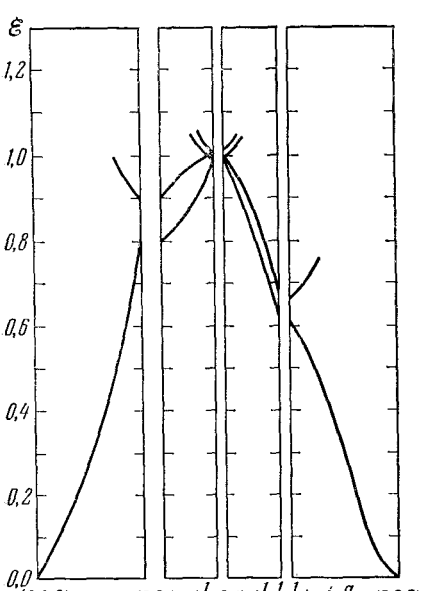


Рис. 12.20.1. Энергетические зоны Al для случая четырех плоских волн.

13. Свойства однородных полупроводников

13.1. В металле избыточную по отношению к нормальной концентрацию электронов можно создать, только внося на образец электростатический заряд. При таких обстоятельствах в высокопроводящем веществе избыточные заряды очень быстро распределяются по образцу так, что вскоре установится равновесное состояние, при котором электрическое поле в каждой точке внутри станет равным нулю. В простейшем случае непосредственно из закона Гаусса (а также из закона Кулона) следует, что это условие выполняется только тогда, когда суммарный электростатический заряд располагается на поверхности образца [87]. Любые избыточные электроны, введенные таким образом, появляются, следовательно, как поверхностные заряды, оставляющие неизменной объемную концентрацию электронов, а значит, и объемную проводимость.

Явления, наблюдаемые в полупроводнике, можно правильно описать, если предположить, что существует два типа носителей, имеющих заряды противоположного знака, а именно — отрицательные электроны и положительные дырки. Каждый тип носителей дает независимый вклад в объемную электропроводность. Избыточные

электроны и дырки можно вводить *парами* таким образом, чтобы объемная концентрация носителей обоих типов могла изменяться без образования результирующей плотности электростатического заряда. Модуляция проводимости наблюдается соответственно всякий раз, когда образуются избыточные пары электрон — дырка. Это можно осуществить, облучая кристалл светом, энергия фотонов которого достаточна для того, чтобы вырвать электрон из валентной зоны и «перебросить» его через запрещенную зону в зону проводимости, оставив дырку в валентной зоне, или прикладывая такую разность потенциалов, при которой электрон может пройти через $p-n$-переход или через контакт металл — полупроводник.

Конечно, можно модулировать проводимость металла, модулируя подвижность носителей заряда, а не их концентрацию; это можно сделать с помощью внешнего магнитного поля. Этот способ изменения проводимости основан на эффекте магнетосопротивления. Однако глубина такой модуляции при доступных напряженностях магнитного поля совсем мала и не позволяет реализовать сильные и практически полезные эффекты, подобные упомянутым выше эффектам, которые связаны с объемной модуляцией проводимости полупроводника.

13.2. В любом полупроводнике равновесные концентрации электронов n_0 (в зоне проводимости) и дырок p_0 (в валентной зоне) можно записать в виде

$$n_0 = \int f_0(\mathscr{E})\, g_c(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}, \tag{13.2.1}$$

$$p_0 = \int [1 - f_0(\mathscr{E})]\, g_v(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}, \tag{13.2.2}$$

где $f_0(\mathscr{E})$ — функция распределения Ферми — Дирака

$$f_0(\mathscr{E}) = \frac{1}{1 + \exp[(\mathscr{E} - \mathscr{E}_F)/kT]}. \tag{13.2.3}$$

Функции плотности состояний $g_c(\mathscr{E})$ для зоны проводимости и $g_v(\mathscr{E})$ для валентной зоны можно аппроксимировать функциями плотности состояний свободной частицы [27]:

$$g_c(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = 8\sqrt{2}\,\pi h^{-3} m_n^{*3/2} (\mathscr{E} - \mathscr{E}_c)^{1/2}\, d\mathscr{E}, \tag{13.2.4}$$

$$g_v(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = 8\sqrt{2}\,\pi h^{-3} m_p^{*3/2} (\mathscr{E}_v - \mathscr{E})^{1/2}\, d\mathscr{E}. \tag{13.2.5}$$

Интегралы в выражениях (13.2.1) и (13.2.2) берутся соответственно по зоне проводимости и валентной зоне.

Из выражений (13.2.1) и (13.2.2) следует, что величины n_0 и p_0 могут трактоваться как площади областей под кривыми $f_0(\mathscr{E})\, g_c(\mathscr{E})$ и $[1 - f_0(\mathscr{E})]\, g_v(\mathscr{E})$ (см. заштрихованные области на рис. 13.2.1). На рис. 13.2.1 эти кривые приведены для трех случаев: образец «почти собственного» полупроводника ($n_0 \approx p_0$), образец сильнолегированного полупроводника n-типа ($n_0 \gg p_0$), образец сильнолегированного полупроводника p-типа ($n_0 \ll p_0$).

Из приведенных графиков видно, что уровень Ферми должен располагаться около середины запрещенной зоны для образцов с проводимостью, близкой к собственной (если бы это было не так, то n_0 и p_0 не были бы приблизительно равными).

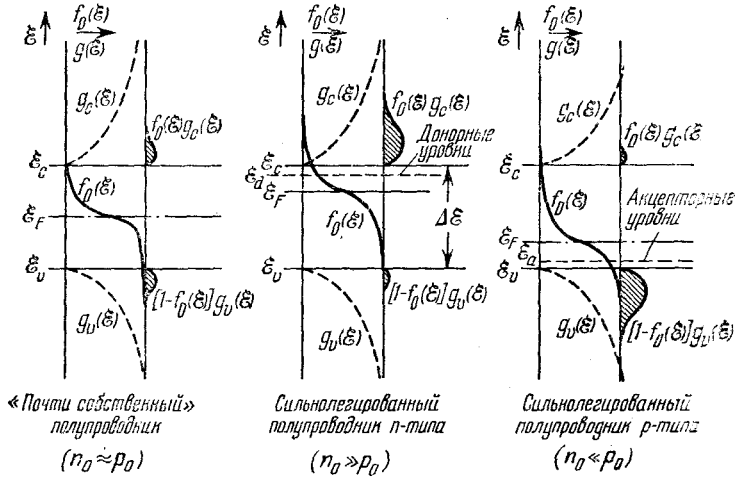


Рис. 13.2.1. Распределение электронов и дырок в полупроводнике.

Из аналогичного рассуждения следует, что в образце n-типа уровень Ферми должен быть выше, а в образце p-типа — ниже, чем в образце с почти собственной проводимостью. Заметим также, что если образец содержит лишь небольшое количество донорных или акцепторных примесей, уровень Ферми должен быть на несколько kT дальше от края ближайшей зоны. (Вспомним, что $kT = 1/40$ *эв* при 300 °K, $\Delta\mathscr{E} = \mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v = 0{,}72$ *эв* для Ge и 1,15 *эв* для Si.)

При таких условиях для каждого значения энергии в зоне проводимости $(\mathscr{E} - \mathscr{E}_F)/kT \gg 1$ и для каждого значения энергии в валентной зоне $(\mathscr{E}_F - \mathscr{E})/kT \gg 1$. Это означает, что для зоны проводимости $(\mathscr{E} > \mathscr{E}_c)$

$$f_0(\mathscr{E}) \approx \exp[-(\mathscr{E} - \mathscr{E}_F)/kT], \tag{13.2.6}$$

а для валентной зоны

$$1 - f_0(\mathscr{E}) = \frac{1}{1 + \exp[(\mathscr{E}_F - \mathscr{E})/kT]} \approx \exp[-(\mathscr{E}_F - \mathscr{E})/kT]. \tag{13.2.7}$$

Эти выражения означают, что при описанных выше условиях распределение Ферми — Дирака электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне можно очень хорошо аппроксимировать распределением Максвелла — Больцмана (13.2.6) и (13.2.7).

Подставим выражения (13.2.4) и (13.2.6) в (13.2.1) и (13.2.5), а (13.2.7) в (13.2.2). При этом пределы для интеграла по зоне проводимости следует выбрать так: от дна зоны проводимости $\mathscr{E}_c$ до $+\infty$, и для интеграла по валентной зоне — от $-\infty$ до $\mathscr{E}_v$ (потолка валентной зоны). Тогда, соответственно изменяя начало отсчета энергий для n_0 и p_0, получим выражения

$$n_0 = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3}(m_n^* kT)^{3/2} \exp[(\mathscr{E}_F - \mathscr{E}_c)/kT] \cdot \int_0^\infty x_c^{1/2} \exp(-x_c)\, dx_c, \quad (13.2.8)$$

$$p_0 = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3}(m_p^* kT)^{3/2} \exp[(\mathscr{E}_v - \mathscr{E}_F)/kT] \cdot \int_0^\infty x_v^{1/2} \exp(-x_v)\, dx_v, \quad (13.2.9)$$

где

$$x_c = (\mathscr{E} - \mathscr{E}_c)/kT, \qquad x_v = (\mathscr{E}_v - \mathscr{E})/kT. \quad (13.2.10)$$

Верхний предел интеграла по зоне проводимости мы взяли равным $+\infty$, а не действительной энергии, соответствующей вершине зоны проводимости; возникающая при этом погрешность невелика, поскольку значение функции распределения $f_0(\mathscr{E})$ с увеличением $\mathscr{E}$ уменьшается так быстро, что в любом случае сколько-нибудь значительный вклад в интеграл дает лишь часть зоны проводимости. Аналогично можно объяснить, почему за нижний предел интеграла для валентной зоны выбрана $-\infty$.

Интегралы в выражениях (13.2.8) и (13.2.9) можно оценить с помощью таблиц или заметив, что каждый интеграл сводится к гамма-функции $\Gamma(^3/_2) = \sqrt{\pi}/2$. Подставляя эту величину, можно получить

$$n_0 = U_c \exp[-(\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_F)/kT], \quad (13.2.11)$$

$$p_0 = U_v \exp[-(\mathscr{E}_F - \mathscr{E}_v)/kT], \quad (13.2.12)$$

где

$$U_c = 2(2\pi m_n^* kT/h^2)^{3/2}, \qquad U_v = 2(2\pi m_p^* kT/h^2)^{3/2}. \quad (13.2.13)$$

Согласно (13.2.11), (13.2.12) и (13.2.13) произведение $n_0 p_0$ (при фиксированной температуре) имеет постоянное значение

$$n_0 p_0 = U_c U_v \exp(-\Delta\mathscr{E}/kT) = \\ = 4\left(\frac{2\pi (m_n^* m_p^*)^{1/2} kT}{h^2}\right) \exp(-\Delta\mathscr{E}/kT), \quad (13.2.14)$$

где $\Delta\mathscr{E} = \mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v$ — ширина запрещенной энергетической зоны между зоной проводимости и валентной зоной. Это и есть закон действующих масс для полупроводников. Заметим, что приближение Больцмана (и, следовательно, закон действующих масс) не выполняется, когда экспоненциальный множитель в (13.2.11) или в (13.2.12) равен единице или больше, т. е. когда $n_0 > U_c$ или $p_0 > U_v$. В германии и кремнии при комнатной температуре значения U_c и U_v порядка 10^{19} *см*$^{-3}$.

В собственном полупроводнике концентрации n_0 и p_0 равны. Подставляя $n_0 = p_0 = n_i$ (n_i — концентрация электронов и дырок собственного полупроводника) в (13.2.14), получим

$$n_0 p_0 = n_i^2(T), \tag{13.2.15}$$

где

$$n_i = \sqrt{U_c U_v} \exp(-\Delta\mathscr{E}/2kT) = \\ = 2\left(\frac{2\pi (m_n^* m_p^*)^{1/2} kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp(-\Delta\mathscr{E}/2kT). \tag{13.2.16}$$

Концентрация носителей тока в собственном полупроводнике будет, очевидно, экспоненциальной функцией температуры с энергией активации $\Delta\mathscr{E}/2$.

13.3. В общих выражениях (13.2.11) и (13.2.12) для n_0 и p_0 содержится также зависимость n_0 и p_0 от $\mathscr{E}_F$. Однако для собственного полупроводника $n_0 = p_0 = n_i$.

Приравнивая правые части выражений (13.2.11) и (13.2.12) и решая полученное уравнение относительно $\mathscr{E}_F$ с учетом (13.2.13), получаем

$$\mathscr{E}_F = \frac{1}{2}(\mathscr{E}_c + \mathscr{E}_v) + kT \ln (m_p^*/m_n^*)^{3/4}. \tag{13.3.1}$$

Отсюда ясно, что при $m_n^* = m_p^*$ уровень Ферми лежит в запрещенной зоне посередине между краями зоны проводимости и валентной зоны; если $m_p^* > m_n^*$, то он смещается слегка вверх из этого положения, если $m_n^* > m_p^*$, он смещается вниз.

Поскольку kT обычно много меньше ширины запрещенной зоны $\Delta\mathscr{E}$, то даже если одна эффективная масса много больше другой, смещение уровня Ферми от среднего положения между зонами (в масштабе энергии запрещенной зоны) будет не очень большим.

13.4. В теории Бора для водородоподобных атомов орбитальный угловой момент квантуется,

$$L_n = n\hbar \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots). \tag{13.4.1}$$

Кроме того, для круговых орбит центростремительную силу $mv^2/r = mr\omega^2$ можно приравнять силе кулоновского притяжения $-e^2/\varepsilon r^2$, где ε — диэлектрическая проницаемость среды:

$$\frac{e^2}{\varepsilon r_n^2} = m_n^* r_n \omega_n^2, \tag{13.4.2}$$

здесь r_n — радиус орбиты, а ω_n — орбитальная угловая скорость для орбиты, на которой угловой момент равен $n\hbar$. Из соотношений (13.4.1) и (13.4.2) легко найти r_n и ω_n (напомним, что $L_n = m_n^* r_n^2 \omega_n$):

$$r_n = \frac{\varepsilon n^2 \hbar^2}{m_n^* e^2}, \tag{13.4.3}$$

$$\omega_n = \frac{m_n^* e^4}{\varepsilon^2 n^3 \hbar^3}. \tag{13.4.4}$$

Кинетическая энергия электрона в n-м состоянии

$$\mathscr{E}_k = \frac{1}{2} m_n^* v_n^2 = \frac{1}{2} m_n^* r_n^2 \omega_n^2 = \frac{m_n^* e^4}{2\varepsilon^2 n^2 \hbar^2}, \tag{13.4.5}$$

а потенциальная энергия

$$\mathscr{E}_p = -\frac{e^2}{\varepsilon r_n^2} = -\frac{m_n^* e^4}{\varepsilon^2 n^2 \hbar^2}. \tag{13.4.6}$$

Сумма двух последних величин представляет собой полную энергию системы

$$\mathscr{E}_n = -\frac{m_n^* e^4}{2\varepsilon^2 n^2 \hbar^2}. \tag{13.4.7}$$

При $\varepsilon = 1$ и $m_n^* = m$ эти уравнения относятся к атому водорода, для которого энергия ионизации основного состояния $\mathscr{E}_1 = 13{,}6$ *эв*, а радиус наименьшей орбиты $r_1 = 0{,}528$ Å. В случае германия, для которого $\varepsilon = 16$, а $m_n^* \approx {}^1/_4 m$, из (13.4.7) и (13.4.3) следует, что энергия ионизации основного состояния донора приблизительно в 1000 раз меньше, а первый боровский радиус приблизительно в 64 раза больше. Это означает, что $\mathscr{E}_1 \approx 0{,}013$ *эв*, $r_1 = 34$ Å. Тот факт, что рассчитанный боровский радиус много больше, чем межатомное расстояние (2,4 Å), согласуется с нашей моделью (водородоподобный атом в однородном изотропном диэлектрике). Если бы оказалось иначе, возникли бы серьезные сомнения относительно правомерности такой модели. Поскольку энергия ионизации при обычных температурах много меньше kT, то при нормальных условиях донорные уровни будут почти полностью ионизованы. Таким образом, полученные величины удовлетворительно согласуются с оценками энергии ионизации донора, полученными из измерений инфракрасного поглощения и низкотемпературной проводимости.

Подобным же образом можно рассмотреть и акцепторные уровни.

13.5. Имеется особенность, связанная со статистикой занятия донорных уровней в полупроводнике, которая требует, чтобы их функция распределения несколько отличалась от обычного выражения Ферми—Дирака. Каждый уровень основного состояния донора имеет двукратное спиновое вырождение. Если один из двух имеющихся уровней основного состояния уже занят, то другой не может быть занят, так как необходим только один электрон, чтобы удовлетворить требованиям валентности донорного атома.

Рассмотрим систему, в которой уровни энергии $\mathscr{E}_1, \mathscr{E}_2, \mathscr{E}_3, \ldots, \mathscr{E}_n$ со степенями вырождения $g_1, g_2, g_3, \ldots, g_n$ именно таковы. Для i-го уровня энергии имеется g_i квантовых состояний и, скажем, N_i электронов, которые могут занимать эти состояния. Число способов размещения одного из этих электронов по имеющимся состояниям равно, конечно, g_i. Число способов размещения

второго электрона, однако, есть $g_i - 2$, так как присутствие первого электрона исключает присутствие другого из-за того, что состояние с противоположным спином занято. Соответственно имеется $g_i - 4$ состояний, где может размещаться третий электрон, и так далее.

Число способов размещения N_i неразличимых между собой электронов по g_i состояниям такого вида будет

$$\frac{g_i(g_i-2)(g_i-4)\ldots(g_i-2N_i+2)}{N_i!} = \frac{2^{1/2 g_i}\,(1/2 g_i)!}{2^{1/2 g_i - N_i}\,N_i!\,(1/2 g_i - N_i)!}. \qquad (13.5.1)$$

Множитель $N_i!$ появляется в знаменателе именно из-за неразличимости индивидуальных электронов; размещения, различающиеся только перестановками электронов между собой, нельзя рассматривать как различные.

Полное число способов размещения электронов по уровням энергии такое, что N_1 электронов занимают уровень $\mathscr{E}_1$, N_2 занимают $\mathscr{E}_2$, N_i занимают $\mathscr{E}_i$ и т. д., и оно равно произведению множителей вида (13.5.1), относящихся к отдельным уровням. Обозначая это число через $Q_d(N_1, N_2, \ldots, N_n)$, можно написать

$$Q_d(N_1, N_2, \ldots, N_n) = \prod_{i=1}^{n} \frac{2^{N_i}\,(1/2 g_i)!}{N_i!\,(1/2 g_i - N_i)!}. \qquad (13.5.2)$$

Теперь необходимо узнать, при каких значениях $N_1, N_2, \ldots, N_n$ величина Q будет максимальной и в то же время будет удовлетворять условиям постоянства полного числа частиц в системе и постоянства их полной энергии (при фиксированной температуре).

Ответ на этот вопрос можно получить, используя метод неопределенных множителей Лагранжа [27]. Используя эту методику, необходимо составить форму из Q_d (но лучше $\ln Q_d$) с добавлением упомянутых дополнительных условий, вводя неопределенные множители α и β, и искать условный экстремум этой формы относительно N_i. Это приводит к системе уравнений

$$\frac{\partial(\ln Q_d)}{\partial N_j} + \alpha\frac{\partial\varphi}{\partial N_j} + \beta\frac{\partial\psi}{\partial N_j} = 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, n), \qquad (13.5.3)$$

где

$$\varphi(N_1, N_2, \ldots, N_n) = \sum_i N_i = N = \text{const}, \qquad (13.5.4)$$

$$\psi(N_1, N_2, \ldots, N_n) = \sum_i \mathscr{E}_i N_i = U = \text{const}. \qquad (13.5.5)$$

Решение уравнений (13.5.3) дает максимальное значение величины $\ln Q_d$, а не Q_d; но ясно, что ряд величин $N_1, N_2, \ldots, N_n$, приводящий к максимальной величине $\ln Q_d$, будет давать также и максимальную величину Q_d. Уравнения (13.5.4) и (13.5.5) выражают тот факт, что полное число частиц в системе и их полная энергия должны быть постоянными. Другими словами, могут

быть допущены только наборы значений $N_1, N_2, \ldots, N_n$, которые оставляют эти две величины постоянными. Но, применяя к величине (13.5.2) приближенную формулу

$$\ln(x!) \approx x \ln x - x, \tag{13.5.6}$$

выполняющуюся тем лучше, чем больше x, можно записать

$$\ln Q_d = \sum_i N_i \ln 2 + \sum_i {}^1/_2 g_i \ln({}^1/_2 g_i) - \sum_i N_i \ln N_i - \\ - \sum_i ({}^1/_2 g_i - N_i) \ln({}^1/_2 g_i - N_i). \tag{13.5.7}$$

Вспоминая, что величины $N_1, N_2, \ldots, N_n$ (за исключением ограничений, упомянутых выше) независимы, получаем

$$\frac{\partial \sum_i N_i}{\partial N_j} = 1, \qquad \frac{\partial \sum_i \mathscr{E}_i N_i}{\partial N_j} = \mathscr{E}_j \quad \text{и т. д.},$$

что приводит к следующему:

$$\frac{\partial(\ln Q_d)}{\partial N_j} = \ln\frac{2}{N_j} + \ln\left(\frac{g_j}{2} - N_j\right) = \ln\left(\frac{g_j}{N_j} - 2\right), \tag{13.5.8}$$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial N_j} = 1, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial N_j} = \mathscr{E}_j. \tag{13.5.9}$$

Система уравнений (13.5.3) сводится в этом случае к набору независимых уравнений вида

$$\ln\left(\frac{g_j}{N_j} - 2\right) = -\alpha - \beta\mathscr{E}_j. \tag{13.5.10}$$

Каждое уравнение (13.5.10) можно решить относительно N_j/g_j. Отношение N_j/g_j, имеющее одинаковый вид для любого j, является по определению функцией распределения. Итак, получим

$$f_0(\mathscr{E}_j) = \frac{N_j}{g_j} = \frac{{}^1/_2}{1 + {}^1/_2 \exp(-\alpha - \beta\mathscr{E}_j)}. \tag{13.5.11}$$

В общем случае неопределенную константу α можно идентифицировать с энергией Ферми $\mathscr{E}_F$, а именно

$$\alpha = \mathscr{E}_F/kT, \tag{13.5.12}$$

а величине β нужно приписать величину $-1/kT$ [27]. Сделав эти подстановки для донора, получим

$$f_0^d(\mathscr{E}) = \frac{{}^1/_2}{1 + {}^1/_2 \exp[(\mathscr{E} - \mathscr{E}_F)/kT]}. \tag{13.5.13}$$

В случае донорных уровней в полупроводнике $g_j = 2N_d$, где N_d — число донорных атомов, вызванных двукратным спиновым вырождением, и формула (13.5.11) дает для числа электронов n_d, занимающих донорные места,

$$n_d = \frac{N_d}{1 + {}^1/_2 \exp[(\mathscr{E}_d - \mathscr{E}_F)/kT]}, \tag{13.5.14}$$

где $\mathscr{E}_d$ — энергия электрона на донорном уровне.

В полупроводниковом кристалле, содержащем донорные примеси, действуют тогда две функции распределения, а именно: обычное распределение Ферми (13.2.3) для электронов на уровнях зоны проводимости и валентной зоны, и функция (13.5.13) — для электронов на донорных уровнях. Полную концентрацию электронов N (как на донорных уровнях, так и в зоне проводимости) можно считать просто суммой n_0 и n_d:

$$N = n_0 + n_d = \int_{\mathscr{E}_c}^{\infty} f_0(\mathscr{E})\, g_c(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \frac{N_d}{1 + {}^1/_2 \exp\left[(\mathscr{E}_d - \mathscr{E}_F)/kT\right]}. \qquad (13.5.15)$$

При этом величина $\mathscr{E}_F$, фигурирующая в обеих функциях распределения $f_0(\mathscr{E})$ и $f_0^d(\mathscr{E})$, будет, очевидно, одна и та же, и ее можно найти, решая уравнение (13.5.15) относительно $\mathscr{E}_F$.

13.6. В кристалле, который является электрически нейтральным, полная сумма зарядов всех носителей и примесных ионов должна быть равна нулю. Если на единицу объема приходится N_d донорных атомов, из которых n_d не отдали свои электроны (и, следовательно, нейтральны), то оставшиеся $N_d - n_d$ доноров (на единицу объема) будут ионизованы (следовательно, положительно заряжены).

Аналогично на единицу объема приходится $N_a - p_a$ отрицательно заряженных ионизованных акцепторов, где p_a — число акцепторных атомов, не захвативших электроны. Условие электронейтральности можно тогда записать так:

$$e\,(p_0 - n_0 + N_d - n_d - N_a + p_a) = 0. \qquad (13.6.1)$$

Если же все доноры и акцепторы ионизованы, тогда $n_d = p_a = 0$, и равенство (13.6.1) примет вид

$$p_0 - n_0 + N_d - N_a = 0. \qquad (13.6.2)$$

Но согласно (13.2.15) $p_0 = n_i^2/n_0$, где n_i определено соотношением (13.2.16). Подставляя $p_0 = n_i^2/n_0$ в условие (13.6.2) и находя из него n_0, получим

$$n_0 = \frac{1}{2}(N_d - N_a) + \sqrt{\frac{1}{4}(N_d - N_a)^2 + n_i^2}. \qquad (13.6.3)$$

В полученном решении квадратного уравнения знак радикала (корня) можно взять положительным, так как концентрация n_0 должна уменьшаться до $+n_i$, если $N_d = N_a = 0$.

Аналогично вместо n_0 можно подставить n_i^2/p_0 в (13.6.2) и решить полученное уравнение, что даст

$$p_0 = -\frac{1}{2}(N_d - N_a) + \sqrt{\frac{1}{4}(N_d - N_a)^2 + n_i^2}. \qquad (13.6.4)$$

Заметим, что если речь идет о заполнении уровней зоны проводимости и валентной зоны носителями тока, то чистые кристаллы, в которых $N_d = N_a = 0$, и скомпенсированные кристаллы,

в которых $N_d = N_a \neq 0$, совершенно тождественны; в обоих случаях $n_0 = p_0 = n_i$. Для сильнолегированных кристаллов n-типа ($N_d - N_a \gg n_i$)

$$n_0 \approx N_d - N_a, \qquad p_0 \approx n_i^2 / (N_d - N_a);$$

для сильнолегированных образцов p-типа ($N_a - N_d \gg n_i$)

$$p_0 \approx N_a - N_d, \qquad n_0 \approx n_i^2 / (N_a - N_d).$$

13.7. Пользуясь формулами (13.2.11) и (13.5.14), составим отношение концентрации электронов проводимости n_0 к полной возможной концентрации электронов проводимости $n_0 + n_d$:

$$\frac{n_0}{n_0 + n_d} = \frac{1}{1 + \frac{U_c}{2N_d} \exp\left[-(\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_d)/kT\right]}. \qquad (13.7.1)$$

Предположим далее, что экспоненциальный член в знаменателе много больше единицы. Разность $\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_d$ есть энергия ионизации донора, которая для германия при температурах выше 150 °К обычно меньше kT.

При этих условиях упомянутая выше экспонента близка к единице, и тогда, если $N_d \ll U_c$, указанное отношение будет очень малым, что будет соответствовать полной ионизации донорных уровней. Для кремния энергии ионизации доноров несколько бо́льшие, чем для германия, и условия полной ионизации донорных уровней более строгие. Во всяком случае ясно, что для концентраций примеси много меньших чем U_c и для температур не слишком низких ионизация донорных и акцепторных уровней будет достаточно полной.

Можно описать это и по другому: из рис. 13.2.1 видно, что, поскольку энергия Ферми по меньшей мере на несколько kT выше акцепторных уровней или ниже донорных уровней, значение функции Ферми на этих уровнях будет близко к единице или соответственно к нулю, что отвечает почти полной ионизации. Таким образом, начало неполной ионизации всегда связано с нарушением приближения Больцмана для донорных или акцепторных уровней по отдельности или же и для донорных и для акцепторных уровней и соответствующей энергетической зоны.

Для полупроводника, в котором статистика Больцмана применима к примесным уровням, к зоне проводимости и к валентной зоне, и в котором все примесные уровни поэтому ионизованы, можно, исходя из условия (13.6.2) и подставив для n_0 и p_0 величины (13.2.11) и (13.2.12), получить равенство

$$U_v \exp\left[-(\mathscr{E}_F - \mathscr{E}_v)/kT\right] - U_c \exp\left[-(\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_F)/kT\right] + (N_d - N_a) = 0. \qquad (13.7.2)$$

Далее, вводя обозначения

$$\alpha = \exp(\mathscr{E}_F/kT), \quad \beta_c = \exp(-\mathscr{E}_c/kT), \quad \beta_v = \exp(\mathscr{E}_v/kT), \qquad (13.7.3)$$

можно переписать равенство (13.7.2) в виде

$$\alpha^2 - \frac{N_d - N_a}{U_c\beta_c}\alpha - \frac{U_v\beta_v}{U_c\beta_c} = 0. \qquad (13.7.4)$$

Последнее можно решить относительно α, и, следовательно, для $\mathscr{E}_F$ получим

$$\mathscr{E}_F = kT \ln\left[\frac{N_d - N_a}{2U_c\beta_c} + \sqrt{\left(\frac{N_d - N_a}{2U_c\beta_c}\right)^2 + \frac{U_v\beta_v}{U_c\beta_c}}\right]. \qquad (13.7.5)$$

При решении квадратного уравнения (13.7.4) знак корня следует взять положительным, чтобы обеспечить положительность $\alpha = \exp(\mathscr{E}_F/kT)$, как это должно быть, если $\mathscr{E}_F/kT$ — вещественная величина. Результат можно упростить, если учесть, что

$$\ln\left(x + \sqrt{x^2 + a^2}\right) = \ln a + \operatorname{Arsh}(x/a). \qquad (13.7.6)$$

Используя этот результат и формулы (13.7.3), (13.2.13) и (13.2.16), можно в конце концов привести выражение (13.7.5) к виду

$$\mathscr{E}_F = \frac{1}{2}(\mathscr{E}_v + \mathscr{E}_c) + kT \ln\left(\frac{m_p^*}{m_n^*}\right)^{3/4} + kT \operatorname{Arsh}\frac{N_d - N_a}{2n_i}, \qquad (13.7.7)$$

или

$$\mathscr{E}_F = \mathscr{E}_{F_i} + kT \operatorname{Arsh}\frac{N_d - N_a}{2n_i}, \qquad (13.7.8)$$

где $\mathscr{E}_{F_i}$ — энергия Ферми для собственного полупроводника при тех условиях, при которых для $\mathscr{E}_F$ получено выражение (13.3.1).

Если разность концентраций донорных и акцепторных примесей $N_d - N_a$ велика и по величине сравнима с n_i, то (13.7.7) принимает вид

$$\mathscr{E}_F = \mathscr{E}_{F_i} \pm kT \ln\frac{|N_d - N_a|}{n_i} \begin{pmatrix} \text{«+» для } n\text{-типа} \\ \text{«—» для } p\text{-типа} \end{pmatrix} \qquad (13.7.9)$$

с учетом того, что для больших x можно считать $\operatorname{Arsh} x \approx \pm \ln|2x|$.

13.8. Кинетическое уравнение Больцмана можно записать в виде

$$\frac{df}{dt} = -\boldsymbol{v}\cdot\nabla f - \boldsymbol{F}\cdot\nabla_p f - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столкн}}, \qquad (13.8.1)$$

где f — функция распределения, $\boldsymbol{F}$ — любая сила, которая может воздействовать на все частицы данной системы, а $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столкн}}$ — скорость изменения функции распределения из-за столкновения частиц с центрами рассеяния. Символ ∇_p означает оператор градиента в пространстве импульсов: $\nabla_p = \boldsymbol{i}_x(\partial/\partial p_x) + \boldsymbol{i}_y(\partial/\partial p_y) + \boldsymbol{i}_z(\partial/\partial p_z)$.

Уравнение (13.8.1) можно решить и найти функцию распределения для системы, которая не находится в равновесии [27].

В приближении времени релаксации член, учитывающий столкновения, приближенно запишется в виде $-(f-f_0)/\tau(v)$ (где f_0 — равновесная функция распределения, а τ — время релаксации, которое в общем случае зависит от скорости).

Рассмотрим однородный образец полупроводника, в котором постоянное поле $\boldsymbol{E}_0$ создается приложенной извне э. д. с. так, что в образце устанавливается поток электронов и дырок. В стационарном состоянии $df/dt=0$. Если поле $\boldsymbol{E}_0$ однородно, то $\nabla f=0$ и сила $\boldsymbol{F}$, действующая на дырки и электроны, равна $\pm e\boldsymbol{E}_0$ (знак плюс относится к дыркам, минус — к электронам). Не теряя общности, можно выбрать систему координат так, чтобы ось z совпадала с направлением электрического поля, тогда $\boldsymbol{E}_0=\boldsymbol{i}_z E_0$. Используя эти условия и вводя в (13.8.1) время релаксации τ_p с учетом того, что $p_z=m_p^* v_z$, можно получить для функции распределения дырок следующее уравнение:

$$\frac{eE_0}{m_p^*}\frac{\partial f}{\partial v_z}=-\frac{f-f_0}{\tau_p(v)}. \qquad (13.8.2)$$

Величина τ_p есть время релаксации дырок. Для функции распределения электронов уравнение будет точно таким же, только e надо заменить на $-e$, а m_p^* и $\tau_p(v)$ — на m_n^* и $\tau_n(v)$.

Допустим, что возмущающее электрическое поле достаточно мало́ и поэтому f и f_0 незначительно отличаются друг от друга; при этих обстоятельствах можно пренебречь разностью между $\partial f/\partial v_z$ и $\partial f_0/\partial v_z$ и подставить в уравнение (13.8.2) $\partial f_0/\partial v_z$ вместо $\partial f/\partial v_z$.

Кроме того, поскольку равновесная функция распределения для этой системы имеет вид $f_0=A\exp[-m_p^*(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT]$, то очевидно, что

$$\frac{\partial f_0}{\partial v_z}=-\frac{m_p^* v_z}{kT}A\exp\frac{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}=-\frac{m_p^* v_z}{kT}f_0. \qquad (13.8.3)$$

Подставляя (13.8.3) в (13.8.2) и решая последнее относительно неравновесной функции распределения f, находим

$$f=f_0\left(1-\frac{eE_0\tau_p v_z}{kT}\right)=f_0\left(1-\frac{eE_0\tau_p}{kT}v\cos\theta\right), \qquad (13.8.4)$$

где θ — полярный угол между $\boldsymbol{v}$ и осью z.

Плотность тока J_{pz} можно записать через среднее значение z-компоненты скорости следующим образом:

$$J_{pz}=pe\bar{v}_z=pe\frac{\int v_z f(v)\,d^3v}{\int f(v)\,d^3v}, \qquad (13.8.5)$$

причем интегралы берутся по всему пространству скоростей.

Подставляя в (13.8.5) функцию $f(v)$ в виде (13.8.4), переходя к сферическим координатам и, в частности, заменяя $d^3v = v^2 \sin\theta\, dv\, d\theta\, d\varphi$, получим

$$J_{pz} = pe \frac{\int\limits_0^\infty \int\limits_0^\pi \int\limits_0^{2\pi} f_0(v) \left(1 - \frac{eE_0\tau_p}{kT} v\cos\theta\right) v^3 \cos\theta \sin\theta\, dv\, d\theta\, d\varphi}{\int\limits_0^\infty \int\limits_0^\pi \int\limits_0^{2\pi} f_0(v) \left(1 - \frac{eE_0\tau_p}{kT} v\cos\theta\right) v^2 \sin\theta\, dv\, d\theta\, d\varphi}. \quad (13.8.6)$$

В этом выражении очевидно, что один из интегралов в числителе, содержащий только f_0, дает при интегрировании нуль, так как равновесное распределение не может вызывать результирующий ток.

Это можно показать и прямым расчетом, ибо интеграл по θ, содержащий в подынтегральном выражении $\cos\theta \sin\theta = {}^1/_2 \sin 2\theta$, при интегрировании от 0 до π дает нуль. Этот же самый интеграл по углу, кроме того, появляется в связи с зависящим от поля членом подынтегрального выражения в знаменателе, и поэтому этот интеграл также не дает вклада в окончательный результат. Учитывая, что оба эти интеграла обращаются в нуль, и предполагая, что $\tau_p(v)$ является функцией только величины v (а не угла), выражение для плотности тока (13.8.6) можно привести к виду

$$J_{pz} = \frac{pe^2E_0}{3kT} \frac{\int\limits_0^\infty v^2\tau_p(v)\, 4\pi v^2 f_0(v)\, dv}{\int\limits_0^\infty f_0(v)\, 4\pi v^2 f_0(v)\, dv} = \frac{pe^2E_0}{3kT} \langle v^2\tau_p(v)\rangle, \quad (13.8.7)$$

где среднее $\langle\alpha\rangle$ (в данном случае от $v^2\tau_p(v)$) берется по равновесной функции распределения, т. е. функции Максвелла — Больцмана. Поскольку средняя кинетическая энергия частицы равна ${}^3/_2 kT$, то

$$\left\langle \frac{1}{2} m_p^* v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m_p^* \langle v^2\rangle = \frac{3}{2} kT,$$

или

$$3kT = m_p^* \langle v^2\rangle. \quad (13.8.8)$$

Подставляя этот результат в (13.8.7), можно записать

$$J_{pz} = \frac{pe^2}{m_p^*} \frac{\langle v^2\tau_p(v)\rangle}{\langle v^2\rangle} E_0 = \frac{pe^2\bar{\tau}_p}{m_p^*} E_0, \quad (13.8.9)$$

где $\bar{\tau}_p$ — некоторое среднее значение времени релаксации в пространстве скоростей, которое определяется как отношение средних:

$$\bar{\tau}_p = \frac{\langle v^2\tau_p(v)\rangle}{\langle v^2\rangle}. \quad (13.8.10)$$

Аналогичным путем можно рассчитать z-компоненту электронного тока, используя соотношение Больцмана для электронов. Выражение для z-компоненты электронного тока будет иметь следующий вид:

$$J_{nz} = \frac{ne^2}{m_n^*} \frac{\langle v^2 \tau_n (v) \rangle}{\langle v^2 \rangle} E_0 = \frac{ne^2 \bar{\tau}_n}{m_n^*} E_0. \qquad (13.8.11)$$

Поскольку J_{pz} по определению есть плотность заряда pe, умноженная на среднюю дрейфовую скорость дырок в направлении z (т. е. плотность дырочного тока), то, согласно уравнению (13.8.5), эта дрейфовая скорость равна $e\bar{\tau}_p E_0/m_p^*$. Дрейфовая скорость на единицу напряженности электрического поля постоянна и равна $e\bar{\tau}_p/m_p^*$. Аналогично дрейфовая скорость электронов на единицу напряженности электрического поля постоянна и равна $e\bar{\tau}_n/m_n^*$.

По определению средняя дрейфовая скорость на единицу напряженности приложенного поля есть подвижность соответственно дырок μ_p или электронов μ_n, так что

$$\mu_p = \frac{e\bar{\tau}_p}{m_p^*}, \qquad \mu_n = \frac{e\bar{\tau}_n}{m_n^*}. \qquad (13.8.12)$$

Полная плотность тока есть сумма дырочной и электронной плотностей тока

$$J_z = J_{pz} + J_{nz} = e\,(n\mu_n + p\mu_p)\,E_0 = \sigma E_0. \qquad (13.8.13)$$

Здесь

$$\sigma = e\,(n\mu_n + p\mu_p) \qquad (13.8.14)$$

есть не что иное, как полная проводимость, а уравнение (13.8.13) — это просто закон Ома. Естественно, что в общем случае рассматриваются оба вклада в проводимость — и электронов и дырок.

В металле, где носители тока подчиняются статистике Ферми — Дирака, аналогичный анализ (см. [27]) приводит к результату

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau\,(\mathscr{E}_F)}{m^*}, \qquad (13.8.15)$$

где $\tau\,(\mathscr{E}_F)$ — время релаксации, определенное вблизи энергии Ферми.

13.9. Согласно схеме, обычно используемой в теории теплоемкости Дебая [27], нормальные акустические колебания решетки распределяются по частотам следующим образом:

$$g\,(\omega)\,d\omega = \frac{3\omega^2\,d\omega}{2\pi^2 v_0^3}, \qquad (13.9.1)$$

где $g\,(\omega)\,d\omega$ — число нормальных колебаний в единице объема кристалла в интервале частот $d\omega$ в окрестности ω; v_0 — скорость звука при $\omega \to 0$.

Функция $g\,(\omega)$ есть в сущности функция плотности состояний для фононного газа. Полное число акустических фононов можно

определить, умножив выражение (13.9.1) на функцию распределения (которая в данном случае является функцией распределения Бозе—Эйнштейна $(e^{\mathscr{E}/kT}-1)^{-1}$, где $\mathscr{E}=\hbar\omega$) и проинтегрировав по частотам.

Интегрирование нужно проводить от $\omega=0$ до некоторой максимальной частоты $\omega_{\max}$, которая в теории Дебая определяется из условия равенства полного числа нормальных колебаний в единице объема ниже этой частоты числу степеней свободы, т. е. в данном случае $3N$. Легко показать, что

$$\omega_{\max}=v_0\,(6\pi^2N)^{1/3} \tag{13.9.2}$$

и число фононов n_p в единице объема определяется тогда как

$$n_p=\int\limits_0^{\omega_{\max}}\frac{g(\omega)\,d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT)-1}=\frac{3}{2\pi^2v_0^3}\int\limits_0^{\omega_{\max}}\frac{\omega^2\,d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT)-1}. \tag{13.9.3}$$

Вводя обозначения

$$x=\hbar\omega/kT,\qquad \Theta=\hbar\omega_{\max}/k, \tag{13.9.4}$$

можно записать (13.9.3) в виде

$$n_p=9N\frac{T^3}{\Theta^3}\int\limits_0^{\Theta/T}\frac{x^2\,dx}{e^x-1}. \tag{13.9.5}$$

Параметр Θ, определяемый вторым равенством (13.9.4), имеет размерность температуры и называется температурой Дебая.

Предположим теперь, что $T\gg\Theta$ (высокие температуры), тогда Θ/T много меньше единицы. В этом случае в подынтегральном выражении основной вклад дает область малых x; можно считать $e^x-1\approx x$. Выполнив интегрирование в (13.9.5), получим

$$n_p=9N\frac{T^3}{\Theta^3}\int\limits_0^{\Theta/T}x\,dx=\frac{9N}{2}\frac{T}{\Theta}. \tag{13.9.6}$$

Рассмотрим взаимодействие акустического фонона с электроном как столкновение двух частиц, и попытаемся оценить массу фонона, используя известные свойства фонона и электрона. Можно исходить из того, что средняя энергия фонона равна $\bar{\mathscr{E}}$. При высоких температурах ($T\gg\Theta$) число фононов в единице объема, согласно (13.9.6), равно $9NT/2\Theta$. В соответствии с классической статистической теорией теплоемкости [27] полная внутренняя энергия решетки при этих условиях равна приблизительно $3NkT$ (на единицу объема). Обозначая внутреннюю энергию решетки U, приравняем ее энергии фононного газа

$$U=\bar{\mathscr{E}}n_p=\frac{9N}{2}\frac{T}{\Theta}\bar{\mathscr{E}}=3NkT. \tag{13.9.7}$$

Из этого равенства следует, что

$$\bar{\mathscr{E}} = \hbar\bar{\omega} = \frac{2}{3}k\Theta. \tag{13.9.8}$$

Здесь подразумевается, что для $T \gg \Theta$ средняя частота $\bar{\omega}$ есть $2k\Theta/3\hbar$ или $^2/_3\omega_{max}$. Поскольку фонон мы рассматриваем как частицу, то, исходя из равенства (13.9.8), можно записать:

$$\bar{\mathscr{E}} = \frac{2}{3}k\Theta = \frac{1}{2}m_p v_0^2, \tag{13.9.9}$$

и тогда величину $\bar{\mathscr{E}}$ можно трактовать как энергию частицы (фонона) с массой m_p, движущейся со скоростью звука v_0. Для m_p из (13.9.9) получим

$$m_p = \frac{4}{3}\frac{k\Theta}{v_0^2}. \tag{13.9.10}$$

Для отношения массы фонона к массе электрона m^* имеем

$$\frac{m_p}{m^*} = \frac{4}{3}\frac{k\Theta}{m^* v_0^2}. \tag{13.9.11}$$

Этот результат можно получить другим путем, умножая числитель и знаменатель выражения (13.9.11) на среднюю тепловую скорость электрона $\bar{c}$, величина которой, как легко убедиться [27], равна

$$\langle v \rangle = \bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}}, \tag{13.9.12}$$

и подставляя (13.9.12) в знаменатель правой части (13.9.11). Получим

$$\frac{m_p}{m^*} = \frac{4}{3}\frac{k\Theta}{m^* v_0^2} = \frac{\pi}{6}\frac{\Theta}{T}\left(\frac{\bar{c}}{v_0}\right)^2. \tag{13.9.13}$$

Для типичных ковалентных полупроводников при комнатной температуре $\bar{c} \sim 10^7$ *см·сек*$^{-1}$, а скорость звука v_0 по порядку величины составляет 10^5 *см·сек*$^{-1}$. Множитель $(\bar{c}/v_0)^2$, таким образом, имеет величину порядка 10^4, между тем как Θ/T может быть чуть меньше единицы *). Масса фонона, определенная таким способом, приблизительно в 10^4 раз больше, чем эффективная масса электрона и дырки.

Примем эту грубую и очень упрощенную модель фонона за модель, которая в отношении электронов и дырок ведет себя как

---

*) Несмотря на то, что для германия при комнатной температуре $T \approx \Theta$, приближенной формулой (13.9.6) можно пользоваться; подынтегральное выражение в (13.9.6) при $x = 1$ $(T = \Theta)$ равно 1,000, а в точном выражении (13.9.5) оно имеет величину $1/(e-1) = 0{,}582$. Ясно, что разница не столь велика, чтобы повлиять на порядок величины результата (13.9.6). То же можно сказать о предположении, что $U \approx 3NkT$, так как при $T = \Theta$ дебаевская теплоемкость уже составляет более чем 90% своего предельного значения.

квазистационарный массивный нейтральный рассеивающий центр. Тогда можно легко понять, почему во многих случаях справедливо утверждение, что средняя длина свободного пробега электрона или дырки не зависит от скорости. При этих обстоятельствах путь, пройденный электроном в кристалле, определяется в основном числом и геометрическим распределением рассеивающих частиц (фононов), т. е. электроны с различными первоначальными положениями и направлениями движения, начальными и последующими скоростями проходят между столкновениями один и тот же путь.

Среднее расстояние между актами рассеяния есть, таким образом, функция числа и распределения рассеивающих центров, и на него не влияет, как быстро электрон проходит свой путь; другими словами, это означает, что длина свободного пробега, грубо говоря, не зависит от скорости.

13.10. В веществе, в котором главным механизмом рассеяния электронов является рассеяние на акустических фононах, средняя длина свободного пробега не зависит от скорости (а следовательно, от энергии). По этой причине время релаксации как функцию скорости можно выразить следующим образом:

$$\tau(v) = \lambda/v, \tag{13.10.1}$$

здесь λ — средняя длина свободного пробега, не зависящая от скорости. Выражение (13.8.11) для полупроводника (статистика Максвелла — Больцмана) можно записать в следующей форме:

$$\mu_n = \frac{e}{m_n^*}\frac{\langle v^2\tau(v)\rangle}{\langle v^2\rangle} = \frac{e\lambda\langle v\rangle}{\langle v^2\rangle} = \frac{2}{3}e\lambda\sqrt{\frac{2}{\pi m_n^* kT}}. \tag{13.10.2}$$

Здесь мы воспользовались тем, что, согласно (13.9.12), $\langle v\rangle = \bar{c} = \sqrt{8kT/\pi m_n^*}$, а из (13.8.8) $\langle v^2\rangle = 3kT/m_n^*$. В соответствии с (13.8.14) для металла (статистика Ферми — Дирака)

$$\mu_n = \frac{e\tau(\mathscr{E}_F)}{m_n^*}, \tag{13.10.3}$$

$$\tau(\mathscr{E}_F) = \frac{\lambda}{v_F} = \lambda\sqrt{\frac{m_n^*}{2\mathscr{E}_F}}, \tag{13.10.4}$$

где v_F — скорость, соответствующая $\mathscr{E}_F$ (откуда $^1/_2 m_n^* v_F^2 = \mathscr{E}_F$). Формулу (13.10.3) можно переписать в виде

$$\mu_n = \frac{e\lambda}{\sqrt{2m_n^*\mathscr{E}_F}}. \tag{13.10.5}$$

Ясно, однако, что если рассеяние на акустических фононах является доминирующим, λ должна быть обратно пропорциональна концентрации рассеивающих частиц n_p. Но поскольку, согласно (13.9.6), n_p прямо пропорциональна температуре T, то λ должна быть обратно пропорциональна T. Поэтому из формулы (13.10.2) для полупроводника следует, что $\mu_n \sim T^{-3/2}$, а для металла из

(13.10.5) — что $\mu_n \sim T^{-1}$ (мы пренебрегаем очень слабой зависимостью $\mathscr{E}_F$ от температуры).

Было установлено, что такой ход изменения электропроводности с температурой согласуется с экспериментом для многих металлов. В примесном германии n-типа экспериментально было найдено, что $\mu_n \sim T^{-1,66}$; это отлично совпадает с предсказанием, сделанным выше; для германия p-типа найдено, что $\mu_p \sim T^{-2,3}$. Для n-Si $\mu_n \sim T^{-2,5}$, для p-Si $\mu_p \sim T^{-2,3}$. Расхождения с теорией в случае n-Ge и n-Si связаны с неучтенным вкладом оптических фононов и влиянием междолинного рассеяния [89, 91].

13.11. Для образца, заряды носителей которого положительны и на который действуют постоянное электрическое поле *) $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{i}_x E_x + \boldsymbol{i}_y E_y$ и магнитное поле $\boldsymbol{B}_0 = \boldsymbol{i}_z B_0$, как показано на рис. 13.11.1, силу, действующую на такой носитель, можно записать в виде

$$\boldsymbol{F} = m_p^* \frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = e\boldsymbol{E} + \frac{e}{c}\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}_0. \tag{13.11.1}$$

Это уравнение движения можно записать в составляющих по координатным осям

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{eE_x}{m_p^*} + \omega_0 v_y, \tag{13.11.2}$$

$$\frac{dv_y}{dt} = \frac{eE_y}{m_p^*} - \omega_0 v_x, \tag{13.11.3}$$

$$\frac{dv_z}{dt} = 0, \tag{13.11.4}$$

где

$$\omega_0 = \frac{eB_0}{m_p^* c}. \tag{13.11.5}$$

Уравнение (13.11.4) выражает тот простой факт, что приложенные поля не создают z-компоненты ускорений (это уравнение нам в дальнейшем не понадобится).

Уравнения (13.11.2) и (13.11.3) решаются дифференцированием каждого из них по времени и подстановкой требуемой величины dv_x/dt или dv_y/dt из другого уравнения этой системы. Результирующие уравнения выглядят следующим образом:

$$\frac{d^2 v_x}{dt^2} + \omega_0^2 v_x = \frac{\omega_0 e E_y}{m_p^*}, \tag{13.11.6}$$

$$\frac{d^2 v_y}{dt^2} + \omega_0^2 v_y = -\frac{\omega_0 e E_x}{m_p^*}, \tag{13.11.7}$$

*) Записывая выражение для электрического поля, необходимо предусмотреть вероятность того, что y-компонента может появляться всякий раз, когда носители заряда, которые отклоняются вверх или вниз силой Лоренца, скапливаются у верхнего или нижнего края кристалла.

решения которых, как легко показать, имеют вид

$$v_x(t) = A\cos\omega_0 t + B\sin\omega_0 t + \frac{eE_y}{\omega_0 m_p^*}, \tag{13.11.8}$$

$$v_y(t) = C\cos\omega_0 t + D\sin\omega_0 t - \frac{eE_x}{\omega_0 m_p^*}, \tag{13.11.9}$$

где A, B, C и D — произвольные постоянные. Дифференцируя эти решения и подставляя их обратно в уравнения (13.11.2) и (13.11.3), получаем очевидный результат, что уравнения удовлетворяются для всех значений t только при $C = B$ и $D = -A$. Используя этот факт и выбирая в качестве граничных условий начальные скорости $v_x = v_{0x}$, $v_y = v_{0y}$ (при $t = 0$), приводим выражения (13.11.8) и (13.11.9) к следующему виду:

$$v_x(t) = \left(v_{0x} - \frac{eE_y}{\omega_0 m_p^*}\right)\cos\omega_0 t + \left(v_{0y} + \frac{eE_x}{\omega_0 m_p^*}\right)\sin\omega_0 t + \frac{eE_y}{\omega_0 m_p^*}, \tag{13.11.10}$$

$$v_y(t) = \left(v_{0y} + \frac{eE_x}{\omega_0 m_p^*}\right)\cos\omega_0 t - \left(v_{0x} - \frac{eE_y}{\omega_0 m_p^*}\right)\sin\omega_0 t - \frac{eE_x}{\omega_0 m_p^*}. \tag{13.11.11}$$

Эти компоненты скорости необходимо усреднить по экспоненциальному распределению средних времен свободного пробега [27]. Средние по времени значения $\langle v_x\rangle_t$ и $\langle v_y\rangle_t$ (для дырок) записываются в следующем виде:

$$\langle v_{x,y}\rangle_t = \frac{\int\limits_0^\infty v_{x,y}(t)\exp(-t/\tau_p)\,dt}{\int\limits_0^\infty \exp(-t/\tau_p)\,dt}, \tag{13.11.12}$$

где $\tau_p(v)$ — время релаксации для дырок. При этом для упрощения отметим, что поскольку $\langle v_x\rangle_t$ и $\langle v_y\rangle_t$ должны затем еще раз усредняться по максвелловскому распределению начальных скоростей, а эти средние ($\bar{v}_{0x}$ и $\bar{v}_{0y}$) равны нулю, то члены, содержащие эти величины в выражениях (13.11.10) и (13.11.11), можно отбросить с самого начала.

После несложных преобразований, включающих нахождение определенных интегралов, чьи значения легко находятся по таблицам, получим

$$\langle v_x\rangle_t = \frac{e}{m_p^*}\left(\frac{\tau_p}{1+\omega_0^2\tau_p^2}E_x + \frac{\omega_0\tau_p^3}{1+\omega_0^2\tau_p^2}E_y\right) =$$

$$= \frac{e}{m_p^*}\left[\left(\tau_p - \frac{\omega_0^2\tau_p^3}{1+\omega_0^2\tau_p^2}\right)E_x + \frac{\omega_0\tau_p^2}{1+\omega_0^2\tau_p^2}E_y\right], \tag{13.11.13}$$

$$\langle v_y\rangle_t = \frac{e}{m_p^*}\left(-\frac{\omega_0\tau_p^2}{1+\omega_0^2\tau_p^2}E_x + \frac{\tau_p}{1+\omega_0^2\tau_p^2}E_y\right). \tag{13.11.14}$$

Теперь эти величины можно усреднить по распределению началь-

ных скоростей. Результаты значительно упрощаются, если предположить, что

$$\omega_0^2\tau_p^2 \ll 1. \tag{13.11.15}$$

Это предположение (как легко видеть из (13.11.5)) обычно выполняется для достаточно слабых магнитных полей B_0. Поэтому условия, при которых удовлетворяется неравенство (13.11.15), часто называют условиями слабого поля. Наибольшие значения напряженности B_0, для которых неравенство (13.11.15) еще имеет силу, можно легко определить, если известны $\bar{\tau}_p$ и m_p^*; эти параметры можно оценить из результатов измерений подвижности и данных циклотронного резонанса. Используя общепринятые значения этих величин для германия, можно легко показать, что неравенство (13.11.15) при комнатной температуре выполняется для полей порядка 10 *кэ*. При более низких температурах время релаксации становится больше, однако и предельная величина B_0 может быть значительно ниже. Читателю предоставляется возможность самому определить пределы применимости данного приближения для различных веществ.

Если условие (13.11.15) выполняется, величиной $\omega_0^2\tau_p^2$ можно пренебречь по сравнению с единицей в знаменателях дробей в уравнениях (13.11.13) и (13.11.14). После усреднения по распределению начальных скоростей получим

$$\bar{v}_x = \frac{e}{m_p^*}\left(\bar{\tau}_p E_x - \omega_0^2\overline{\tau_p^3}E_x + \omega_0\overline{\tau_p^2}E_y\right), \tag{13.11.16}$$

$$\bar{v}_y = \frac{e}{m_p^*}\left(\bar{\tau}_p E_y - \omega_0\overline{\tau_p^2}E_x\right). \tag{13.11.17}$$

При этом средние (с чертой) определяются по правилу

$$\bar{\alpha} = \frac{\langle v^2\alpha(v)\rangle}{\langle v^2\rangle}, \tag{13.11.18}$$

которое, в чем мы убедились при решении задачи 13.8 (ср., например, с (13.8.10)), справедливо при определении средних в теории кинетических явлений.

Итак, для x- и y-компонент плотности тока имеем

$$J_x = p_0 e\bar{v}_x = \frac{p_0 e^2}{m_p^*}\left(\bar{\tau}_p E_x - \omega_0^2\overline{\tau_p^3}E_x + \omega_0^2\overline{\tau_p^2}E_y\right), \tag{13.11.19}$$

$$J_y = p_0 e\bar{v}_y = \frac{p_0 e^2}{m_p^*}\left(\bar{\tau}_p E_y - \omega_0\overline{\tau_p^2}E_x\right), \tag{13.11.20}$$

где p_0 — равновесная концентрация дырок. Ясно, что в такой геометрии опыта, как на рис. 13.11.1, нужно добиться стационарного состояния, при котором $J_y = 0$. Пока стационарное состояние не установилось, ток может иметь и вертикальную компоненту (по оси y).

Полагая в уравнении (13.11.20) $J_y=0$, можно выразить E_y через E_x:

$$E_y=\omega_0 E_x \frac{\overline{\tau_p^2}}{\overline{\tau_p}}. \qquad (13.11.21)$$

Подставляя эту величину в (13.11.19), можно наконец записать

$$J_x=\sigma(B_0)E_x=\sigma_0\left(1-\omega_0^2\frac{\overline{\tau_p^3}\,\overline{\tau_p}-\left(\overline{\tau_p^2}\right)^2}{\left(\overline{\tau_p}\right)^2}\right)E_x, \qquad (13.11.22)$$

где $\sigma_0=p_0e^2\overline{\tau}_p/m_p^*$ — проводимость при отсутствии магнитного поля. Поскольку ω_0 пропорциональна B_0 (при условии, что коэффициент в скобках в правой части (13.11.22) положителен, как это обычно бывает), проводимость образца уменьшается с увеличением магнитного поля. Это явление называют эффектом магнетосопротивления (или магниторезистивным эффектом). Физическая причина его заключается в том, что сила Лоренца искривляет траектории движения некоторых носителей.

Вначале сила Лоренца отклоняет дырки вниз (как показано на рис. 13.11.1), собирая их на нижней грани образца и создавая поперечное электрическое поле, которое растет до тех пор, пока не затормозит движение дырок к нижней грани образца. В этих условиях устанавливается стационарное состояние, при котором $J_y=0$, что и предполагалось выше. В этом стационарном состоянии, конечно, протекает средний ток носителей, которые вообще не отклонились. Но если скорость больше или меньше, чем скорость среднего носителя, то носитель тем не менее будет все равно отклоняться вниз для бóльших скоростей и вверх — для меньших *). Средние дрейфовые расстояния, проходимые носителями под действием поля в направлении протекания тока между актами рассеяния, уменьшаются из-за того, что некоторые носители отклоняются вверх или вниз, а это уменьшает проводимость.

В случае, когда средняя длина свободного пробега не зависит от скорости, можно положить $\tau=\lambda/v$ при $\lambda=\text{const}$. Среднее значение $\overline{\tau^n}$ можно определить (ввести) отношением

$$\overline{\tau^n}=\frac{\lambda^n\langle v^{2-n}\rangle}{\langle v^2\rangle}, \qquad (13.11.23)$$

где

$$\langle v^n\rangle=\frac{\int\limits_0^\infty v^n\exp(-mv^2/2kT)\,4\pi v^2\,dv}{\int\limits_0^\infty \exp(-mv^2/2kT)\,4\pi v^2\,dv}. \qquad (13.11.24)$$

*) Такая компенсация электрическим полем отклонения носителя со средней скоростью выражается в том, что эффект магнетосопротивления является скорее квадратичным, чем линейным эффектом, и поэтому не зависит от направления тока или магнитного поля.

Используя эти выражения (для разных n), можно легко показать, что при этих условиях соотношение (13.11.22) дает следующее выражение для проводимости *):

$$\sigma(B_0) = \sigma_0\left[1 - \omega_0^2\lambda^2\left(\frac{\langle v^{-1}\rangle}{\langle v\rangle} - \frac{1}{\langle v^2\rangle}\right)\right] = \sigma_0\left(1 - \frac{e^2B_0^2}{m_p^*c^2}\frac{\lambda^2}{kT}\frac{4-\pi}{8}\right). \tag{13.11.25}$$

13.12. Выражение для y-компоненты электрического поля было уже получено — (13.11.21). Так как зависящий от магнитного поля член в выражении (13.11.22) мал по сравнению с σ_0 (поскольку второй член в скобках порядка $\omega_0^2\overline{\tau_p^2}$, а $\omega_0^2\overline{\tau_p^2} \ll 1$), то в первом приближении им можно пренебречь и записать

$$E_x \approx \frac{J_x}{\sigma_0} = \frac{J_x}{p_0 e\mu_p}. \tag{13.12.1}$$

Подставляя (13.12.1) в (13.11.22) и выражая, согласно (13.11.5), ω_0 через B_0, и из (13.8.12) μ_p — через $\overline{\tau}_p$, получаем

$$E_y = RJ_xB_0, \tag{13.12.2}$$

где

$$R = \frac{1}{p_0ec}\frac{\overline{\tau_p^2}}{(\overline{\tau}_p)^2}. \tag{13.12.3}$$

Поле E_y, пропорциональное произведению J_xB_0, называется полем Холла, а коэффициент пропорциональности R — коэффициентом Холла. Если средняя длина свободного пробега не зависит от скорости, то, согласно (13.11.23) и с учетом (13.8.8) и (13.9.2), получим

$$\frac{\overline{\tau_p^2}}{(\overline{\tau}_p)^2} = \frac{\langle v^2\rangle}{\langle v\rangle^2} = \frac{3kT}{m_p^*}\frac{\pi m_p^*}{8kT} = \frac{3\pi}{8}. \tag{13.12.4}$$

Для примесного полупроводника n-типа рассуждения аналогичны, разница лишь в знаке заряда. Это означает, что коэффициент Холла будет отрицателен, и его величина равна $(-1/n_0ec)\times$ $\times\left[\overline{\tau_n^2}/(\overline{\tau}_n)^2\right]$.

Коэффициент Холла легко находится экспериментально из измерения напряжения Холла на клеммах A и B на установке типа изображенной на рис. 13.11.1. Это позволяет легко установить, является ли образец полупроводником n- или p-типа, и определить концентрацию носителей заряда.

13.13. Когда имеются два типа носителей, рассмотрение, проведенное в задаче 13.11, можно осуществить для каждого типа

*) Автор вынужден обратить внимание читателя на ошибку, которую он допустил в более раннем описании этого эффекта [27] на данном этапе. Он ошибочно сделал вывод, что интеграл, используемый при оценке $\overline{\tau^3}$, согласно (13.11.23), расходится. Это неправильно; легко видеть в действительности, что интегралы в (13.11.23) хорошо сходятся для всех $n < 5$.

отдельно. Результат получается в виде (13.11.16) и (13.11.17) для компонент средней скорости (в данном случае для дырок). Для электронов соответствующий результат получается путем замены $+e$ на $-e$.

Если для дырок

$$\bar{v}_{px} = \frac{e}{m_p^*}\left(\bar{\tau}_p E_x - \omega_{0p}^2 \overline{\tau_p^3} E_x + \omega_{0p} \overline{\tau_p^2} E_y\right), \tag{13.13.1}$$

$$\bar{v}_{py} = \frac{e}{m_p^*}\left(\bar{\tau}_p E_y - \omega_{0p} \overline{\tau_p^2} E_x\right), \tag{13.13.2}$$

то после замены $+e$ на $-e$ получим для электронов

$$\bar{v}_{nx} = \frac{e}{m_n^*}\left(-\bar{\tau}_n E_x + \omega_{0n}^2 \overline{\tau_n^3} E_x + \omega_{0n} \overline{\tau_n^2} E_y\right), \tag{13.13.3}$$

$$\bar{v}_{ny} = \frac{e}{m_n^*}\left(-\bar{\tau}_n E_y - \omega_{0n} \overline{\tau_n^2} E_x\right), \tag{13.13.4}$$

причем для дырок

$$\omega_{0p} = \frac{eB_0}{m_p^* c}, \tag{13.13.5}$$

а для электронов

$$\omega_{0n} = \frac{eB_0}{m_n^* c}. \tag{13.13.6}$$

В соответствии с уравнениями (13.13.3) и (13.13.4) необходимо отметить, что кроме прямой замены $+e$ на $-e$, разумеется, делается также замена $-\omega_{0n}$ на $+\omega_{0p}$, поскольку заряд носителя входит в определение этой характеристической частоты.

Выражения для x- и y-компонент полной плотности можно записать в виде суммы электронной и дырочной составляющих:

$$J_x = -n_0 e \bar{v}_{nx} + p_0 e \bar{v}_{px} = \frac{n_0 e}{m_n^*}\left(\bar{\tau}_n E_x - \omega_{0n}^2 \overline{\tau_n^3} E_x - \omega_{0n} \overline{\tau_n^2} E_y\right) + \\ + \frac{p_0 e}{m_p^*}\left(\bar{\tau}_p E_x - \omega_{0p}^2 \overline{\tau_p^3} E_x + \omega_{0p} \overline{\tau_p^2} E_y\right), \tag{13.13.7}$$

$$J_y = -n_0 e \bar{v}_{ny} + p_0 e \bar{v}_{py} = \\ = \frac{n_0 e}{m_n^*}\left(\bar{\tau}_n E_y + \omega_{0n} \overline{\tau_n^2} E_x\right) + \frac{p_0 e}{m_p^*}\left(\bar{\tau}_p E_y - \omega_{0p} \overline{\tau_p^2} E_x\right). \tag{13.13.8}$$

Полагая, как раньше, $J_y = 0$ и учитывая соотношение (13.8.12) (т. е. вводя $e/m_p^* = \mu_p/\bar{\tau}_p$ и $e/m_n^* = \mu_n/\bar{\tau}_n$), выразим E_y через E_x:

$$E_y = \frac{\dfrac{p_0 \mu_p \omega_{0p} \overline{\tau_p^2}}{\bar{\tau}_p} - \dfrac{n_0 \mu_n \omega_{0n} \overline{\tau_n^2}}{\bar{\tau}_n}}{n_0 \mu_n + p_0 \mu_p} E_x. \tag{13.13.9}$$

Заменяя далее ω_{0p} и ω_{0n}, согласно (13.13.5) и (13.13.6), представляя E_x как $J_x/\sigma_0 = J_x/e\,(n_0\mu_n + p_0\mu_p)$ и записывая, согласно (13.8.12),

множители m_p^* и m_n^* в числителе в виде $e\bar{\tau}_p/\mu_p$ и $e\bar{\tau}_n/\mu_n$, получим соотношение (13.4.9) в виде

$$E_x = RJ_xB_0, \tag{13.13.10}$$

где

$$R = \frac{1}{ec}\frac{\dfrac{p_0\mu_p^2\overline{\tau_p^2}}{(\bar{\tau}_p)^2} - \dfrac{n_0\mu_n^2\overline{\tau_n^2}}{(\bar{\tau}_n)^2}}{(n_0\mu_n + p_0\mu_p)^2} = \frac{1}{ec}\frac{p_0\dfrac{\overline{\tau_p^2}}{(\bar{\tau}_p)^2} + n_0b^2\dfrac{\overline{\tau_p^2}}{(\bar{\tau}_p)^2}}{(n_0b + p_0)^2}. \tag{13.13.11}$$

Здесь введено отношение подвижностей

$$b = \mu_n/\mu_p. \tag{13.13.12}$$

Если длина среднего свободного пробега не зависит от скорости и для электронов и для дырок, то, используя такие же аргументы, как в задаче 13.12, можно показать, что $\overline{\tau_p^2}/(\bar{\tau}_p)^2 = (\overline{\tau_n^2})/(\bar{\tau}_n)^2 = 3\pi/8$, что дает

$$R = \frac{3\pi}{8ec}\frac{p_0 + n_0b^2}{(n_0b + p_0)^2}. \tag{13.13.13}$$

13.14. Изоэнергетические поверхности зоны проводимости кремния n-типа не сферичны, какими они бывают иногда в более простых металлических и полупроводниковых кристаллах. В данном случае они образуют конфигурацию из шести эллипсоидов вращения, оси которых расположены вдоль шести эквивалентных направлений $\langle 100\rangle$ в k-пространстве кристалла.

Такая конфигурация изображена на рис. 13.14.1, на котором изоэнергетические поверхности представлены как функции компонент волнового вектора (k_x, k_y, k_z).

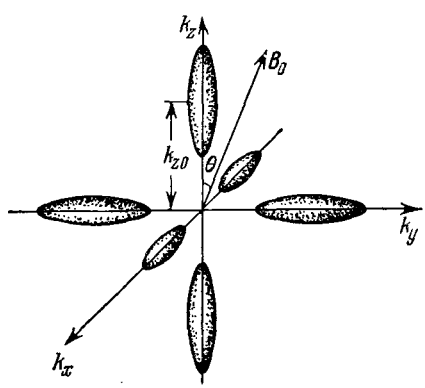


Рис. 13.14.1. Изоэнергетические поверхности зоны проводимости в Si n-типа.

Компоненты волнового вектора связаны с компонентами квазиимпульса (p_x, p_y, p_z) соотношением де Бройля

$$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}. \tag{13.14.1}$$

Уравнение эллипсоида с центром в точке $(0, 0, k_{z0})$, поверхность которого есть поверхность постоянной энергии $\mathscr{E}(k)$, можно записать в следующей форме:

$$\mathscr{E}(k) - \mathscr{E}_c = \hbar^2\left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_\perp^*} + \frac{(k_z - k_{z0})^2}{2m_\parallel^*}\right), \tag{13.14.2}$$

здесь $m_\perp^*$ и $m_\parallel^*$ — эффективные массы, связанные соответственно с (x, y)- и z-компонентами импульса. Уравнения других эллипсо-

идов получаются соответствующими перестановками индексов и знаков. Так как из уравнения (13.14.2)

$$\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial k_x^2}=\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial k_y^2}=\frac{\hbar^2}{m_\perp^*},\qquad \frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial k_z^2}=\frac{\hbar^2}{m_\parallel^*}\quad\text{и}\quad \frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial k_\alpha\partial k_\beta}=0\ \text{для}\ \alpha\neq\beta,$$

то ясно, что тензор обратных эффективных масс, элементы которого есть

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta}=\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2\mathscr{E}}{\partial k_\alpha\,\partial k_\beta},\tag{13.14.3}$$

выражается для этого частного эллипсоида следующим образом:

$$\frac{1}{\mathbf{m}^*}=\begin{pmatrix}\frac{1}{m_\perp^*} & 0 & 0\\ 0 & \frac{1}{m_\perp^*} & 0\\ 0 & 0 & \frac{1}{m_\parallel^*}\end{pmatrix}.\tag{13.14.4}$$

Электрическая проводимость, обусловленная носителями заряда, связанными с этим эллипсоидом, анизотропна, хотя полная электрическая проводимость кристалла, полученная суммированием по всем эллипсоидам, изотропна из-за симметричного расположения шести эллипсоидов в импульсном пространстве (которое обусловлено симметрией кристалла).

Рассмотрим циклотронный резонанс, связанный с единичным эллипсоидом, уравнение которого есть (13.14.2). Присутствует постоянное магнитное поле $\boldsymbol{B}_0$, которое образует угол θ с осью эллипсоида, вместе со слабым высокочастотным электрическим полем, которое связано с электрическим вектором электромагнитной волны (частоты ω). Колебание электрического вектора должно быть перпендикулярно направлению постоянного магнитного поля $\boldsymbol{B}_0$; для удобства примем, что переменное электрическое поле имеет только x-компоненту (линейная поляризация). При этих условиях $B_z=B_0\cos\theta$, $B_y=B_0\sin\theta$, $B_x=0$, в то время как $E_y=E_z=0$ и $E_x=E_0e^{i\omega t}$.

Уравнение движения для электрона можно записать как

$$\frac{1}{\mathbf{m}^*}\cdot\boldsymbol{F}=\begin{pmatrix}\frac{1}{m_\perp^*} & 0 & 0\\ 0 & \frac{1}{m_\perp^*} & 0\\ 0 & 0 & \frac{1}{m_\parallel^*}\end{pmatrix}\cdot\begin{pmatrix}F_x\\ F_y\\ F_z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{dv_x}{dt}\\ \frac{dv_y}{dt}\\ \frac{dv_z}{dt}\end{pmatrix}=\frac{d\boldsymbol{v}}{dt}.\tag{13.14.5}$$

Компоненты силы есть просто компоненты силы Лоренца

$$\boldsymbol{F}=-e\boldsymbol{E}-\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}_0,\tag{13.14.6}$$

тем самым

$$F_x = -eE_0e^{i\omega t} - e\,(B_0v_y\cos\theta - B_0v_z\sin\theta)\,/c,$$
$$F_y = (ev_xB_0\cos\theta)\,/c,$$
$$F_z = -\,(ev_xB_0\sin\theta)\,/c.$$

Выполняя матричное перемножение, указанное в уравнении (13.14.5), и подставляя приведенные выше выражения для компонент силы, получаем уравнения для трех компонент ускорения в следующей форме:

$$\begin{aligned}\frac{dv_x}{dt} &= -\frac{eE_0}{m_\perp^*}e^{i\omega t} + \omega_\perp\,(v_z\sin\theta - v_y\cos\theta),\\ \frac{dv_y}{dt} &= \omega_\perp v_x\cos\theta,\\ \frac{dv_z}{dt} &= -\,\omega_\parallel v_x\sin\theta,\end{aligned} \tag{13.14.7}$$

причем

$$\omega_\parallel = \frac{eB_0}{m_\parallel^* c}, \qquad \omega_\perp = \frac{eB_0}{m_\perp^* c}. \tag{13.14.8}$$

Предположим, что уравнения имеют гармонические решения вида $x = x_0e^{i\omega t}$, $y = y_0e^{i\omega t}$, $z = z_0e^{i\omega t}$. Подставим их в уравнения (13.14.7) и будем искать амплитуды x_0, y_0 и z_0. В результате получим

$$\begin{aligned}x_0 &= \frac{eE_0}{m_\perp^*}\,\frac{1}{\omega^2 - \omega_\perp^2\cos^2\theta - \omega_\parallel\omega_\perp\sin^2\theta},\\ y_0 &= -\frac{eE_0}{m_\perp^*}\,\frac{i\omega_\perp\cos\theta}{\omega\,(\omega^2 - \omega_\perp^2\cos^2\theta - \omega_\parallel\omega_\perp\sin^2\theta)},\\ z_0 &= \frac{eE_0}{m_\perp^*}\,\frac{i\omega_\parallel\sin\theta}{\omega\,(\omega^2 - \omega_\perp^2\cos^2\theta - \omega_\parallel\omega_\perp\sin^2\theta)}.\end{aligned} \tag{13.14.9}$$

Амплитуды становятся очень большими, когда частота приближается к резонансной частоте, которая определяется соотношением

$$\omega = (\omega_\perp^2\cos^2\theta + \omega_\parallel\omega_\perp\sin^2\theta)^{1/2}. \tag{13.14.10}$$

Эта формула является основной для объяснения всех данных по циклотронному резонансу для веществ с «многодолинными» изоэнергетическими поверхностями.

а) Предположим, что $\boldsymbol{B}_0$ совпадает с направлением [100], например направлено вдоль оси k_z на рис. 13.14.1. Для двух эллипсоидов, оси которых ориентированы вдоль этого направления, угол θ между осью эллипсоида и полем $\boldsymbol{B}_0$ равен нулю; тогда, согласно (13.14.10),

$$\omega = \omega_1 = \omega_\perp \quad (2\ \text{эллипсоида}). \tag{13.14.11}$$

Для двух других эллипсоидов $\boldsymbol{B}_0$ перпендикулярно осям эллипсоидов; для этих поверхностей угол $\theta = 90^\circ$ и выражение (13.14.10) дает

$$\omega = \omega_2 = \sqrt{\omega_\parallel\omega_\perp} \quad (4\ \text{эллипсоида}). \tag{13.14.12}$$

При этих условиях будут наблюдаться два резонанса, и резонанс при $\omega=\sqrt{\omega_{\parallel}\omega_{\perp}}$ будет в два раза более интенсивным, потому что в процессах, которые его вызывают, участвует в два раза больше электронов.

б) Если поле $\boldsymbol{B}_0$ приложено вдоль направления [110], то для двух эллипсоидов $\theta=90°$, а для остальных четырех $\theta=45°$ (или 135°). Для первых двух эллипсоидов выражение (13.14.10) дает

$$\omega=\omega_1=\sqrt{\omega_{\parallel}\omega_{\perp}} \quad (2 \text{ эллипсоида}), \tag{13.14.13}$$

а для остальных четырех

$$\omega=\omega_2=\sqrt{\frac{\omega_{\perp}^2+\omega_{\parallel}\omega_{\perp}}{2}} \quad (4 \text{ эллипсоида}). \tag{13.14.14}$$

Следовательно, второй резонанс в два раза сильнее первого.

в) Если поле действует вдоль направления [111], то углы между полем и осями всех эллипсоидов такие, что $\sin^2\theta={}^2/_3$ и $\cos^2\theta={}^1/_3$, что дает единственную резонансную частоту

$$\omega=\sqrt{\frac{\omega_{\perp}^2+2\omega_{\parallel}\omega_{\perp}}{3}}. \tag{13.14.15}$$

13.15. В германии изоэнергетическими поверхностями в зоне проводимости являются четыре эллипсоида вращения, главные оси которых направлены вдоль четырех эквивалентных направлений: [111], [1$\bar{1}\bar{1}$], [$\bar{1}$1$\bar{1}$] и [$\bar{1}\bar{1}$1] *). Рассмотрим первый эллипсоид с осью вдоль [111]. Если система осей k_x', k_y', k_z' выбрана в импульсном пространстве так, что ось k_z' лежит вдоль ⟨111⟩, то уравнение эллипсоида в этой системе осей запишется в виде

$$\mathscr{E}^{(111)}(k)-\mathscr{E}_c=\hbar^2\left(\frac{k_x'^2+k_y'^2}{2m_{\perp}^*}+\frac{(k_z'-k_{z0}')^2}{2m_{\parallel}^*}\right). \tag{13.15.1}$$

Если это уравнение записать в системе координат, оси которой расположены вдоль кубических направлений ⟨100⟩, то элементы тензора обратных эффективных масс получаются из (13.14.3), а отсюда сразу можно получить тензор проводимости.

Рассмотрим две тройки единичных векторов: ($\boldsymbol{i}_x$, $\boldsymbol{i}_y$, $\boldsymbol{i}_z$), определяющую координатную систему ⟨100⟩, и ($\boldsymbol{i}_x'$, $\boldsymbol{i}_y'$, $\boldsymbol{i}_z'$), определяющую координатную систему ⟨111⟩, показанные на рис. 13.15.1. Вектор $\boldsymbol{i}_z'$ есть единичный вектор в направлении [111], и поэтому можно записать

$$\boldsymbol{i}_z'=\frac{\sqrt{3}}{3}\boldsymbol{i}_x+\frac{\sqrt{3}}{3}\boldsymbol{i}_y+\frac{\sqrt{3}}{3}\boldsymbol{i}_z. \tag{13.15.2}$$

---

*) В действительности имеется восемь полуэллипсоидов вдоль восьми направлений ⟨111⟩, которые заканчиваются плоскими поверхностями — границами зоны Бриллюэна. Однако для всех практических целей они могут считаться составленными из четырех полных эллипсоидов, ориентированных в четырех направлениях, указанных выше.

Найдем два взаимно перпендикулярных вектора в плоскости, перпендикулярной i'_z, таким образом, чтобы определить систему (k'_x, k'_y, k'_z). Один из этих векторов должен лежать в плоскости yz и, следовательно, не должен иметь x-компоненту. Это можно записать так:

$$i'_y = -\frac{\sqrt{2}}{2} i_y + \frac{\sqrt{2}}{2} i_z, \qquad (13.15.3)$$

что соответствует вектору i'_y на рис. 13.15.1. Другой вектор можно найти векторным перемножением i'_y и i'_z, откуда

$$i'_x = i'_y \times i'_z = -\frac{\sqrt{6}}{3} i_x + \frac{\sqrt{6}}{6} i_y + \frac{\sqrt{6}}{6} i_z. \qquad (13.15.4)$$

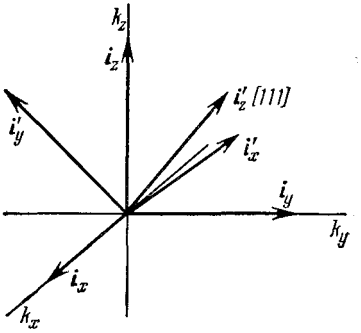


Рис. 13.15.1. Две триады единичных векторов, определяющие координатные системы ⟨100⟩ и ⟨111⟩.

Три приведенных выше уравнения можно решить как совместные уравнения для i_x, i_y, i_z через i'_x, i'_y, i'_z. (Аналогичный результат может быть получен просто перемещением строк и столбцов в матрице коэффициентов.) В результате получим

$$\begin{aligned} i_x &= -\frac{\sqrt{6}}{3} i'_x + \frac{\sqrt{3}}{3} i'_z, \\ i_y &= \frac{\sqrt{6}}{6} i'_x - \frac{\sqrt{2}}{2} i'_y + \frac{\sqrt{3}}{3} i'_z, \\ i_z &= \frac{\sqrt{6}}{6} i'_x + \frac{\sqrt{2}}{2} i'_y + \frac{\sqrt{3}}{3} i'_z, \end{aligned} \qquad (13.15.5)$$

причем

$$\boldsymbol{k} = \sum_\alpha k_\alpha i_\alpha = \sum_\alpha k'_\alpha i'_\alpha, \qquad \alpha = x,\ y,\ z. \qquad (13.15.6)$$

Выписывая полностью левую сумму, выражая i_α через i'_α с помощью уравнений (13.15.5) и собирая коэффициенты при i'_x, i'_y, i'_z, можно легко получить формулы преобразования

$$\begin{aligned} k'_x &= -\frac{\sqrt{6}}{3} k_x + \frac{\sqrt{6}}{6} k_y + \frac{\sqrt{6}}{6} k_z, \\ k'_y &= -\frac{\sqrt{2}}{2} k_y + \frac{\sqrt{2}}{2} k_z, \\ k'_z &= \frac{\sqrt{3}}{3} k_x + \frac{\sqrt{3}}{3} k_y + \frac{\sqrt{3}}{3} k_z. \end{aligned} \qquad (13.15.7)$$

Уравнение эллипсоида с осью [111] (13.15.1) можно записать *) в виде

$$\mathscr{E}^{(111)}(k)-\mathscr{E}_c=\frac{\hbar^2}{3m_\perp^*}(k_x^2+k_y^2+k_z^2-2k_xk_y-2k_xk_z-2k_yk_z)+$$
$$+\frac{\hbar^2}{6m_\parallel^*}(k_x^2+k_y^2+k_z^2+2k_xk_y+2k_xk_z+2k_yk_z). \quad (13.15.8)$$

Элементы тензора эффективных масс получаются из (13.14.3), откуда следует, что

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)^{(111)}=\frac{1}{3}\begin{pmatrix}\alpha & -\beta & -\beta\\ -\beta & \alpha & -\beta\\ -\beta & -\beta & \alpha\end{pmatrix}, \quad (13.15.9)$$

где

$$\alpha=\frac{2}{m_\perp^*}+\frac{1}{m_\parallel^*}, \qquad \beta=\frac{2}{m_\perp^*}-\frac{1}{m_\parallel^*}. \quad (13.15.10)$$

Для тензора проводимости эллипсоида [111] получим

$$\sigma^{(111)}=\frac{n_0e^2\bar{\tau}_n}{4}\left(\frac{1}{m^*}\right)^{(111)}=\frac{n_0e^2\bar{\tau}_n}{12}\begin{pmatrix}\alpha & -\beta & -\beta\\ -\beta & \alpha & -\beta\\ -\beta & -\beta & \alpha\end{pmatrix}, \quad (13.15.11)$$

так как в отсутствие внешних сил, нарушающих эквивалентность энергетических минимумов, с каждым из четырех минимумов должно быть связано $n_0/4$ электронов.

Тензоры проводимости для других минимумов находятся так: уравнение для эллипсоида $[1\bar{1}\bar{1}]$ можно найти из уравнения (13.15.8), изменив повсюду на обратные знаки k_y и k_z; уравнение для эллипсоида $[\bar{1}1\bar{1}]$ — изменив знаки k_x и k_z, а уравнение для эллипсоида $[\bar{1}\bar{1}1]$ — изменив знаки k_x и k_y. Тензоры эффективных масс находятся затем из полученных таким образом уравнений при помощи (13.14.3). Тензоры проводимости получаются сразу из (13.15.11). Этим же способом можно показать, что

$$\sigma^{(\bar{1}11)}=\frac{n_0e^2\bar{\tau}_n}{12}\begin{pmatrix}\alpha & \beta & \beta\\ \beta & \alpha & -\beta\\ \beta & -\beta & \alpha\end{pmatrix}, \qquad \sigma^{(\bar{1}1\bar{1})}=\frac{n_0e^2\bar{\tau}_n}{12}\begin{pmatrix}\alpha & \beta & -\beta\\ \beta & \alpha & \beta\\ -\beta & \beta & \alpha\end{pmatrix},$$
$$\sigma^{(\bar{1}\bar{1}1)}=\frac{n_0e^2\bar{\tau}_n}{12}\begin{pmatrix}\alpha & -\beta & \beta\\ -\beta & \alpha & \beta\\ \beta & \beta & \alpha\end{pmatrix}. \quad (13.15.12)$$

Полную проводимость кристалла можно найти, пренебрегая дыр-

---

*) При этом в выражении (13.15.1) константу k'_{z0} следует положить равной нулю. Это упрощение можно сделать, так как элементы (13.14.3) тензора обратных эффективных масс зависят только от кривизны поверхности, поскольку определяются вторыми производными, и они будут одинаковы независимо от того, где расположен эллипсоид — в начале координат или в точке k'_{z0}.

ками, просто сложением четырех тензоров для отдельных минимумов. В результате получим

$$\sigma = \sum_i \sigma^{(i)} = n_0 e^2 \bar{\tau}_n \begin{pmatrix} \alpha/3 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha/3 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha/3 \end{pmatrix} = \frac{n_0 e^2 \bar{\tau}_n \alpha}{3} \mathbf{1}, \qquad (13.15.13)$$

где $\mathbf{1}$ — единичный тензор, элементы которого равны $\mathbf{1}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$. Отсюда видно, что полная проводимость изотропна, несмотря на то, что проводимость, связанная с отдельным конкретным минимумом, анизотропна. Симметричное расположение эллипсоидов в $\boldsymbol{k}$-пространстве, которое в свою очередь обусловлено кубической симметрией кристалла, обусловливает изотропность полной проводимости. Обнаружено, что такое же положение имеет место и в кремнии, что легко показать, используя выражение (13.14.2) и соответствующие выражения для других энергетических эллипсоидов.

Формулу для проводимости (13.15.13) с учетом (13.15.10) можно представить в виде

$$\sigma = n_0 e^2 \bar{\tau}_n \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_\perp^*} + \frac{1}{m_\parallel^*} \right) \mathbf{1} = \frac{n_0 e^2 \bar{\tau}_n}{m_c^*} \mathbf{1}, \qquad (13.15.14)$$

где

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_\perp^*} + \frac{1}{m_\parallel^*} \right). \qquad (13.15.15)$$

Записанная таким образом проводимость имеет ту же форму, что и проводимость в (13.8.11), если ввести, как это уже фактически было сделано в (13.15.15), некоторую среднюю эффективную массу m_c^*. Величина m_c^* обычно называется эффективной массой носителя в зоне проводимости. Приведенные выше рассуждения основаны на допущении, что время релаксации $\bar{\tau}_n$ для каждого эллипсоида изотропно, несмотря на анизотропию эффективной массы.

13.16. Если в кристалле существует градиент концентрации носителей, то функция распределения в любой точке образца уже не будет одинаковой. Выберем координатную систему так, чтобы направление градиента концентрации электронов совпадало с направлением оси z. При этих условиях кинетическое уравнение Больцмана (13.8.1) для стационарного состояния примет вид

$$\frac{df}{dt} = -v_z \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{f - f_0}{\tau_n(v)} = 0. \qquad (13.16.1)$$

Уже в самой записи кинетического уравнения содержится предположение о справедливости приближения времени релаксации и об отсутствии внешних полей. Разрешим уравнение (13.16.1) относительно явно входящей функции f:

$$f = f_0 - v_z \tau_n(v) \frac{\partial f}{\partial z} = f_0 - v \tau_n(v) \cos\theta \frac{\partial f}{\partial z}. \qquad (13.16.2)$$

Разумно допустить в этом случае, что функция распределения f не сильно отличается от равновесной f_0. Будем искать функцию распределения f в виде произведения

$$f(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r}) = n(\boldsymbol{r})\,\varphi(\boldsymbol{v}), \tag{13.16.3}$$

где $n(\boldsymbol{r})$ — концентрация в точке $\boldsymbol{r}$ с координатами x, y, z и $\varphi(\boldsymbol{v})$ — функция распределения скоростей, не зависящая от $\boldsymbol{r}$. Подставляя (13.16.3) в уравнение (13.16.2) и решая последнее относительно $\varphi(\boldsymbol{v})$, получим

$$\varphi(\boldsymbol{v}) = \frac{f_0(v)}{n(r)\left[1 + v\tau_n(v)\cos\theta \cdot \frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial z}\right]}. \tag{13.16.4}$$

Здесь $v\tau\cos\theta$ — величина порядка средней длины свободного пробега λ_n. Следовательно, если $(\partial n/\partial z)/n \ll 1/\lambda_n$, то второй член в знаменателе будет много меньше единицы. Это условие можно переписать в следующей форме:

$$\lambda_n \frac{\partial(\ln n)}{\partial z} \ll 1.$$

Отсюда ясно, что условие, при котором второй член в знаменателе выражения (13.16.4) много меньше единицы, выполняется, когда относительное изменение концентрации на расстоянии, равном средней длине свободного пробега, мало́. В этом предположении выражение (13.16.4) можно приближенно записать в виде

$$\varphi(\boldsymbol{v}) \approx \frac{f_0(v)}{n}\left[1 - v\tau_n(v)\cos\theta \cdot \frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial z}\right], \tag{13.16.5}$$

откуда

$$f(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r}) = n(\boldsymbol{r})\,\varphi(\boldsymbol{v}) = f_0(v)\left[1 - v\tau_n(v)\cos\theta \cdot \frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial z}\right]. \tag{13.16.6}$$

Среднее значение $v_z = v\cos\theta$ можно определять по обычной формуле

$$\bar{v}_z = \frac{\int v\cos\theta\, f(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r})\, d^3v}{\int f(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r})\, d^3v}. \tag{13.16.7}$$

Подставив сюда $f(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r})$ в виде (13.16.6) и переходя к сферическим координатам (элемент объема $d^3v = v^2\sin\theta\, dv\, d\theta\, d\varphi$), выполним интегрирование. Как и в задаче 13.8, первый интеграл в числителе и второй в знаменателе стремятся к нулю, а после интегрирования по φ остается

$$\bar{v}_z = -\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial z}\frac{\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\pi v^2\tau_n(v)\, f_0(v)\cos^2\theta\, v^2\sin\theta\, dv\, d\theta}{\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\pi f_0(v)\, v^2\sin\theta\, dv\, d\theta}. \tag{13.16.8}$$

Взяв интегралы по θ, как в задаче 13.8, и предполагая, что

средняя длина свободного пробега не зависит от скорости, и тем самым $\tau(v) = \lambda/v$, получаем

$$\bar{v}_z = -\frac{\lambda_n}{3}\frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial z}\frac{\int\limits_0^\infty v f_0(v)\, v^2\, dv}{\int\limits_0^\infty f_0(v)\, v^2\, dv} = \frac{\lambda_n \bar{c}_n}{3n}\frac{\partial n}{\partial z}, \qquad (13.16.9)$$

где введено значение средней тепловой скорости $\bar{c}_n$ по формуле (13.9.12).

Поток частиц F_{nz} по определению равен произведению $n\bar{v}_z$, и тем самым из (13.16.9) получим

$$F_{nz} = n\bar{v}_z = -D_n \frac{\partial n}{\partial z} = -D_n \nabla n, \qquad (13.16.10)$$

где D_n — коэффициент диффузии

$$D_n = \frac{\lambda_n \bar{c}_n}{3}. \qquad (13.16.11)$$

Аналогичный расчет можно выполнить для дырок; результат, очевидно, будет следующим:

$$F_{pz} = -D_p \frac{\partial p}{\partial z} = -D_p \nabla p, \qquad (13.16.12)$$

где

$$D_p = \frac{\lambda_p \bar{c}_p}{3}. \qquad (13.16.13)$$

13.17. Из задачи 13.16 мы знаем, что

$$D_p = \frac{\lambda_p \bar{c}_p}{3}. \qquad (13.17.1)$$

Напомним также, что для подвижности, согласно (13.8.12), имеем $\mu_p = e\bar{\tau}_p/m_p^*$. Однако если средняя длина свободного пробега не зависит от скорости, то с учетом (13.11.23), (13.9.12) и (13.8.8) время релаксации

$$\bar{\tau}_p = \frac{\langle v^2 \tau_p(v)\rangle}{\langle v^2\rangle} = \frac{\lambda_p \langle v\rangle}{\langle v^2\rangle} = \frac{m_p^* \bar{c}_p \lambda_p}{3kT}. \qquad (13.17.2)$$

Из (13.17.2) имеем

$$\lambda_p = \frac{3kT\bar{\tau}_p}{m_p^* \bar{c}_p} = \frac{3kT}{e\bar{c}_p}\frac{e\bar{\tau}_p}{m_p^*} = \frac{3kT\mu_p}{e\bar{c}_p}, \qquad (13.17.3)$$

$$D_p = \frac{\lambda_p \bar{c}_p}{3} = \frac{\mu_p kT}{e}. \qquad (13.17.4)$$

Аналогично можно легко получить

$$D_n = \frac{\mu_n kT}{e}. \qquad (13.17.5)$$

Соотношения (13.17.4) и (13.17.5) носят название соотношений Эйнштейна.

Хотя при их выводе было сделано предположение о том, что средняя длина свободного пробега не зависит от скорости, это предположение не обязательное и соотношения Эйнштейна справедливы, даже когда они не удовлетворяются [3].

13.18. Начнем с уравнений непрерывности для электронов и дырок в полупроводниковом кристалле, которые описывают изменение числа носителей каждого вида в любом элементарном объеме при наличии потоков втекающих и вытекающих носителей и при наличии процессов генерации и рекомбинации внутри этого объема [27]. Уравнение непрерывности для дырок можно записать в виде

$$-\nabla \boldsymbol{J}_p + g_p - \frac{p}{\tau_p} = \frac{\partial p}{\partial t} \tag{13.18.1}$$

и соответственно для электронов

$$-\nabla \boldsymbol{J}_n + g_n - \frac{n}{\tau_n} = \frac{\partial n}{\partial t}. \tag{13.18.2}$$

В этих уравнениях $\boldsymbol{J}_n$ и $\boldsymbol{J}_p$ — плотности потоков электронов и дырок (а не плотности электрических токов), g_n и g_p — скорости генерации электронов и дырок (скорость генерации — это число носителей данного вида, образующихся в единице объема за единицу времени), а τ_n и τ_p — средние времена жизни электронов и дырок *).

Потоки частиц обусловлены частично диффузией (эти потоки пропорциональны локальным градиентам концентрации) и частично — электрическими токами, создаваемыми электрическими полями. Согласно соотношениям (13.8.11), (13.16.11) и (13.16.12) в присутствии электрических полей и градиентов концентрации для плотностей потоков частиц можно записать выражения

$$\boldsymbol{J}_p = -D_p \nabla p + p\mu_p \boldsymbol{E}, \tag{13.18.3}$$

$$\boldsymbol{J}_n = -D_n \nabla n - n\mu_n \boldsymbol{E}. \tag{13.18.4}$$

Здесь знаки поставлены с учетом того, что хотя электронный ток направлен по полю, поток электронов направлен противоположно. Подставляя эти выражения в уравнения непрерывности (13.18.1) и (13.18.2) и используя векторное тождество $\nabla \cdot (\varphi \boldsymbol{A}) = \boldsymbol{A} \cdot \nabla\varphi + \varphi \operatorname{div} \boldsymbol{A}$, где $\boldsymbol{A}$ — произвольный вектор и φ — произвольная скалярная функция, получим

$$D_p \nabla^2 p - \mu_p (\boldsymbol{E} \cdot \nabla p + p \operatorname{div} \boldsymbol{E}) + g_p - \frac{p}{\tau_p} = \frac{\partial p}{\partial t}, \tag{13.18.5}$$

$$D_n \nabla^2 n + \mu_n (\boldsymbol{E} \cdot \nabla n + n \operatorname{div} \boldsymbol{E}) + g_n - \frac{n}{\tau_n} = \frac{\partial n}{\partial t}. \tag{13.18.6}$$

---

*) Заметим, что используемые здесь и ниже обозначения τ_n и τ_p относятся к среднему времени между рождением носителей и их «гибелью» (аннигиляцией) в результате рекомбинации. Выше эти обозначения использовались для обозначения времени релаксации или среднего времени между столкновениями. Использование одинаковых обозначений для разных по смыслу величин является неудачным, но оправдано длительным употреблением в литературе, и теперь является более или менее стандартным. Времена жизни обычно более длительны, чем времена релаксации, поскольку носитель заряда за время жизни испытывает много актов рассеяния.

Скорость генерации g_p можно считать состоящей из двух частей: скорости генерации электронно-дырочных пар, вызванной термическим возбуждением, g_{0p}, и скорости генерации, обусловленной неравновесными процессами, g'_p. Такое же разделение можно сделать и для электронов.

При равновесии скорость термической генерации должна быть равна скорости равновесной рекомбинации p_0/τ_{p0} или n_0/τ_{n0}, где p_0 и n_0 — равновесные концентрации и τ_{p0} и τ_{n0} — времена жизни, связанные с равновесными состояниями. Поэтому можно написать

$$D_p\nabla^2 p - \mu_p(\boldsymbol{E}\cdot\nabla p + p\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{E}) + g'_p - \left(\frac{p}{\tau_p} - \frac{p_0}{\tau_{p0}}\right) = \frac{\partial p}{\partial t}, \quad (13.18.7)$$

$$D_n\nabla^2 n + \mu_n(\boldsymbol{E}\cdot\nabla n + n\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{E}) + g'_n - \left(\frac{n}{\tau_n} - \frac{n_0}{\tau_{n0}}\right) = \frac{\partial n}{\partial t}. \quad (13.18.8)$$

В этих уравнениях под полем $\boldsymbol{E}$ подразумеваются как поля́ от внешних источников э. д. с., так и поля́, возникающие при изменениях внутреннего распределения заряда, поскольку носителями заряда являются заряженные частицы с различными подвижностями (и, разумеется, с различными коэффициентами диффузии, как это следует из соотношений (13.17.4) и (13.17.5)). Эти внутренние поля возникают, например, при инжекции избыточных электронно-дырочних пар, когда электроны, подвижность которых больше подвижности дырок, опережают дырки.

Отрицательный объемный заряд, связанный с быстро продиффундировавшими электронами, и положительный объемный заряд, появившийся в области «отставших» дырок, создают внутреннее поле, направленное, очевидно, так, чтобы задержать быстро диффундирующие электроны и ускорить более медленные дырки. С того момента, как это внутреннее поле установится, электроны и дырки будут диффундировать и дрейфовать согласованно, но со скоростью, промежуточной между собственной скоростью электронов и собственной скоростью дырок. При обычных условиях в кремнии и в германии для образования этих внутренних полей требуется лишь очень небольшой относительный разбаланс в концентрациях электронов и дырок, и поэтому диффузия и дрейф избыточного распределения носителей характеризуются состоянием приблизительной электронейтральности, в котором

$$\delta p = p - p_0 = n - n_0 = \delta n. \quad (13.18.9)$$

Далее, поскольку при возбуждении электрона из валентной зоны в зону проводимости электроны и дырки, как носители тока, всегда образуются в объеме парами, то имеет место равенство $g'_n = g'_p$. Наконец, следует учесть, что так как в каждом акте рекомбинации исчезающий в качестве носителя тока электрон уничтожает точно одну дырку, скорости рекомбинации электронов и дырок n/τ_n и p/τ_p должны быть всегда равны. Используя эти соотношения вместе с условием нейтральности

(13.18.9), выражая концентрации через δ_n и δ_p, где это возможно [замечая, что $\nabla n = \nabla(\delta n) = \nabla(\delta p)$, $\partial n/\partial t = \partial(\delta n)/\partial t = \partial(\delta p)/\partial t$ и т. д.], можно записать уравнения (13.18.7) и (13.18.8) в виде

$$D_p \nabla^2(\delta p) - \mu_p [\boldsymbol{E} \cdot \nabla(\delta p) + p \operatorname{div} \boldsymbol{E}] + g' - \frac{\delta p}{\tau} = \frac{\partial(\delta p)}{\partial t}, \quad (13.18.10)$$

$$D_n \nabla^2(\delta p) + \mu_n [\boldsymbol{E} \cdot \nabla(\delta p) + n \operatorname{div} \boldsymbol{E}] + g' - \frac{\delta p}{\tau} = \frac{\partial(\delta p)}{\partial t}, \quad (13.18.11)$$

где τ — общее время жизни избыточных носителей, определяемое как

$$\frac{\delta p}{\tau} = \frac{p_0 + \delta p}{\tau_p} - \frac{p_0}{\tau_{p0}} = \frac{n_0 + \delta p}{\tau_n} - \frac{n_0}{\tau_{n0}}. \quad (13.18.12)$$

Теперь исключим $\operatorname{div} \boldsymbol{E}$ из уравнения (13.18.10). Это можно сделать, заметив, что плотность электрического тока равна произведению разности плотностей потоков частиц на заряд

$$\boldsymbol{I} = e(\boldsymbol{J}_p - \boldsymbol{J}_n). \quad (13.18.13)$$

Подставляя в это уравнение выражения (13.18.3) и (13.18.4) и используя соотношения Эйнштейна (13.17.4) и (13.17.5), можно получить

$$\boldsymbol{I} = \sigma \boldsymbol{E} + \mu_p kT (b - 1) \nabla(\delta p), \quad (13.18.14)$$

где $b = \mu_n/\mu_p = D_n/D_p$, а σ определено формулой (13.8.14). Так как в кристалле нет внутренних источников тока или стоков, дивергенция $\boldsymbol{I}$ в стационарном состоянии должна стремиться к нулю, т. е.

$$\operatorname{div} \boldsymbol{I} = \boldsymbol{E} \cdot \nabla\sigma + \sigma \operatorname{div} \boldsymbol{E} + \mu_p kT (b - 1) \nabla^2(\delta p) = 0. \quad (13.18.15)$$

Решая это уравнение относительно $\operatorname{div} \boldsymbol{E}$ с учетом $\sigma = e\mu_p(nb + p)$, находим

$$\operatorname{div} \boldsymbol{E} = -\frac{kT}{e} \frac{b-1}{nb+p} \nabla^2(\delta p) - \frac{b+1}{nb+p} \boldsymbol{E} \cdot \nabla(\delta p). \quad (13.18.16)$$

Подставляя (13.18.16) либо в уравнение (13.18.10), либо в уравнение (13.18.11), собирая члены с $\nabla^2(\delta p)$ и $\boldsymbol{E} \cdot \nabla(\delta p)$ и упрощая, получим, наконец, искомое амбиполярное кинетическое уравнение

$$D^* \nabla^2(\delta p) - \mu^* \boldsymbol{E} \cdot \nabla(\delta p) + g' - \frac{\delta p}{\tau} = \frac{\partial(\delta p)}{\partial t}, \quad (13.18.17)$$

где

$$D^* = \frac{D_n D_p (n + p)}{n D_n + p D_p} = \frac{b(n + p)}{nb + p} D_p, \quad (13.18.18)$$

$$\mu^* = \frac{(n_0 - p_0) \mu_n \mu_p}{n\mu_n + p\mu_p} = \frac{b(n_0 - p_0)}{nb + p} \mu_p. \quad (13.18.19)$$

Уравнение (13.18.17) имеет форму обычного диффузионно-дрейфового кинетического уравнения, за исключением того, что амби-

полярный коэффициент диффузии D^* и эффективная амбиполярная подвижность μ^* являются средними величинами, содержащими кинетические коэффициенты для электронов и дырок и их относительные концентрации. Значения D^* обычно находятся между значениями D_n и D_p, в то время как μ^* обычно меньше μ_p и больше μ_n.

Уравнение (13.18.19) выражает физический факт, упомянутый ранее при обсуждении одновременной диффузии электронов и дырок. Примечательно, что если δp мало́ по сравнению с концентрацией основных носителей заряда при равновесии, то зависимостью D^* и μ^* от концентрации можно пренебречь и их можно считать постоянными (в этом легко убедиться, если записать $n = n_0 + \delta p$, $p = p_0 + \delta p$ в уравнениях (13.18.18) и (13.18.19)).

Для сильнолегированного материала n-типа ($n \gg p$) приведенные выше соотношения дают $D^* = D_p$ и $\mu^* = \mu_p$, в то время как для сильнолегированного материала p-типа ($p \gg n$) получаем $D^* = D_n$ и $\mu^* = -\mu_n$. Поэтому в примесных образцах диффузия и дрейф избыточных носителей характеризуются кинетическими коэффициентами неосновных носителей заряда.

13.19. Рассмотрим движение избытка носителей в образце, показанном на рис. 13.19.1. В этом образце однородная концентрация электронов и дырок ($\delta n = \delta p = \text{const}$) создана в пределах

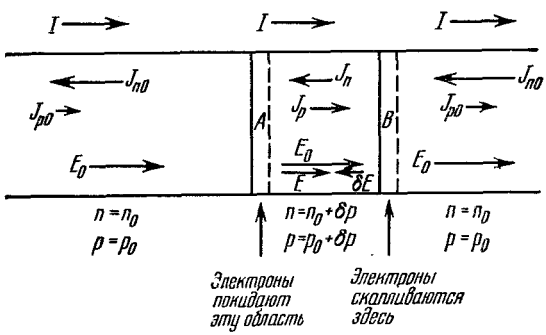


Рис. 13 19.1. Дрейф избытка электронно-дырочных пар в полупроводнике n-типа.

определенной области кристалла, а вне этой области избыток носителей равен нулю. Кристалл является полупроводником n-типа, так что $n_0 > p_0$, и электрическое поле, действующее в положительном направлении оси x, обусловливает внутри образца плотность тока $\boldsymbol{I}$. Допустим, что время жизни избытка носителей τ настолько велико, что эффектами, вызванными рекомбинацией носителей, можно пренебречь. Пренебрежем также диффузионными эффектами, связанными с различиями в концентрации. Ясно, что эти предположения могут изменить количественные характеристики движения носителей, но не физическое поведение системы.

Уравнение непрерывности для электрического тока требует, чтобы дивергенция $\boldsymbol{I}$ была равна (со знаком минус) скорости, с которой создается плотность электрического заряда внутри любого элемента объема; в данном случае эта скорость равна нулю. Для одномерного случая, показанного на рис. 13.19.1, это сводится к требованию, чтобы $\partial I/\partial x = 0$, или $I = \text{const}$ всюду внутри кристалла.

Электрическое поле при помощи (13.8.13) можно выразить через плотность тока $\boldsymbol{I}$ и концентрацию электронов и дырок. Таким образом, если поле вне области, в которой создан избыток электронно-дырочных пар, есть E_0, а поле внутри области есть $E = E_0 + \delta E$, то

$$I = e(p\mu_p + n\mu_n)E = e[(p_0 + \delta p)\mu_p + (n_0 + \delta p)\mu_n](E_0 + \delta E) \approx$$
$$\approx e(p_0\mu_p + n_0\mu_n)E_0 + e(\mu_n + \mu_p)\delta p E_0 + e(p_0\mu_p + n_0\mu_n)\delta E. \quad (13.19.1)$$

Членами $\delta p \delta E$ второго порядка пренебрегаем. Решая (13.19.1) относительно δE, можно найти

$$\delta E = -\alpha E_0 \delta p, \quad (13.19.2)$$

где

$$\alpha = \frac{b+1}{bn_0 + p_0}. \quad (13.19.3)$$

Ясно, что

$$E = E_0 + \delta E = E_0(1 - \alpha\delta p), \quad (13.19.4)$$

следовательно, E всегда меньше E_0, поскольку α всегда положительно. Это не является неожиданностью, так как в центральной области больше носителей, которые поддерживают ток такой же, как снаружи.

Возникает вопрос: является ли электронный поток в центральной части бóльшим (или меньшим), чем поток, существующий снаружи. Действительно, с одной стороны, в центральной области концентрация выше, а с другой стороны, дрейфовая скорость электронов там меньше из-за меньшего электрического поля. Ответ на этот вопрос нельзя дать сразу, исходя из простых физических рассуждений. Нетрудно видеть, однако, что

$$J_n = -n\mu_n E = -(n_0 + \delta p)\mu_n E_0(1 - \alpha\delta p) \approx$$
$$\approx -J_{n0}\left(1 - \frac{(n_0 - p_0)\delta p}{n_0(bn_0 + p_0)}\right), \quad (13.19.5)$$

где $J_{n0} = n_0\mu_n E_0$ — плотность электронного потока снаружи центральной области, причем в окончательном результате мы пренебрегаем членом $(\delta p)^2$. Так как в любом кристалле n-типа $n_0 > p_0$, то, согласно (13.19.5), J_n по величине всегда меньше, чем J_{n0}.

При этих условиях поток электронов в A у левой стороны области избытка носителей будет меньше, чем поток, выходящий из этой области; эта область поэтому будет «расходовать» избыток электронов. Поток электронов в B с правой стороны области

избытка носителей оказывается больше, чем поток из этой области, и, следовательно, здесь будет создаваться избыток электронов.

Результат этого разбаланса таков, что «максимум» избытка электронов движется направо, несмотря на то, что сами электроны будут двигаться налево. Это согласуется с выводом предыдущей задачи о том, что дрейф распределения в примесных полупроводниках такой же, как и неосновных носителей заряда. В данном примере импульс движется в направлении перемещения дырок под действием приложенного поля.

Аналогично можно определить дырочные потоки в центральной и внешней областях; для центральной части можно записать

$$J_p \approx J_{p0}\left(1 + \frac{b\,(n_0 - p_0)\,\delta p}{p_0\,(bn_0 + p_0)}\right), \qquad (13.19.6)$$

где $J_{p0} = p_0\mu_p E_0$ — поток во внешней области.

Теперь видно, что для кристаллов n-типа поток дырок внутри центральной области неизменно больше, чем снаружи. В результате этого поток дырок в A меньше, чем из A, и, следовательно, концентрация дырок в этой области истощается. Аналогично поток дырок в B больше, чем из B, и поэтому дырки в этой области накапливаются. Очевидно, что импульс избытка дырок движется направо, в направлении поля, вместе с избытком электронов.

Детальный анализ уравнений (13.19.5) и (13.19.6) убедит читателя в том, что скорости, с которыми электроны и дырки скапливаются в области B, равны, так как это есть скорости, с которыми электроны и дырки покидают область A.

13.20. В опыте Хайнса — Шокли импульс избыточных носителей инжектируется при $t = 0$ через эмиттерный контакт, расположенный при $x = 0$, и под действием постоянного электрического поля E_0 медленно перемещается к коллектору, расположенному на расстоянии d. Коллекторный сигнал пропорционален избытку носителей в точке $x = d$. Допустим, что избыток носителей в любое время t и в любой точке x равен δ и что первоначально инжектируемый импульс образует первоначальное распределение типа δ-функции, так что $\delta p\,(x, 0) = \delta\,(0)$. В этом случае уравнение непрерывности (13.18.17) для избыточной концентрации носителей (когда поверхности образцов являются идеально отражающими и когда поэтому концентрации изменяются только в направлении x) запишется в виде

$$D^* \frac{\partial^2 (\delta p)}{\partial x^2} - \mu^* E_0 \frac{\partial (\delta p)}{\partial x} - \frac{\delta p}{\tau} = \frac{\partial (\delta p)}{\partial t}. \qquad (13.20.1)$$

Решением этого уравнения, которое ведет себя подобно δ-функции Дирака $\delta\,(0)$ при $t = 0$, будет

$$\delta p\,(x, t) = \frac{A}{(4\pi D^* t)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(x - \mu^* E_0 t)^2}{4D^* t} - \frac{t}{\tau}\right]. \qquad (13.20.2)$$

Решение легко найти, если воспользоваться хорошо известной функцией Грина $(4\pi Dt)^{-1/2}\exp(-x^2/4Dt)$ для простого диффузионного уравнения $D(\partial^2 u/\partial x^2)=\partial u/\partial t$. При этом надо учесть, что распределение концентраций, которое описывается уравнением (13.20.1), так же как и диффундирование, дрейфует со скоростью $\mu^* E_0$ в постоянном поле и затухает экспоненциально со временем жизни τ в результате рекомбинации.

Сигнал, регистрируемый коллектором в точке $x=d$, будет пропорционален $\delta p(d, t)$ и будет увеличиваться до максимума в некоторый момент времени t_0 (которое, естественно, определяется как измеряемое время перехода) и затем вновь уменьшаться. Таким образом, время перехода t_0 есть время, при котором $\partial[\delta p(d, t)]/\partial t=0$.

Подставляя $x=d$ в уравнение (13.20.2), дифференцируя по времени и приравнивая производную нулю, можно получить квадратное уравнение относительно t_0 в форме

$$\left(\frac{\mu^{*2}E_0^2}{4D^*}+\frac{1}{\tau}\right)t_0^2+\frac{t_0}{2}-\frac{d^2}{4D^*}=0. \qquad (13.20.3)$$

Решение этого уравнения относительно t_0 выглядит следующим образом:

$$t_0=\frac{1}{4\alpha}\left[\left(1+\frac{4\alpha d^2}{D^*}\right)^{1/2}-1\right], \qquad (13.20.4)$$

где

$$\alpha=\frac{\mu^{*2}E_0^2}{4D^*}+\frac{1}{\tau}=\frac{e\mu_p E_0^2}{4kT}\,\frac{b(n-p)^2}{(n+p)(bn+p)}+\frac{1}{\tau}. \qquad (13.20.5)$$

Последняя форма выражения (13.20.5) следует из выражений (13.18.18), (13.18.19) и соотношений Эйнштейна (13.17.4) и (13.17.5). Из (13.20.4) ясно, что даже в отсутствие поля время перехода будет конечным, так как носители могут перемещаться от эмиттера к коллектору за счет диффузии. Для предельного случая сильных полей приведенные выше уравнения предсказывают, что время перехода приближается к величине $d/(\mu^* E_0)$, которая ожидается при рассмотрении только дрейфовых процессов.

Из (13.18.18) и (13.18.19) и соотношений Эйнштейна для отношения D^*/μ^* можно получить

$$\frac{D^*}{\mu^*}=\frac{n+p}{n-p}\,\frac{kT}{e}. \qquad (13.20.6)$$

Используя это отношение для исключения D^* из уравнения (13.20.3) и решая получающееся квадратное уравнение для μ^*, после многих утомительных, но несложных алгебраических преобразований можно доказать, что

$$\mu^*=\frac{d}{t_0 E_0}\left(\sqrt{1+x^2}-x\right), \qquad (13.20.7)$$

где

$$x=\frac{2kT}{eE_0 d}\,\frac{n+p}{n-p}\left(\frac{t_0}{t}+\frac{1}{2}\right). \qquad (13.20.8)$$

Когда поле E_0 велико, x становится очень малым, а для подвижности μ^* опять получается величина $d/(t_0E_0)$, ожидаемая при рассмотрении одних только дрейфовых процессов. Для меньших полей E_0 диффузионные процессы становятся столь же существенными, как и дрейфовые. Для выражения дрейфовой подвижности через измеряемое время перехода необходимо использовать видоизмененное выражение (13.20.7).

13.21. На рис. 13.21.1 нанесен ряд измерений подвижности импульса избыточных электронно-дырочных пар в образце германия p-типа. Ниже 300 °К число собственных носителей заряда достаточно мало по сравнению с числом носителей (дырок), обусловленных захватом электронов акцепторами. Таким образом, концентрация основных носителей (дырок) намного больше, чем концентрация неосновных носителей (электронов), и при этих обстоятельствах импульс подвижности μ^*, определяемый выражением (13.18.19), равен по величине дрейфовой подвижности неосновных носителей заряда μ_n.

Наклон, равный —1,65 на графике в логарифмических координатах, отражает температурную зависимость времени релаксации для электронов в германии, которая в этом случае ненамного отличается от закона $T^{-3/2}$, предсказываемого теорией для рассеяния на акустических фононах. Выше 300 °К концентрация собственных носителей заряда быстро возрастает, и при температурах, намного превышающих 300 °К, число термически образующихся носителей значительно превосходит число дырок, образованных захватом электронов акцепторными примесями.

При этих условиях проводимость образца становится почти собственной, отношение p_0/n_0 уменьшается почти до единицы и μ^* резко уменьшается (согласно (13.18.19)), чем и объясняется резкое снижение измеряемых в этой температурной области величин подвижности.

13.22. В случае, когда электронно-дырочная рекомбинация может происходить у поверхностей кристалла при помощи механизмов, не зависящих от объемной рекомбинации, поверхность удобно описывать, вводя коэффициент отражения R_0, который характеризует вероятность для носителя выдержать столкновение с поверхностью без рекомбинации (с носителем противоположного типа).

Граничное условие на поверхности можно получить, детально анализируя взаимообмен потоков носителей между внутренним объемом и поверхностью кристалла. Схема наиболее существенных потоков показана на рис. 13.22.1. На этой схеме поверхностные и внутренние объемные области показаны отдельно на значительном расстоянии для удобства изображения потоков носителей между этими областями, но необходимо помнить, что в действительности эти области являются смежными. На рисунке видно, что суммарный поток дырок A поступает к поверхностной области кристалла n-типа из внутреннего объема. Этот поток состоит

из образовавшихся внутри кристалла дырок, которые диффундируют к поверхности. Если бы некоторые из этих носителей рекомбинировали у поверхности, то результирующий ток дырок к поверхности имел бы место даже в состоянии равновесия.

Поскольку в состоянии равновесия не может быть результирующих потоков электронов или дырок ни в одной точке в кристалле, то необходимо, чтобы существовал поток в противоположном направлении, который в равновесных условиях сбалансировал

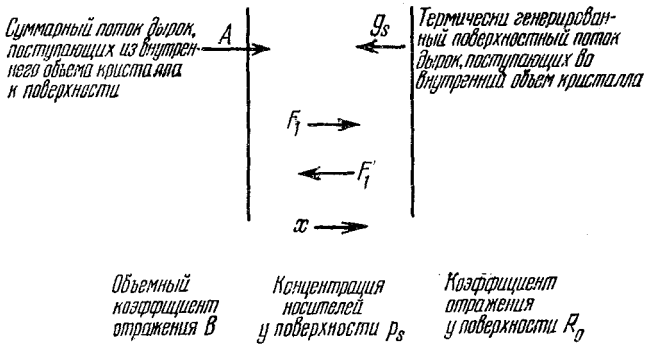


Рис. 13.22.1. Взаимообмен потоков носителей между внутренним объемом и поверхностью кристалла.

бы поток A. Поток дырок, равный по величине и противоположный по направлению данному потоку A, может быть лишь результатом термической генерации электронно-дырочных пар у поверхности. Образующиеся при этом дырки будут диффундировать внутрь объема образца.

Этот термически генерированный поверхностный поток обозначен на рисунке g_s. Имеется определенная вероятность того, что носитель, поступающий в объем с поверхности, в результате хаотического движения возвратится обратно, не испытав рекомбинации. Эта вероятность описывается объемным коэффициентом отражения B. Полные потоки F_1 и F_1', протекающие между поверхностной и объемной областями, можно определить, если заметить, что поток F_1 состоит из потока A плюс та часть F_1', которая отражается от внутреннего объема, а F_1' состоит из потока g_s плюс та часть F_1, которая отражается от поверхности. Таким образом, можно записать

$$F_1 = A + BF_1', \tag{13.22.1}$$

$$F_1' = g_s + R_0 F_1. \tag{13.22.2}$$

Из этих двух уравнений можно найти F_1 и F_1':

$$F_1 = \frac{A + Bg_s}{1 - R_0 B}, \tag{13.22.3}$$

$$F_1' = \frac{g_s + AR_0}{1 - R_0 B}. \tag{13.22.4}$$

На основе статистики Максвелла — Больцмана легко показать, что суммарный поток частиц, движущийся в произвольном направлении через произвольную плоскость, есть как раз $^1/_4 p\bar{c}_p$, где p — концентрация и c_p — средняя тепловая скорость. Поскольку в состоянии теплового равновесия $p = p_0$, поток F_1 должен свестись к потоку F_1':

$$F_1 = F_1' = \frac{1}{4} p_0 \bar{c}_p. \tag{13.22.5}$$

Подставляя это выражение вместо F_1 и F_1' в уравнения (13.22.1) и (13.22.2), найдем g_s и A_0 (A_0 — величина A при тепловом равновесии):

$$g_s = \frac{1}{4} p_0 \bar{c}_p (1 - R_0), \tag{13.22.6}$$

$$A_0 = \frac{1}{4} p_0 \bar{c}_p (1 - B). \tag{13.22.7}$$

Если состояние системы не является равновесным, то в кристалле будут существовать градиенты концентрации и потоки F_1 и F_1' в любой точке образца больше не будут равны. Если отклонение от равновесия достаточно мало, то функция распределения будет все же приблизительно максвелловской и суммарные потоки в произвольном направлении будут все же даваться выражениями того же общего вида, что и (13.22.5).

Однако поскольку частицы, поступающие слева к точке x, начали свое движение в среднем из точек на расстоянии порядка средней длины свободного пробега слева от x, а частицы, поступающие к точке x справа, начали свое движение в среднем из точек на расстоянии порядка средней длины свободного пробега справа от x, то концентрации, которые нужно использовать в этих выражениях, есть локальные концентрации на малом расстоянии слева или справа от точки, в которой определяются потоки. Поэтому можно записать

$$F_1' = \frac{\bar{c}_p}{4} p(x + \alpha\lambda) \approx \frac{\bar{c}_p}{4}\left(p(x) + \alpha\lambda \frac{\partial p}{\partial x}\right), \tag{13.22.8}$$

$$F_1 = \frac{\bar{c}_p}{4} p(x - \alpha\lambda) \approx \frac{\bar{c}_p}{4}\left(p(x) - \alpha\lambda \frac{\partial p}{\partial x}\right), \tag{13.22.9}$$

где λ — средняя длина свободного пробега, а α — числовая постоянная порядка единицы. Выражения справа получаются с помощью разложения в ряд Тейлора; предполагается тем самым, что относительное изменение концентрации в пределах длины среднего свободного пробега мало́, и поэтому членами более высоких порядков можно пренебречь.

Из (13.22.8) и (13.22.9) легко видеть, что в рассматриваемом случае сумма F_1 и F_1' должна быть равна $^1/_2 p_s \bar{c}_p$, где p_s — концентрация у поверхности. Складывая выражения (13.22.3) и

(13.22.4) и приравнивая сумму величине $^1/_2 p_s \bar{c}_p$, для A получим

$$A = \frac{p_s \bar{c}_p}{2} \frac{1 - R_0 B}{1 + R_0} - \frac{p_0 \bar{c}_p}{4} \frac{(1 - R_0)(1 + B)}{1 + R_0}. \qquad (13.22.10)$$

Необходимо отметить, что при нарушении равновесия поток A вследствие генерации избыточных носителей, имеющей место в объеме, будет отличаться от своего равновесного значения A_0, хотя, конечно, поток g_s будет таким же.

Разность между F_1 и F_1' есть просто суммарный поток дырок у поверхности, который должен равняться диффузионному потоку $-D_p \partial(\delta p)/\partial x$ в этой точке. Вычитая (13.22.4) из (13.22.3) и подставляя значение A в виде (13.22.10), окончательно получим

$$F_1 - F_1' = \frac{(p_s - p_0)\bar{c}_p}{2} \frac{1 - R_0}{1 + R_0} = -D_p \left[\frac{\partial(\delta p)}{\partial x}\right]_s. \qquad (13.22.11)$$

Это выражение и является граничным условием для уравнения непрерывности у поверхности кристалла. Оно обычно записывается в следующей форме:

$$-D_p \left[\frac{\partial(\delta p)}{\partial x}\right]_s = s[\delta p]_s, \qquad (13.22.12)$$

где

$$s = \frac{\bar{c}_p}{2} \frac{1 - R_0}{1 + R_0}. \qquad (13.22.13)$$

Параметр s имеет размерность скорости и обычно называется скоростью поверхностной рекомбинации. Величина его колеблется от нуля (в этом случае концентрационный градиент у поверхности равен нулю) до максимальной величины $^1/_2 \bar{c}_p$, соответствующей поверхности, на которой осуществляется рекомбинация каждой попадающей на нее дырки.

13.23. Пусть ось x перпендикулярна плоским граням образца, а начало координат помещено в центр кристалла так, чтобы поверхности находились при $x = \pm a$. Поскольку в стационарных условиях $\nabla(\delta p)$ не может иметь y- и z-компонент, а электрическое поле не имеет x-компоненты, то член $\boldsymbol{E} \cdot \nabla(\delta p)$ в уравнении непрерывности обращается в нуль. Кроме того, в стационарных условиях $\partial(\delta p)/\partial t = 0$. Падающий свет создает постоянное количество электронно-дырочных пар g' в единице объема за единицу времени во всех точках внутри образца. Наконец, симметрия образца такова, что избыточная концентрация носителей не изменяется вдоль направлений y или z, поэтому

$$\nabla^2(\delta p) = d^2(\delta p)/dx^2.$$

При этих условиях уравнение непрерывности (13.18.17) примет вид

$$\frac{d^2(\delta p)}{dx^2} - \frac{\delta p}{L_p^2} = -\frac{g'}{D_p}, \qquad (13.23.1)$$

где

$$L_p = (D_p \tau)^{1/2}. \qquad (13.23.2)$$

Запишем решение уравнения (13.23.1) в следующем виде *):

$$\delta p(x) = A \operatorname{ch}\frac{x}{L_p} + B \operatorname{sh}\frac{x}{L_p} + g'\tau, \tag{13.23.3}$$

где A и B — произвольные постоянные. Но из симметрии задачи ясно, что δp должна быть четной функцией x и, следовательно, $B=0$. На поверхностях (при $x=\pm a$) должно выполняться граничное условие

$$\mp D_p\left[\frac{\partial(\delta p)}{\partial x}\right]_{\pm a} = s\cdot\delta p(\pm a). \tag{13.23.4}$$

Учитывая в уравнении (13.23.3), что $B=0$, и используя граничное условие (13.23.4), можно определить постоянную A, которая, как легко показать, есть

$$A = \frac{-sg'\tau}{s\operatorname{ch}\frac{a}{L_p} + \frac{D_p}{L_p}\operatorname{sh}\frac{a}{L_p}}. \tag{13.23.5}$$

После этого имеем:

$$\delta p(x) = g'\tau\left(1 - \frac{s\operatorname{ch}\frac{x}{L_p}}{s\operatorname{ch}\frac{a}{L_p} + \frac{D_p}{L_p}\operatorname{sh}\frac{a}{L_p}}\right). \tag{13.23.6}$$

Прирост проводимости кристалла под действием облучения будет пропорционален общему числу избыточных носителей в образце; последнее вычисляется путем интегрирования концентрации избыточных носителей по толщине образца и умножением результата на площадь сечения S. Таким образом, если δP — число избыточных дырок, а δN — число избыточных электронов внутри образца, то

$$\delta P = \delta N = S\int_{-a}^{a}\delta p(x)\,dx, \tag{13.23.7}$$

так как в конце концов $\delta p = \delta n$. Вычисляя этот интеграл, легко видеть, что

$$\delta P = 2g'\tau S\left(a - \frac{sL_p\operatorname{sh}\frac{a}{L_p}}{s\operatorname{ch}\frac{a}{L_p} + \frac{D_p}{L_p}\operatorname{sh}\frac{a}{L_p}}\right). \tag{13.23.8}$$

Это выражение описывает зависимость возникающей фотопроводимости от свойств кристалла и геометрических параметров образца.

---

*) Решение должно иметь форму решения однородного уравнения, в котором правая часть (13.23.1) равна нулю, плюс частное решение неоднородного уравнения (13.23.1). Таким частным решением будет, очевидно, просто $\delta p = g'L_p^2/D_p = g'\tau$.

13.24. Согласно формуле (13.22.13) максимальное значение скорости поверхностной рекомбинации s равно половине тепловой скорости, соответствующей $R_0=0$. Когда s принимает это значение, выражение (13.23.6) можно записать в виде

$$\delta p(x)=g'\tau\left(1-\frac{\frac{\bar{c}_p}{2}\operatorname{ch}\frac{x}{L_p}}{\frac{\bar{c}_p}{2}\operatorname{ch}\frac{a}{L_p}+\frac{D_p}{L_p}\operatorname{sh}\frac{a}{L_p}}\right). \qquad (13.24.1)$$

Если же считать скорость s бесконечно большой, то (13.24.1) примет вид

$$\delta p(x)=g'\tau\left(1-\frac{\operatorname{ch}\frac{x}{L_p}}{\operatorname{ch}\frac{a}{L_p}}\right). \qquad (13.24.2)$$

Эти два результата почти одинаковы всякий раз, когда можно пренебречь вторым членом в знаменателе уравнения (13.24.1) по сравнению с первым. Это имеет место при выполнении неравенства

$$\frac{\bar{c}_p}{2}\gg\frac{D_p}{L_p}. \qquad (13.24.3)$$

Однако поскольку, согласно (13.16.13), $D_p={}^1/_3\lambda_p\bar{c}_p$, то неравенство (13.24.3) можно записать в более простом виде:

$$\frac{L_p}{\lambda_p}\gg\frac{2}{3}. \qquad (13.24.4)$$

Таким образом, когда диффузионная длина намного превышает среднюю длину свободного пробега, не будет большой ошибкой считать максимальную скорость s бесконечно большой, а не равной половине тепловой скорости. Это значительно упрощает расчеты процессов переноса.

В германии и кремнии, при нормальных условиях при комнатной температуре, средняя длина свободного пробега порядка 10^{-5} *см*, а диффузионные длины обычно не меньше чем 10^{-3} *см*, даже в кристаллах с самым коротким временем жизни избыточных носителей заряда. В этих материалах условие (13.24.4) практически всегда удовлетворяется, хотя в других полупроводниках, особенно с малым временем жизни избыточных носителей, это условие может и не выполняться.

Заметим, что выражение (13.24.2) предсказывает, что δp у поверхности равно нулю, в то время как, согласно (13.24.1), δp имеет там очень малую, но отличную от нуля величину. Это различие между двумя выражениями для δp существует только в пределах нескольких длин свободного пробега от поверхности; если условие (13.24.4) удовлетворяется при расчете поверхност-

ных потоков, тока фотопроводимости или других измеряемых величин, то значительных ошибок обычно не возникает.

13.25. Для ситуации, описанной в условии задачи, уравнение непрерывности для избытка носителей заряда можно записать в виде

$$D_p \frac{\partial^2 (\delta p)}{\partial x^2} - \frac{\delta p(x, t)}{\tau} = \frac{\partial (\delta p)}{\partial t}. \qquad (13.25.1)$$

Граничные условия у поверхности

$$\mp D_p \left[\frac{\partial (\delta p)}{\partial x}\right]_{\pm a} = s_1 \delta p (\pm a, t), \qquad (13.25.2)$$

а у границы зерна внутри кристалла

$$\pm D_p \left[\frac{\partial (\delta p)}{\partial x}\right]_{0\pm} = s_0 \delta p (0, t). \qquad (13.25.3)$$

Мы должны также учесть, что в начальный момент $(t = 0)$

$$\delta p (x, 0) = f (x), \qquad (13.25.4)$$

где $f(x)$ — заданная функция начального распределения избыточных носителей заряда.

Предполагая, что решение уравнения (13.25.1) имеет вид $\delta p (x, t) = X (x) T (t)$, и разделяя переменные, можно прийти к уравнениям

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = \frac{1}{D_p T} \frac{dT}{dt} + \frac{1}{D_p \tau} = -\alpha^2 = \text{const}. \qquad (13.25.5)$$

Здесь первое выражение (слева) является функцией только x, в то время как второе — функцией только t. Если эти два выражения равны между собой для всех значений x и t, то каждое из них должно быть равно константе. Константу берем в виде $-\alpha^2$, для того чтобы быть уверенными в том, что она будет отрицательной, так как (позднее в этом можно убедиться) положительные величины приводят к решениям, которые с увеличением t возрастают, а не уменьшаются.

Итак, (13.25.5) сводится к двум отдельным простым дифференциальным уравнениям: одно для $X(x)$ и другое для $T(t)$, в следующей форме:

$$\frac{d^2 X}{dx^2} = -\alpha^2 X (x), \qquad (13.25.6)$$

$$\frac{dT}{dt} = -\left(\alpha^2 D_p + \frac{1}{\tau}\right) T (t). \qquad (13.25.7)$$

Эти уравнения легко решить, в результате получим

$$X (x) = A \cos \alpha x + B \sin \alpha x, \qquad (13.25.8)$$

$$T (t) = C \exp\left[-\left(\alpha^2 D_p + \frac{1}{\tau}\right) t\right], \qquad (13.25.9)$$

где A, B и C — произвольные постоянные. Эти решения удовлетворяют уравнению (13.25.1) для любых значений α, а поскольку уравнение (13.25.1) является линейным дифференциальным уравнением в частных производных, то любая линейная комбинация решений, имеющая форму произведения $X(x)\,T(t)$, будет также удовлетворять дифференциальному уравнению, даже если величина α различна для различных слагаемых линейной комбинации. Общее решение уравнения (13.25.1) можно поэтому записать в виде

$$\delta p(x, t) = \sum_n [A_n \cos(\alpha_n x) + B_n \sin(\alpha_n x)] \exp\left[-\left(\alpha_n^2 D_p + \frac{1}{\tau}\right) t\right], \quad (13.25.10)$$

где коэффициенты A_n и B_n определяются так, чтобы при $t=0$ ряд давал $\delta p(x, 0)$.

Ряд (13.25.10) будет, конечно, удовлетворять граничным условиям (13.25.2) и (13.25.3), если им будет удовлетворять каждый член суммы. Например, подставляя произвольный n-й член ряда (13.25.10) в условие (13.25.3), получим

$$B_n = \frac{s_0 A_n}{\alpha_n D_p}. \quad (13.25.11)$$

Проделывая то же самое с использованием условия (13.25.2) и учитывая для упрощения результат (13.25.11), получим

$$\operatorname{ctg} \alpha_n a = \frac{\alpha_n^2 D_p^2 - s_0 s_1}{\alpha_n D_p (s_0 + s_1)}. \quad (13.25.12)$$

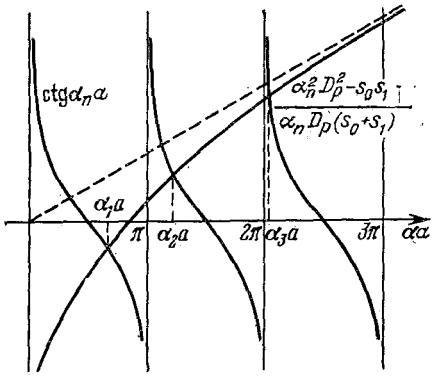


Рис. 13.25.1. Графическое решение уравнения (13.25.12).

Это трансцендентное уравнение можно решить числовым или графическим методом, найдя бесконечный набор корней $\{\alpha_n\}$ (рис. 13.25.1).

Собственные значения $\{\alpha_n a\}$ определяют ряды функций $\{\sin(\alpha_n a)\}$ и $\{\cos(\alpha_n a)\}$, которые, как можно показать, являются ортогональными *) в интервале $(-a, a)$. Коэффициенты A_n и B_n можно вычислить, если умножить функцию распределения $f(x) = \delta p(x, 0)$ для $t=0$ в виде ряда (13.25.10) на $\cos \alpha_n x$ или $\sin \alpha_n x$ и про-

*) Собственные функции должны быть ортогональны в любом случае, так как система является частным случаем задачи Штурма — Лиувилля. Читателю полезно в качестве упражнения доказать эту ортогональность.

интегрировать от $-a$ до $+a$, используя ортогональность собственных функций, в результате получим

$$A_n = \frac{\int\limits_{-a}^{a} f(x)\cos(\alpha_n x)\,dx}{a\left(1+\frac{\sin(2\alpha_n a)}{2\alpha_n a}\right)}, \tag{13.25.13}$$

$$B_n = \frac{s_0 A_n}{\alpha_n D_0} = \frac{\int\limits_{-a}^{a} f(x)\sin(\alpha_n x)\,dx}{a\left(1-\frac{\sin(2\alpha_n a)}{2\alpha_n a}\right)}. \tag{13.25.14}$$

Формальное решение задачи закончено.

Из графиков на рис. 13.25.1 и из вида ряда (13.25.10) ясно, что первый член затухает гораздо медленнее, чем члены более высокого порядка этого ряда. Для более поздних моментов времени можно рассматривать только первый член, относящийся к собственному значению α_1. При этих обстоятельствах затухание является экспоненциальным с временной константой τ_0, которая связана с τ и α_1 (согласно (13.25.10)) следующим образом:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau} + \alpha_1^2 D_p. \tag{13.25.15}$$

Отсюда ясно, что

$$\alpha_1^2 = \frac{1}{D_p}\left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau}\right) \equiv \frac{\Delta}{D_p}. \tag{13.25.16}$$

Решая трансцендентное уравнение (13.25.12) для собственных значений относительно s_0 и подставляя α_1 в виде (13.25.16), можно выразить s_0 через измеряемые величины s_1, τ и a, что позволяет определить скорость рекомбинации, связанной с границей зерна внутри кристалла, из измерений константы затухания фотопроводимости. Это выражение для s_0 имеет следующий вид:

$$s_0 = \frac{D_p\Delta - s_1\sqrt{D_p\Delta}\,\mathrm{ctg}\,a\sqrt{\Delta/D_p}}{s_1 + \sqrt{D_p\Delta}\,\mathrm{ctg}\,a\sqrt{\Delta/D_p}}. \tag{13.25.17}$$

14. Полупроводниковые переходы

14.1. На рис. 14.1.1 показаны энергетические уровни полупроводника n-типа. В невырожденном полупроводнике уровень Ферми лежит в запрещенной зоне на расстоянии, по крайней мере равном $2kT$ от дна зоны проводимости или потолка валентной зоны, так что $\zeta_n \gtrsim 2kT$ и $\zeta_p \gtrsim 2kT$. Концентрации носителей тока являются функциями ζ_n и ζ_p положения уровня Ферми по отношению к краям зон. Для невырожденного полупроводника находим

$$n_0 = n_i \exp\psi = N_c \exp(-\zeta_n/kT), \tag{14.1.1}$$

$$p_0 = n_i \exp(-\psi) = N_v \exp(-\zeta_p/kT), \tag{14.1.2}$$

что дает в результате закон, справедливый для невырожденного полупроводника:

$$n_0 p_0 = n_i^2 = N_c N_v \exp(-\varepsilon_g/kT), \qquad (14.1.3)$$

где $\varepsilon_g = \zeta_n + \zeta_p$ — ширина запрещенной зоны, а N_c (для зоны проводимости) и N_v (для валентной зоны) определены соотношениями

$$N_{c,\,v} = 2\left(\frac{2\pi m_{e,\,h} kT}{h^2}\right)^{3/2}, \qquad (14.1.4)$$

m_e и m_h — эффективные массы электронов и дырок.

Численно имеем

$$N_{c,\,v} = 2{,}5 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_{e,\,h}}{m_0}\frac{T}{300}\right)^{3/2} \text{ см}^{-3}.$$

Потенциал ψ — безразмерная величина, измеряемая в единицах kT по отношению к энергии «собственного уровня» $\mathscr{E}_i$, так как в собственном полупроводнике, по определению, $\psi = 0$.

Легко показать, что $\mathscr{E}_i$ лежит приблизительно в середине запрещенной зоны:

$$\mathscr{E}_i = \frac{1}{2}(\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v) + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_h}{m_e}. \qquad (14.1.5)$$

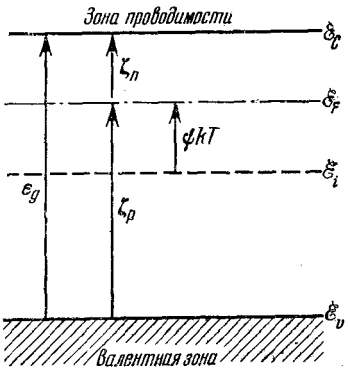


Рис. 14.1.1. Энергетические уровни в невырожденном полупроводнике n-типа.

Стрелкой обозначено положительное направление отсчета энергии.

При инжекции избыточных носителей действительные концентрации носителей возрастают: $n > n_0$ и $p > p_0$. Квазиуровни Ферми для электронов и дырок, $\mathscr{E}_{F_e}$ и $\mathscr{E}_{F_h}$, можно найти из выражений, аналогичных (14.1.1) и (14.1.2):

$$n = N_c \exp(-\zeta_n'/kT), \qquad (14.1.6)$$

$$p = N_v \exp(-\zeta_p'/kT). \qquad (14.1.7)$$

Можно видеть, что при инжекции квазиуровни Ферми лежат ближе к соответствующим краям зон и смещены по отношению к равновесному уровню Ферми, и, кроме того, что для неосновных носителей заряда квазиуровень Ферми смещается сильнее, чем для основных носителей.

14.2. В однородном полупроводнике в равновесном состоянии потенциал отклоняется от постоянного значения только вблизи граничной области, в которой физические условия обусловливают различную величину потенциала. Этой граничной областью может быть $p-n$-переход, поверхность или граница раздела фаз, как, например, в случае контакта металл — полупроводник.

Рассматривая одномерный случай с переменной координатой x, предполагаем, что равновесное распределение Больцмана

$$n(x) = \text{const} \cdot \exp(eV/kT) \qquad (14.2.1)$$

справедливо везде, где $V = V(x)$ изменяется с расстоянием. Вы-

бор значения постоянной зависит от выбора начала отсчета потенциала V; в частности, он может быть равен n_i, если за начало отсчета потенциала принять $\mathscr{E}_i/e$. (Отметим, что энергия есть произведение электронного заряда на потенциал.)

Будет удобно принять $V=0$ в однородной части объема материала, т. е. на бесконечно большом расстоянии от границы. Тогда постоянная становится объемной концентрацией n_0, равной N_d, если предположить, что доноры ионизованы полностью. Таким образом, имеем

$$n = N_d \exp(eV/kT) = N_d \exp \varphi, \tag{14.2.2}$$

где φ — безразмерный переменный потенциал. С другой стороны, уравнение Пуассона дает

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon}(n - N_d); \tag{14.2.3}$$

здесь ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, а ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Определяя длину волны Дебая λ при помощи соотношения

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon kT}{e^2 N_d}\right)^{1/2} \tag{14.2.4}$$

и вводя безразмерную переменную координату $z = x/\lambda$, можно исключить концентрацию частиц из (14.2.2) и (14.2.3) и получить следующее дифференциальное уравнение, определяющее распределение потенциала:

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = e^{\varphi} - 1. \tag{14.2.5}$$

Это трансцендентное уравнение, которое нельзя решить в общем виде, но можно рассмотреть два предельных случая.

В случае $\varphi \ll 1$, т. е. в почти однородном объеме материала, экспоненту e^{φ} можно разложить в ряд и вместо (14.2.5) получим

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \varphi,$$

следовательно,

$$\varphi = Ce^{z}, \tag{14.2.6}$$

принимая, что однородному объему соответствует $z = -\infty$. Таким образом, к равновесному потенциалу φ мы приходим асимптотически, причем характеристическим расстоянием будет служить λ. Знак постоянной C пока не определен; он положителен, когда при приближении к границе концентрация носителей заряда превышает N_d, и отрицателен в случае обеднения носителями, что представляет больший интерес в случае $p-n$-перехода.

Другой предельный случай возникает, когда потенциал φ велик и имеет отрицательный знак, так что уравнение (14.2.5) принимает вид

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = -1.$$

Решением, удовлетворяющим этому уравнению, является

$$\varphi = -\frac{1}{2}(z - z_0)^2, \qquad (14.2.7)$$

где z_0 (постоянная) выбирается так, чтобы решение (14.2.7) согласовалось с решением (14.2.6). Точные решения уравнения (14.2.5) приведены на рис. 14.2.1 вместе с решениями для второго предельного случая. Можно видеть, что это приближение является достаточно хорошим (вне переходной области шириной порядка λ).

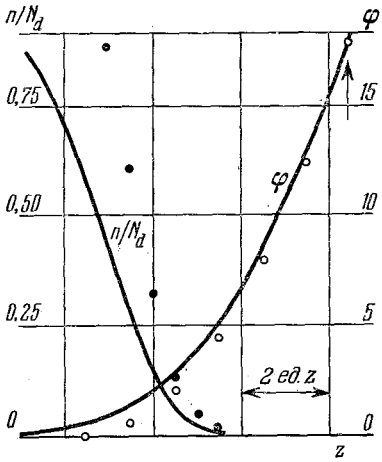


Рис. 14.2.1. Потенциал φ и концентрация носителей n/N_d в однородном полупроводнике вблизи границы.

Сплошные линии соответствуют точным решениям, кружочки — решениям для параболического случая (черные — для n/N_d, светлые — для φ). Исходная для вычисления приближения точка показана стрелкой (справа вверху).

Для концентрации носителей в объеме

$$n = N_d \exp\varphi \approx N_d(1 + \varphi) \approx \approx N_d(1 + Ce^z), \qquad (14.2.8)$$

тогда как в области быстро падающей концентрации носителей, где распределение потенциала определяется суммарным объемным зарядом ионизованных доноров, имеем

$$n \approx N_d \exp\left[-\frac{1}{2}(z - z_0)^2\right]. \qquad (14.2.9)$$

Точное решение для n и приближенное для второго предельного случая также изображены на рис. 14.2.1.

Приведенный анализ дает основу для общепринятого метода разделения $p-n$-перехода на область объемного заряда, для которой справедливы решения (14.2.7) и (14.2.9), и на квазинейтральные области, для которых справедливы решения (14.2.6) и (14.2.8).

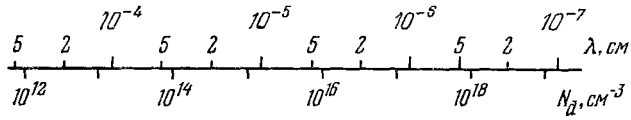


Рис. 14.2.2. Зависимость дебаевской длины волны $\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon kT}{e^2 N_d}}$ от концентрации примесей N_d при $\varepsilon = 10$ и $T = 300$ °К.

На рис. 14.2.2 дана длина волны Дебая λ как функция N_d. Эта величина определяет пространственное изменение потенциала с расстоянием (градиент потенциала). Напомним, что изменение

потенциала на 1 вольт, соответствующее $\varphi = 40$ при комнатной температуре, отвечает ширине переходного слоя $z = \sqrt{80} \approx 9$.

14.3. Плоскостной кристаллический диод состоит из двух примесных областей: области с относительно низким сопротивлением и промежуточной области объемного заряда с высоким сопротивлением, обусловленным отсутствием свободных носителей заряда. Покинувшие эту область свободные носители оставляют нескомпенсированный объемный заряд полностью ионизованных доноров и акцепторов. Пространственное распределение этих доноров и акцепторов может быть произвольной функцией координат (в данном случае только x), $N(x) = N_d - N_a$, где N_d и N_a — соответственно локальные концентрации доноров и акцепторов.

Поле в области объемного заряда задается уравнением Пуассона

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} N(x). \qquad (14.3.1)$$

Граничным условием служит условие $E = 0$ на краю области объемного заряда, $x = a$ (рис. 14.3.1).

Выбираем начало $x = 0$ в точке, где N изменяет знак, т. е. на переходе от чисто донорной области (p-типа) к чисто акцепторной (n-типа). При $x = 0$ электрическое поле E должно иметь максимальную величину. Из уравнения (14.3.1) получаем

$$E(x) = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \int_x^a N(x)\, dx. \qquad (14.3.2)$$

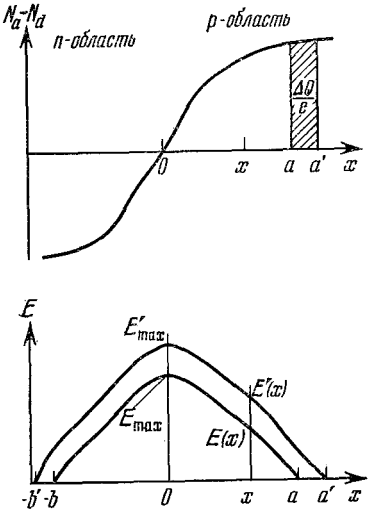


Рис. 14.3.1. Концентрация примесей и результирующее распределение поля в $p-n$-переходе.

Результирующее распределение поля также показано на рис. 14.3.1.

Замечаем, что точное положение границы a зависит от действующей разности потенциалов в области объемного заряда, которая образуется из диффузионного потенциала $V_{диф}$ и приложенного внешнего потенциала V. Последний вычитается из $V_{диф}$ для прямого смещения и прибавляется для обратного смещения.

Приложим к переходу небольшое дифференциальное смещение ΔV, которое вызывает сдвиг края области объемного заряда до a'. Новое распределение поля будет иметь вид

$$E'(x) = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \int_x^{a'} N(x)\, dx, \qquad (14.3.3)$$

т. е. в целом новое поле смещено относительно поля $E(x)$ на величину ΔE:

$$\Delta E = E'(x) - E(x) = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon} \int_a^{a'} N(x)\, dx = \frac{\Delta Q}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \qquad (14.3.4)$$

где ΔQ — приращение объемного заряда, необходимое для того, чтобы создать потенциал смещения ΔV. Итак, для ΔV имеем

$$\Delta V = (a+b)\,\Delta E = \frac{a+b}{\varepsilon_0 \varepsilon}\,\Delta Q, \qquad (14.3.5)$$

поскольку те же соображения применимы и к области p-типа, где ΔQ имеет ту же величину, но противоположный знак (для сохранения электронейтральности). Здесь b — расстояние от $x=0$ до края области объемного заряда в области p-типа.

Перемещение заряда ΔQ от одной стороны области объемного заряда по внешнему контуру к другой соответствует емкости

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{a+b} \qquad (14.3.6)$$

на единицу площади перехода. Таким образом, видно, что емкость области объемного заряда такая же, как емкость обычного плоского конденсатора с металлическими обкладками, заполненного диэлектриком с той же диэлектрической проницаемостью, что и полупроводник, и с толщиной, равной ширине области объемного заряда.

Так как $a+b$ есть функция разности потенциалов на краях области объемного заряда, то емкость является функцией приложенного смещения. В частности, для скачкообразного перехода, в котором происходит резкий переход от постоянной концентрации акцепторов N_a к постоянной концентрации доноров N_d, путем соответствующей обработки решений типа описанных в задаче 14.2 находим

$$a+b = \left(\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon}{e}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{N_d} + \frac{1}{N_a}\right)^{1/2} (V_{\text{диф}} - V)^{1/2}. \qquad (14.3.7)$$

В наиболее типичном случае, когда одна сторона перехода легирована сильнее, чем другая, например в случае $p_+ - n$-перехода, в котором $N_a \gg N_d$, имеем формулу

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{\text{диф}} - V)}{\varepsilon_0 \varepsilon e N_d}, \qquad (14.3.8)$$

т. е. емкость определяется концентрацией примесей N_d в менее легированной области. Заметим, что в нашем случае потенциал V отрицателен для обратного смещения.

Для скачкообразного $p-n$-перехода $1/C^2$ — линейная функция приложенного смещения и концентрация N_d дается тангенсом угла наклона (заметим, что C относится к единице площади

перехода). Отрезок, отсекаемый на оси V, дает величину диффузионного потенциала $V_{диф}$.

14.4. Сколько-нибудь строгая физическая или математическая трактовка такой сложной системы, как ток, проходящий через $p-n$-переход, сопряжена с непреодолимыми трудностями. Тем не менее следующее простое приближение дает результаты, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментом, по крайней мере для переходов с «хорошим поведением» в германии и кремнии. Начнем с того, что выделим в диоде три области: центральную область пространственного заряда и две квазинейтральных, p- и n-области по обе стороны от центральной. Предположим, что концентрации носителей в этих p- и n-областях квазиравновесны, а сами области отделены от центральной потенциальным барьером высотой $V_{диф}-V_s$, где V_s — часть внешнего смещения, приходящаяся на внутреннюю область пространственного заряда, т. е. смещение с поправкой на падение напряжения в квазинейтральных n- и p-областях, а $V_{диф}$ — высота равновесного барьера, «диффузионный потенциал».

Из этого предположения следует, что на квазиравновесную концентрацию носителей ток, текущий через переход, заметно не влияет. Величину тока можно определить через избыточные концентрации на границах области объемного заряда и условия переноса вне ее. Из требования равновесия на барьере $V_{диф}-V_s$ следует необходимость выполнения условия

$$\frac{p(b)}{p(a)}=\frac{n(a)}{n(b)}=\exp\left[-\frac{e}{kT}(V_{диф}-V_s)\right], \qquad (14.4.1)$$

где точки a и b соответствуют границам области объемного заряда с p- и n-областями соответственно.

Введем избыточные концентрации неосновных носителей заряда $\Delta p(b)$ и $\Delta n(a)$ с учетом соотношения

$$\frac{n_n}{n_p}=\frac{p_p}{p_n}=\exp(eV_{диф}/kT),$$

которое справедливо в отсутствие внешнего смещения, и получим

$$\frac{p_n+\Delta p_b}{p_p+\Delta n_a}=\frac{n_p+\Delta n_a}{n_n+\Delta p_b}=\frac{p_n}{p_p}\exp\frac{eV_s}{kT}=\frac{n_p}{n_n}\exp\frac{eV_s}{kT}. \qquad (14.4.2)$$

Здесь n_n и p_p означают соответственно равновесные концентрации основных носителей тока: электронов в n-области и дырок в p-области; n_p и p_n — концентрации неосновных носителей (электронов в p-области и дырок в n-области) опять-таки в условиях теплового равновесия.

При низких уровнях инжекции, когда $\Delta p_b \ll n_n$ и $\Delta n_a \ll p_p$, получаем

$$\frac{\Delta p_b}{p_n}=\frac{\Delta n_a}{n_p}=\exp\frac{eV_s}{kT}-1. \qquad (14.4.3)$$

Отсюда видно, что концентрации избыточных носителей у границ a и b связаны друг с другом и что избыточная концентрация из-за более высокой концентрации неосновных носителей p_n или n_p в менее легированной области возрастают быстрее (ср. с законом (14.1.3)).

При достаточно высоком уровне инжекции предположение о квазиравновесии на границах области объемного заряда имеет следующее важное следствие:

$$p(b)\,n(b) = p(a)\,n(a) = n_i^2 \exp(eV_s/kT). \qquad (14.4.4)$$

Это означает, что эффективная ширина запрещенной зоны как бы уменьшилась на величину eV_s, которая представляет собой расщепление квазиуровней Ферми. Этот результат можно трактовать как обобщение соотношения (14.4.1).

При достаточно высоком уровне инжекции полная концентрация неосновных носителей заряда с менее легированной стороны становится сравнимой с концентрацией основных носителей. Допустим, что плоскость b соответствует менее легированной стороне, тогда при высоких уровнях инжекции имеем

$$p(b) \approx n(b) \approx n_i \exp(eV_s/2kT). \qquad (14.4.5)$$

Видно, что в этом предельном случае концентрация растет экспоненциально с показателем $eV_s/2kT$, т. е. как квадратный корень из избыточной концентрации при низком уровне инжекции (см. (14.4.3)).

14.5. Рассмотрим кристалл p-типа, в котором равновесная концентрация дырок равна p_p; имеются также инжектированные избыточные неосновные носители — электроны с концентрацией Δn. Пусть избыточная концентрация дырок равна Δp и желательно, чтобы она была меньше, чем Δn. Результирующая плотность объемного заряда равна $e(\Delta p - \Delta n)$, и, следовательно, уравнение Пуассона будет иметь вид

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon}(\Delta p - \Delta n).$$

Далее предполагаем, что существует область шириной 10 *мкм*, в которой равновесное состояние нарушено, причем в этой области $\Delta n - \Delta p = 10^{11}$ *см*$^{-3}$. (Заметим, что общая собственная концентрация в германии при комнатной температуре превышает 10^{13} *см*$^{-3}$.) Поле E, возникающее в области шириной l, следовательно, равно (мы приняли $\varepsilon = 10$)

$$E = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{17} \cdot 10^{-5}}{8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 10} \approx 18 \text{ в/см}.$$

Этот результат наводит на мысль о том, что в небольших объемах относительно большое поле может быть создано за счет даже относительно малого суммарного объемного заряда. Соответственно большие поля распространялись бы на большие расстояния.

Эффекты, обусловленные такими полями, подавляются основными носителями, которые стремятся нейтрализовать заряд избыточных неосновных носителей, и это подавление является лишь делом времени, требуемым для достижения нужной степени нейтральности.

Уменьшение объемного заряда ρ со временем легче всего оценить, пользуясь уравнением Пуассона

$$\operatorname{div} \boldsymbol{E} = \rho/\varepsilon_0\varepsilon \tag{14.5.1}$$

и уравнением непрерывности

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t} = \operatorname{div} \boldsymbol{I} = \sigma \operatorname{div} \boldsymbol{E}, \tag{14.5.2}$$

где σ — электропроводность, которую, как мы предполагали, в данном случае можно считать постоянной. Получаем следующее уравнение:

$$-\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0\varepsilon}\rho \equiv \frac{\rho}{\tau_d}, \tag{14.5.3}$$

где τ_d — так называемое время диэлектрической релаксации. Уравнение (14.5.3) означает, что любое локальное нарушение объемного заряда исчезает с постоянной времени τ_d:

$$\rho = \rho_0 \exp(-t/\tau_d). \tag{14.5.4}$$

Значение τ_d легко оценить, зная подвижность основных носителей заряда μ и концентрацию основных носителей p_p (или n_n):

$$\tau_d = \frac{\varepsilon_0\varepsilon}{\sigma} = \frac{\varepsilon_0\varepsilon}{e\mu p_p}.$$

Предполагая, что $\varepsilon = 10$, $\mu = 10^3$ *см*$^2 \cdot$ *в*$^{-1} \cdot$ *сек*$^{-1}$ (что типично для Si), находим

$$\tau_d = \frac{10^4}{p_p} \text{ сек};$$

здесь p_p выражено в *см*$^{-3}$ (заметим, что при вычислении все величины должны быть представлены в единицах МКС). В собственном полупроводнике, например в кремнии ($p_i = 10^{11}$ *см*$^{-3}$), время диэлектрической релаксации порядка 1 *мксек*; для материала, используемого в транзисторах ($p_p \sim 10^{14}$ *см*$^{-3}$), значение τ_d находится в наносекундной области.

14.6. Инжекция избыточных носителей приводит к возникновению градиентов концентрации, но при этом в стационарных условиях для сохранения нейтральности локальные избыточные концентрации будут всюду одни и те же. Электронные и дырочные токи можно поэтому записать так:

$$I_e = e\mu_e nE + eD_e\frac{dn}{dx}, \tag{14.6.1}$$

$$I_h = e\mu_h pE - eD_h\frac{dp}{dx}. \tag{14.6.2}$$

Здесь подвижности μ_e, μ_h и коэффициенты диффузии D_e, D_h связаны между собой соотношениями Эйнштейна

$$\mu_e = \frac{eD_e}{kT}, \qquad \mu_h = \frac{eD_h}{kT}. \tag{14.6.3}$$

Первый член в правой части уравнений (14.6.1) и (14.6.2) представляет собой дрейф под действием электрического поля E; второй член соответствует диффузии. Поскольку на электроны и дырки действует одно и то же поле, то дрейфовые токи пропорциональны соответствующим локальным концентрациям n и p.

Рассмотрим, например, материал n-типа при низком уровне инжекции, так что всюду $n \gg p$. Электронный дрейфовый ток здесь намного больше, чем дырочный дрейфовый ток, в то время как диффузионные токи одинаковы (но противоположного знака), поскольку D_e и D_h примерно равны. Поле E зависит от величины электронного тока, которая в свою очередь зависит от граничных условий. Например, в сильно асимметричных легированных $p_+ - n$-переходах электронный ток в p_+-область незначителен по сравнению с дырочным током в n-область (заданные концентрации вне перехода несколько неодинаковы). В этом случае дрейфовая компонента I_e почти точно компенсирует диффузионную.

Отсюда следует, что в то время как дрейфовый ток основных носителей (электронов) по порядку величины равен диффузионному, дрейфовый ток неосновных носителей пренебрежимо мал по сравнению с диффузионным. Таким образом, при низких уровнях инжекции следует учитывать лишь диффузионную компоненту тока неосновных носителей, а сам процесс диффузии в первом приближении можно считать не зависящим от поля.

Заметим, что знаки членов уравнений (14.6.1) и (14.6.2) таковы, что для основных носителей дрейфовый ток противоположен диффузионному току, тогда как для неосновных носителей оба эти тока текут в одном направлении. Действительно, из-за этого эффекта при высоких уровнях инжекции

$$I_e \approx 2eD_e \frac{dn}{dx}.$$

Кроме того, вообще говоря, сильная инжекция не может быть независимой от поля, так как это отвечало бы нереальному условию $I_e = -bI_h$, где $b = \mu_e/\mu_h$. По этой причине в случае преимущественно диффузионного потока неосновные носители заряда диффундируют так, как если бы они одни присутствовали в системе, в то время как основные носители только обеспечивают зарядный фон, необходимый для нейтральности.

14.7. Если к $p - n$-переходу приложить внешнее смещение V, то это вызывает нарушение равновесных концентраций вблизи области объемного заряда. При смещениях, достаточно низких для того, чтобы расщепление квазиуровней Ферми было намного меньше $V_{диф}$,

для избыточных концентраций Δp_b и Δn_a у краев области объемного заряда имеем (см. (14.4.3)):

$$\frac{\Delta p_b}{p_n} = \frac{\Delta n_a}{n_p} = \exp\frac{eV_s}{kT} - 1. \qquad (14.7.1)$$

В случае прямого смещения потенциал V положителен, избыточные неосновные носители заряда, инжектированные через $p-n$-переход, точно нейтрализуются всюду соответствующим зарядом основных носителей, поступающих через задний контакт. Поток неосновных носителей можно приближенно описать как диффузию в отсутствие поля (ср. с задачей 14.6), так что ток пропорционален созданным концентрациям Δn_a и Δp_b, поэтому можно записать идеализированное соотношение

$$I = I_0 [\exp(eV_s/kT) - 1], \qquad (14.7.2)$$

где I_0 — константа, зависящая от геометрических и физических параметров прибора.

Вольт-амперная характеристика столь идеальной формы редко встречается у реальных переходов; чаще прямая характеристика имеет вид

$$I \sim \exp(eV_s/\alpha kT),$$

где $1 < \alpha < 2$. В действительности график $\ln I$ в зависимости от V может оказаться не прямой, а извилистой линией, средний тангенс угла наклона которой соответствует $e/\alpha kT$.

Есть два механизма, которые, как можно показать, приводят к тангенсу угла наклона, равному $e/2kT$. Первый имеет место в начале сильной инжекции. Второй, пригодный при низких прямых смещениях в кристаллах, подобных кремнию (имеющих относительно большую ширину запрещенной зоны), обусловлен рекомбинацией в области объемного заряда.

В кристаллах с достаточно широкой запрещенной зоной концентрации неосновных носителей заряда n_p и p_n очень малы, и поэтому диффузионные токи для данного прямого смещения намного меньше, чем в кристалле с относительно небольшой шириной запрещенной зоны. С другой стороны, конечное расщепление квазиуровней Ферми в области объемного заряда подразумевает конечную рекомбинацию, которая, как можно показать, увеличивается как $\exp(eV/2kT)$. Это означает, что в область пространственного заряда со стороны области n-типа входит электронный ток больший, чем уходит из этой области со стороны области p-типа.

При очень высоких прямых смещениях, больших чем $V_{диф}$, могут возникать два предельных случая. В одном из этих случаев переход достаточно узок для того, чтобы рекомбинация была относительно небольшой, и, следовательно, инжектированные концентрации носителей заряда будут везде преобладающими.

Перенос включает конечные поля (задача 14.6), и можно показать теоретически и подтвердить экспериментально, что

характеристики имеют вид

$$I \sim (V - V_{\text{диф}})^2.$$

Наоборот, диод может иметь широкие области p- и n-типа, так что рекомбинация является почти полной. В этом случае омическое падение потенциала IR на немодулированном объемном сопротивлении R прибора является преобладающим, и тогда эффективное смещение у перехода есть

$$V_s = V - IR,$$

в пределе характеристика становится линейной, пересекая ось напряжений в точке $V_{\text{диф}}$.

14.8. При обратном смещении на $p-n$-переходе возникают отрицательные избыточные концентрации $\Delta n_a = -n_p$ и $\Delta p_b = -p_n$ (см. (14.4.3)); другими словами, в этом случае полные концентрации неосновных носителей равны нулю. Это приводит к обеднению неосновных носителей в областях шириной в несколько диффузионных длин и возникновению генерации, которая приводит к восстановлению равновесных концентраций.

Процесс генерации является обратным по отношению к процессу рекомбинации. Обратный ток в результате этого механизма насыщается, так как запас носителей зависит от времен их жизни и концентраций n_p и p_n в двух областях, ни одна из которых не зависит от обратного смещения. Величина этого генерационного тока соответствует переносу концентрации n_p на расстояние L_e. Для германия при комнатной температуре типичные значения следующие: $n_p = 10^{11}$ *см*$^{-3}$ (соответствующая концентрация основных носителей $p_p = 10^{15}$ *см*$^{-3}$), $L_e = 0{,}10$ *мм* (соответствующее время жизни 1 *мксек*), $D_e = 100$ *см*$^2 \cdot$ *сек*$^{-1}$. Получаем обратный ток электронов из p-области

$$I_{\text{насыщ}} \approx eD_e \frac{n_p}{L_e} = \frac{1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^2 \cdot 10^{11}}{10^{-2}} \approx 10^{-4} \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}.$$

Соответствующим током дырок из n-области можно было бы пренебречь, если бы область n-типа была легирована намного сильнее и имело место условие $p_n \ll n_p$. Однако любой механизм, который увеличивает запас носителей в области объемного заряда при обратном смещении, вызовет увеличение обратного тока выше предельной величины. Например, в транзисторе эмиттер увеличивает подачу носителей к обратно смещенному коллекторному переходу. В этом случае при повышенном уровне инжекции ток обычно остается насыщенным.

Другие механизмы чувствительны к смещению и вызывают отклонения от насыщения. Одним из них является генерация внутри самой области объемного заряда. Этот механизм не может быть рассмотрен с помощью простой теории. Он является своеобразным аналогом механизма рекомбинации в области объемного заряда, упомянутого в задаче 14.7. Возникновение тока генерации

обусловливается движением неосновных носителей заряда вне области объемного заряда, и рекомбинация основных носителей внутри области объемного заряда приводит к аналогичному процессу.

Скорость генерации в единице объема области объемного заряда равна $g \approx n_i/\tau$, так что ток генерации через область перехода становится приблизительно равным

$$I_g \approx el\frac{n_i}{\tau}.$$

Сравнивая этот результат с выражением для тока насыщения $I_{\text{насыщ}}$, замечаем, что l — ширина области объемного заряда — обычно несколько меньше, чем диффузионная длина, составляющая, скажем, 10^{-4} *см*, в то время как концентрация n_i намного больше концентраций неосновных носителей.

Для отношения двух токов можно записать

$$\frac{I_g}{I_{\text{насыщ}}} = \frac{ln_i}{L_e n_p},$$

и это отношение в кристалле с относительно большой шириной запрещенной зоны (таком, например, как кремний) может быть большим.

Ток генерации зависит от обратного смещения, так как ширина области объемного заряда пропорциональна $V^{1/m}$, где $m=2$ для скачкообразных переходов и $m=3$ для переходов с линейным градиентом.

При таких высоких обратных смещениях может произойти также следующий процесс: носители тока, пересекая область

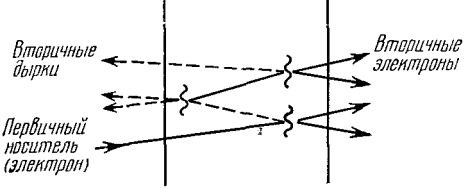


Рис. 14.8.1. Схема лавинообразного возрастания концентрации электронов и дырок в области объемного заряда в результате трех актов ударной ионизации.

объемного заряда, получают от поля энергию, достаточную для ударной ионизации атомов кристалла, образуя пары электрон — дырка. Электроны и дырки могут сами быть причиной дальнейшей ударной ионизации, и в результате может произойти лавинообразное увеличение концентрации электронов и дырок. Схематично это представлено на рис. 14.8.1, где показаны три акта ударной ионизации, дающие в результате шесть носителей в дополнение к первоначальным.

Результирующий коэффициент усиления M очень сильно зависит от напряжения и становится бесконечным при пробое.

Еще один процесс может возникать в случае относительно сильно-легированного $p-n$-перехода, в котором область объемного заряда узка и поле, необходимое для создания данного смещения, достаточно высокое. В этом случае преобладающим может быть прямое квантовомеханическое туннелирование из валентной зоны в зону проводимости. Этот процесс проходит очень резко и приводит к быстрому увеличению тока. Это явление известно под названием зинеровского пробоя.

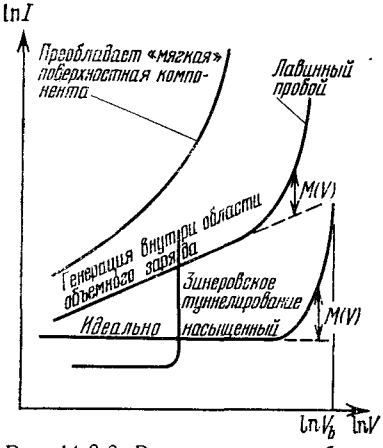


Рис. 14.8.2. Различные типы обратных участков вольт-амперных характеристик $p-n$-переходов (изображены схематично).

V_b — напряжение пробоя.

Все эти механизмы являются объемными; в реальных приборах процессы генерации часто идут лишь на поверхности и могут преобладать над объемными; кроме того, они нестабильны во времени и зависят от окружающих условий. Там, где область объемного заряда выходит к поверхности, возникают сильные поля, образующие области высокой активности; там возможна интенсивная генерация носителей. Поля могут быть более сильными, чем в объеме, в зависимости от потенциала поверхности. Таким образом, поверхностные явления могут увеличить обратный ток, привести к общему «смягчению» характеристики и к несколько более низкому напряжению пробоя.

Примеры обратных участков вольт-амперных характеристик схематически показаны на рис. 14.8.2 для различных случаев, которые обсуждались выше.

14.9. При постоянном прямом смещении избыточная концентрация Δn_a создается у плоскости a в области базы. Движение носителей в поперечном направлении можно приближенно считать сводящимся к свободной от поля диффузии (ср. с задачей 14.6), так что уравнением непрерывности может служить равенство дивергенции потока частиц скорости рекомбинации.

Для диффузионного тока имеем

$$J_e = -D_e \frac{dn}{dx} = -D_e \frac{d\Delta n}{dx}. \qquad (14.9.1)$$

Скорость рекомбинации равна $\Delta n/\tau$, где τ — время жизни неосновных носителей заряда. Таким образом, имеем

$$\frac{d^2 \Delta n}{dx^2} = \frac{\Delta n}{D_e \tau} = \frac{\Delta n}{L_e^2}, \qquad (14.9.2)$$

где L_e — диффузионная длина для неосновных носителей (в данном случае электронов).

Граничные условия:

$$\Delta n = \Delta n_a \quad \text{при} \quad x = 0 \ (\text{у эмиттера}),$$
$$\Delta n = 0 \quad \text{при} \quad x = w \ (\text{у коллектора}).$$

Это дает решение

$$\Delta n = \Delta n_a \left(\operatorname{ch} \frac{x}{L_e} - \operatorname{cth} \frac{w}{L_e} \operatorname{sh} \frac{x}{L_e} \right). \qquad (14.9.3)$$

Значение тока в любой точке x в области базы можно найти, дифференцируя (14.9.3) и используя (14.9.1). Таким образом можно найти отношение тока, вытекающего из базы у коллекторного конца, к току, втекающему в базу у эмиттера:

$$\beta = \frac{J_e(w)}{J_e(0)} = \operatorname{sch} \frac{w}{L_e} = 1 - \frac{w^2}{2L_e^2}, \qquad (14.9.4)$$

причем последнее приближенное равенство применяется, когда $w \ll L_e$.

Коэффициент переноса β желательно сохранять как можно более близким к единице; для этого ширина базы должна быть малой по сравнению с L.

На рис. 14.9.2 показаны соотношения между L, D, μ и τ в области часто встречающихся значений. Время жизни в герма-

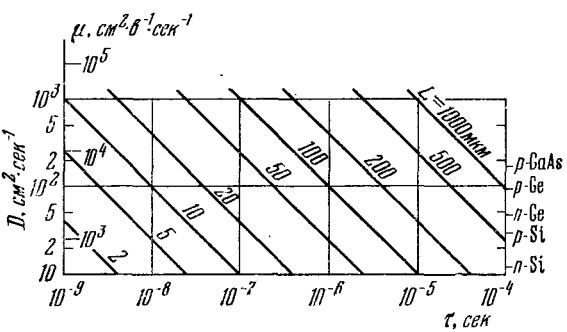


Рис. 14.9.2. Зависимость коэффициента диффузии D и подвижности μ от времени жизни при разной диффузионной длине $L = \sqrt{D\tau}$.

Шкала подвижности μ соответствует 300 °К; $\mu = eD/kT$. Справа на вертикальной шкале показаны некоторые типичные полупроводниковые материалы.

нии высокой чистоты может быть порядка 1 *мсек*, но в приборе после его изготовления оно может оказаться в пределах между 10^{-6} и 10^{-5} *сек*. Время жизни в GaAs порядка $10^{-8} - 10^{-9}$ *сек*.

Заметим, что часть тока неосновных носителей, которая теряется в результате рекомбинации, равна

$$1 - \beta \approx \frac{w^2}{2D_e}.$$

Вспоминая, что среднее время жизни носителей τ в сущности равно среднему времени, потраченному носителем на переход через базу, получаем

$$\tau_t = \frac{w^2}{2D_e} = \frac{w^2}{2L_e^2}\tau \ll \tau. \qquad (14.9.5)$$

14.10. В случае неустановившегося процесса следует использовать зависящее от времени уравнение непрерывности

$$D_e \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} = \frac{\Delta n}{\tau} + \frac{\partial \Delta n}{\partial t}. \qquad (14.10.1)$$

Предполагая сначала, что сигнал является слабым и имеет синусоидальную форму ($\exp i\omega t$), получим

$$L_e^2 \frac{\partial^2 \Delta n^*}{\partial x^2} = (1 + i\omega\tau)\,\Delta n^*, \qquad (14.10.2)$$

где Δn^* — переменная компонента концентрации носителей; постоянная компонента зависит от величины прямого смещения (рабочей точки) и обладает свойствами, описанными в задаче 14.9.

Уравнение (14.10.2) имеет вид, аналогичный (14.9.2), за исключением того, что теперь и диффузионная длина, и коэффициент переноса являются эффективными комплексными величинами:

$$L^* = \frac{L}{\sqrt{1 + i\omega\tau}}, \qquad (14.10.3)$$

$$\beta^* = \operatorname{sch}\left[\frac{w}{L}\sqrt{1 + i\omega\tau}\right] = \beta_r + i\beta_i. \qquad (14.10.4)$$

Комплексный характер β^* означает, что ток не только ослабляется из-за β_r, но также отстает по фазе из-за β_i. Это происходит из-за хорошо известной «инерции» диффузионных процессов, которые не могут быстро реагировать на изменения граничных условий.

Предельный случай $\omega\tau \ll 1$ (т. е. низкие частоты и малые времена жизни) почти не отличается от случая постоянного тока. В другом предельном случае $\omega\tau \gg 1$ мы находим

$$\beta^* = \operatorname{sch}\left[\left(1 + \frac{1}{i\omega\tau}\right)^{1/2} i^{1/2} \left(\frac{\omega w^2}{D_e}\right)^{1/2}\right] \approx \operatorname{sch}\left[(1 + i)\,(\omega\tau_t)^{1/2}\right],$$

где τ_t — время перехода (см. выражение (14.9.5)).

Разлагая в ряд гиперболический секанс, находим, что величина β^* начинает быстро падать с частотой, когда $\omega\tau_t \approx 1$. Частота, при которой $|\beta^*| = 1/\sqrt{2}$, известна как α-выключающая частота f_α, для которой имеем приближенное выражение

$$f_\alpha \approx \frac{1}{2\pi\tau_t} = \frac{D_e}{\pi w^2}. \qquad (14.10.5)$$

Если $D_e = 10$ *см*$^2 \cdot$ *сек*$^{-1}$ и w выражено в микрометрах, находим простое соотношение для f_a (в *Гц*)

$$f_a \approx \frac{1}{\pi w^2}.$$

Рассмотрим далее случай сильного сигнала, возникающего как отклик на внезапно приложенное прямое смещение в виде ступенчатой функции. Концентрация при $x = 0$ устанавливается фактически мгновенно, а создаваемая избыточная концентрация (в объеме) — с конечной задержкой. В пределе $\tau \to \infty$ или для временных интервалов, малых по сравнению со временем жизни, реакция системы описывается решением уравнения (14.10.1) вида

$$\Delta n = \Delta n_a \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4D_e t}}, \qquad (14.10.6)$$

где $\operatorname{erfc} z$ — известная функция ошибок, представляемая приближенно выражением

$$\operatorname{erfc} z \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}\, z \exp(z^2)}.$$

Она является быстро уменьшающейся функцией своего аргумента. Можно сказать, что носители заряда приходят в значительных количествах на глубину w в момент времени

$$t_1 \approx \frac{w^2}{4D_e}, \qquad (14.10.7)$$

которое делает аргумент erfc в (14.10.6) равным единице. Как видно, это тесно связано с переходным временем τ_t.

15. Оптические свойства твердых тел

15.1. Кристалл (а) должен принадлежать к кубической системе, так как главные значения тензора диэлектрической проницаемости одинаковы (из рассмотрения исключаем случайное совпадение этих главных значений, которое, естественно, может иметь место и для низшей симметрии). Главными осями могут быть любые прямоугольные декартовы оси координат, а понятие оптической оси здесь лишено смысла, так как кристалл оптически изотропен.

Главные компоненты (собственные значения) ε для кристалла (б): 2, 4 и 4. Две из них равны, и, следовательно, кристалл должен иметь ось симметрии третьего, четвертого или шестого порядка (тригональная, тетрагональная или гексагональная системы). Главные оси (собственные векторы) в этом случае: [110], [1$\bar{1}$0] и [001] (заметим, что этот выбор осей не единственно возможный). Кристалл одноосный, и оптической осью является направление [1$\bar{1}$0].

Главными компонентами ε для кристалла (в) являются 2, 4 и 3. Кристалл двуосный и может принадлежать только к ромби-

ческой, моноклинной или триклинной системам. Главные оси те же, что и у кристалла (б). Оптические оси лежат в плоскости (001) и проходят (рис. 15.1.1) через точки пересечения эллипса и круга (в системе координат, оси которой совпадают с главными осями): $x^2+2y^2=1/2$, $x^2+y^2=1/3$, откуда $x=1/\sqrt{6}$, $y=\pm 1/\sqrt{6}$. Следовательно, оптические оси будут [100] и [010].

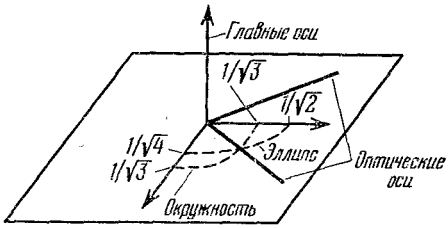


Рис. 15.1.1. Расположение оптических осей в кристалле с диэлектрической проницаемостью, заданной тензором (15.1.1в).

Кристалл (г) одноосный и может поэтому принадлежать к тем же системам, что и кристалл (б). Главные значения ε: 5, 2 и 2. Главные оси (не единственные) [111], [1$\bar{1}$0], [11$\bar{2}$]. Оптической осью является направление [111].

Направления главных и оптических осей могут зависеть от длины волны только в том случае, когда они не определяются симметрией. Оптические оси полностью определены симметрией в гексагональной, тетрагональной и тригональной системах (одноосные кристаллы). Положение трех главных осей задается симметрией кристалла для этих систем, а также для ромбической системы.

15.2. Наличие четырех осей симметрии третьего порядка и плоскостей симметрии (110) дает

$$\chi=\chi_{123}=\chi_{231}=\chi_{312}=\chi_{213}=\chi_{132}=\chi_{321}.$$

Легко видеть, что все остальные компоненты χ равны нулю.

Например, производя поворот вокруг оси симметрии второго порядка, совпадающей с (1), найдем

$$\chi_{112}=-\chi_{112}=0.$$

Если поле $\boldsymbol{E}$ приложено вдоль [100], тензор диэлектрической проницаемости имеет вид

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\begin{pmatrix}\varepsilon_0 & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_0 & \chi E\\ 0 & \chi E & \varepsilon\end{pmatrix}.$$

Главными (собственными) значениями $\boldsymbol{\varepsilon}$ будут ε_0, $\varepsilon_0+\chi E$, $\varepsilon_0-\chi E$, а главными осями (собственными векторами) [100], [011], [0$\bar{1}$1]. Оптические оси направлены вдоль [001] и [010].

Если поле $\boldsymbol{E}$ направлено вдоль [111], то имеем

$$\boldsymbol{E}=\frac{E}{\sqrt{3}}[111], \quad \varepsilon=\begin{Vmatrix} \varepsilon_0 & \frac{\chi E}{\sqrt{3}} & \frac{\chi E}{\sqrt{3}} \\ \frac{\chi E}{\sqrt{3}} & \varepsilon_0 & \frac{\chi E}{\sqrt{3}} \\ \frac{\chi E}{\sqrt{3}} & \frac{\chi E}{\sqrt{3}} & \varepsilon_0 \end{Vmatrix}.$$

Здесь главными значениями ε являются $\varepsilon_0+\frac{2}{\sqrt{3}}\chi E$, $\varepsilon_0-\frac{1}{\sqrt{3}}\chi E$, $\varepsilon_0-\frac{1}{\sqrt{3}}\chi E$. Следовательно, кристалл становится оптически одноосным. Главные оси (не единственные): [111], [1$\bar{1}$0] и [11$\bar{2}$], оптическая ось направлена вдоль [111].

В случае поля $\boldsymbol{E}=\frac{E}{\sqrt{2}}[110]$ имеем

$$\varepsilon=\begin{Vmatrix} \varepsilon_0 & 0 & \frac{\chi E}{\sqrt{2}} \\ 0 & \varepsilon_0 & \frac{\chi E}{\sqrt{2}} \\ \frac{\chi E}{\sqrt{2}} & \frac{\chi E}{\sqrt{2}} & \varepsilon_0 \end{Vmatrix}.$$

Главные значения ε: ε_0, $\varepsilon_0\pm\chi E$; главные оси: [$\bar{1}$10], [1, 1, $\sqrt{2}$], [1, 1, $-\sqrt{2}$]; оптические оси: [001], [110].

Кристалл со структурой типа каменной соли обладает центром инверсии. Применяя симметричное преобразование инверсией к выражению $\Delta\varepsilon_{ij}=\chi_{ijk}E_k$, получим $\chi_{ijk}=0$ ($\Delta\varepsilon_{ij}$ не меняет знака, а E_k меняет). Следовательно, в кристаллах со структурой типа каменной соли (NaCl) не может быть электрооптического эффекта первого порядка.

15.3. Для $\varphi=0°$ $R_\parallel=R_\perp$ (эти поляризации не удается различить), поэтому измеряется лишь один параметр, а по нему невозможно определить две оптические константы.

Для $\varphi=90°$ (скользящее падение) дело обстоит еще хуже, потому что для такого угла $R_\parallel=R_\perp=1$ независимо от оптических постоянных.

Для $\varphi=45°$ имеем

$$R_\parallel=\left[\frac{\sin(\varphi-\psi)}{\sin(\varphi+\psi)}\right]^2, \quad R_\perp=\left[\frac{\operatorname{tg}(\varphi-\psi)}{\operatorname{tg}(\varphi+\psi)}\right]^2, \tag{15.3.1}$$

где $\sin\varphi=(n_r+in_i)\sin\psi$, а n_r и n_i — действительная и мнимая части показателя преломления. Из (15.3.1) находим [92]

$$R_\parallel=\left[\frac{(\sqrt{2}/2)\cos\psi-(\sqrt{2}/2)\sin\psi}{(\sqrt{2}/2)\cos\psi+(\sqrt{2}/2)\sin\psi}\right]^2,$$

$$R_\perp=\left\{\frac{[(\sqrt{2}/2)\cos\psi-(\sqrt{2}/2)\sin\psi][(\sqrt{2}/2)\cos\psi-(\sqrt{2}/2)\sin\psi]}{[(\sqrt{2}/2)\cos\psi+(\sqrt{2}/2)\sin\psi][(\sqrt{2}/2)\cos\psi+(\sqrt{2}/2)\sin\psi]}\right\}^2=R_\parallel^2.$$

Здесь $R_\perp$ для $\varphi = 45°$ определяется через $R_\parallel$ (для других углов падения это неверно), и если $R_\perp$ измерено, то измерение $R_\parallel$ не дает ничего нового. Поэтому измерение только одной независимой характеристики не дает возможности определить n_r и n_i.

Поскольку измерения $R_\parallel$ и $R_\perp$ не являются независимыми при углах падения 0, 90 или 45°, из-за непрерывности $R_\perp(\varphi)$ и $R_\parallel(\varphi)$ считаем, что $R_\perp$ и $R_\parallel$ не являются «совсем независимыми» в области углов падения, близких к этим значениям. Если требуются точные измерения n_r и n_i, то нужно избегать этих областей.

15.4. Поляризации, индуцированная в материале полем $E \sim e^{-i\omega t}$, равна

$$P_i = \chi_{ijk} E_j E_k e^{-2i\omega t}. \tag{15.4.1}$$

Чтобы получить удвоение частоты, нужно, чтобы существовала ненулевая компонента этой поляризации. Иначе говоря, должны быть по меньшей мере две ненулевые компоненты $\boldsymbol{E}$ вдоль осей кристалла. Поэтому удвоение частоты можно получить для случаев, когда $\boldsymbol{E}$ направлено вдоль [110] и [111], но не для $\boldsymbol{E}$, параллельного [100].

Если направление распространения волны совпадает с [100], то $\boldsymbol{E}$ можно разложить на сумму двух полей: вдоль [011] и $[0\bar{1}1]$. Эти поля создают поляризацию вдоль [100], а значит, возможная волна с частотой 2ω не должна распространяться вдоль [100].

Амплитуда электрического поля с частотой 2ω, получающегося после прохождения слоя вещества толщиной d в направлении x, равна сумме вкладов от каждого элементарного слоя толщиной dx. Для слоя, отстоящего на x от начала координат, этот вклад равен

$$dE(2\omega, x) \sim \exp\{2i[k(\omega)x - \omega t]\} \cdot \exp\{i[k(2\omega)(d-x)]\}\, dx. \tag{15.4.2}$$

Первый экспоненциальный член в формуле (15.4.2) представляет собой распространение волны с частотой ω от начала координат до x, а второй — волну с частотой 2ω от x до d. Суммарную напряженность электрического поля частотой 2ω найдем, интегрируя уравнение (15.4.2):

$$E(2\omega, d) \sim \int_0^d \exp\{2i[k(\omega)x - \omega t]\} \cdot \exp\{i[k(2\omega)(d-x)]\}\, dx \sim$$
$$\sim \exp\{i[k(2\omega)d - 2\omega t]\} \cdot \exp\left\{i[2k(\omega) - k(2\omega)]\frac{d}{2}\right\} \times$$
$$\times\, d\, \frac{2\sin\{{}^1/_2[2k(\omega) - k(2\omega)]d\}}{[2k(\omega) - k(2\omega)]d}. \tag{15.4.3}$$

Интенсивность $\mathscr{I}$ света с удвоенной частотой

$$\mathscr{I} \sim E^* E \sim \left\{\frac{\sin\{{}^1/_2[2k(\omega) - k(2\omega)]d\}}{{}^1/_2[2k(\omega) - k(2\omega)]d}\right\}^2 d^2. \tag{15.4.4}$$

Равенство (15.4.4) показывает, что $\mathscr{I}$ максимальна для данного d, если $2k(\omega) = k(2\omega)$, т. е. если $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(2\omega)$.

Вклад от примесей в диэлектрическую проницаемость составляет

$$\Delta\varepsilon_{\text{прим}} = \frac{4\pi e^2}{m} f \frac{N}{\omega_i^2 - \omega^2}, \tag{15.4.5}$$

или, если взять в качестве переменной не ω, а энергию $\mathscr{E}_i$ (в *эв*), то

$$\Delta\varepsilon_{\text{прим}} = \frac{4\pi e^2}{m} f \left(\frac{300\hbar}{e}\right)^2 \frac{N}{\mathscr{E}_i^2 - \mathscr{E}^2} = 1{,}38 \cdot 10^{-21} \frac{N}{2{,}25 - \mathscr{E}^2}. \tag{15.4.6}$$

Концентрация примесей N, необходимая, чтобы компенсировать собственную дисперсию кристалла и тем самым обусловить максимальное удвоение при 1 *эв* для образца ZnSe, получается, если решить выражение $\varepsilon(\mathscr{E}) = \varepsilon(2\mathscr{E})$ для $\mathscr{E} = 1$ *эв*, причем $\varepsilon(\mathscr{E})$ определяется так:

$$\varepsilon(\mathscr{E}) = 1 + \frac{4{,}9}{1 - \left(\frac{\mathscr{E}}{6{,}5}\right)^2} + \frac{1{,}38 \cdot 10^{-21} \cdot N}{2{,}25 - \mathscr{E}^2}. \tag{15.4.7}$$

Отсюда получаем $N = 1{,}9 \cdot 10^{20}$ *атом* $\cdot$ *см*$^{-3}$.

15.5. Поскольку коэффициент отражения равен нулю, можно считать, что время жизни фонона бесконечно. Поэтому диэлектрическая проницаемость равна

$$\varepsilon(\omega) = A\left(1 + \frac{B}{\omega_T^2 - \omega^2}\right), \tag{15.5.1}$$

где ω_T — частота поперечных фононов.

Так как $\varepsilon(\infty) = 2{,}25$, то величина A должна быть равна 2,25. Чтобы получить $\varepsilon(0) = 5{,}9$, значения B и ω_T должны удовлетворять следующему соотношению:

$$2{,}25\left(1 + \frac{B}{\omega_T^2}\right) = 5{,}9, \tag{15.5.2}$$

или, что то же самое, $B = 1{,}62\omega_T^2$. Коэффициент отражения становится равным нулю при частоте $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0 = 6{,}15 \cdot 10^{13}$ *сек*$^{-1}$ для $\varepsilon(\omega_0) = 1$, отсюда

$$2{,}25\left(1 + \frac{B}{\omega_T^2 - \omega_0^2}\right) = 1. \tag{15.5.3}$$

Из соотношений (15.5.2) и (15.5.3) находим

$$\omega_T = 0{,}505\,\omega_0 = 3{,}1 \cdot 10^{13}\ \text{сек}^{-1}.$$

Частоту продольных фононов легко получить, используя соотношение Лиддэна — Закса — Теллера

$$\omega_L = \sqrt{\frac{5{,}9}{2{,}25}} \cdot 3{,}1 \cdot 10^{13}\ \text{сек}^{-1} = 5{,}03 \cdot 10^{13}\ \text{сек}^{-1}.$$

Коэффициентами перехода от *сек*$^{-1}$ (ω) к *эв* и °К будут следующие:

$$\text{энергия в эв} = \frac{300\hbar}{e}\omega = 6{,}6 \cdot 10^{-16}\omega,$$

$$\text{энергия в °К} = \frac{\hbar}{k}\omega = 7{,}6 \cdot 10^{-12}\omega.$$

Отсюда

$$\omega_T = 0{,}02 \text{ эв} = 236 \text{ °К}, \qquad \omega_L = 0{,}033 \text{ эв} = 380 \text{ °К}.$$

По таблице диэлектрических проницаемостей [3] находим, что рассматриваемый кристалл — это NaCl. Зависимость вычисленного коэффициента отражения кристалла NaCl от длины волны показана на рис. 15.5.1.

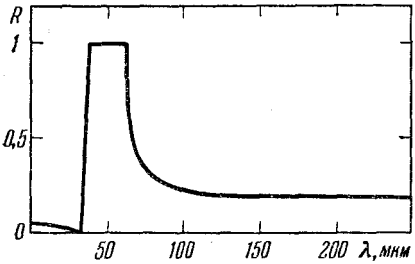


Рис. 15.5.1. Коэффициент отражения кристалла NaCl, обусловленный однофононным поглощением.

15.6. Оптические фононы являются трижды вырожденными при $\boldsymbol{k} = 0$, если пренебречь электростатическим взаимодействием дальнего порядка, которое создает $LO - TO$ расщепление. Поскольку они представляют собой векторные смещения атомов, их симметрия такая же, как симметрия в (x, y, z). Они принадлежат к представлению Γ_{15} для сфалерита ($T_d - \bar{4}3m$) и для каменной соли ($O_h - m3m$).

В алмазе надо принять во внимание несимморфную природу точечной группы. По отношению к атомам этой структуры инверсия

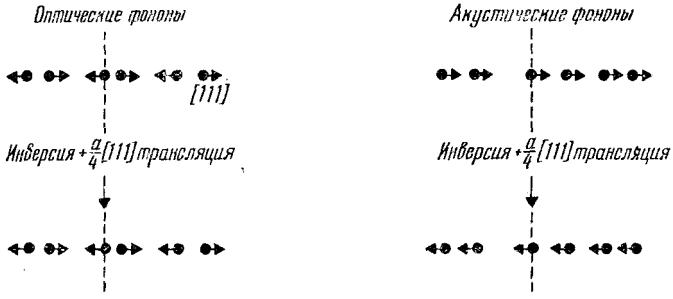


Рис. 15.6.1. Влияние операций инверсии и трансляции на величину $a/4$ в направлении [111] на акустические и оптические фононы алмаза при $k = 0$.

не является операцией симметрии, если она не сопровождается трансляцией на $\frac{a}{4}[111]$. Действие этой операции на продольную оптическую моду (в направлении [111]) показано на рис. 15.6.1. Эта операция оставляет оптические моды инвариантными, и поэтому из таблицы представлений точечной группы O_h можно видеть, что

оптические фононы алмаза принадлежат к группе Γ'_{25}. Такие же рассуждения показывают (рис. 15.6.1), что акустические фононы относятся к Γ_{15}.

Чтобы получить поглощение для всех рассматриваемых кристаллов, произведение Γ_{15} (приближение электрических диполей) на представления всех участвующих фононов должно содержать Γ_1. Для комбинационного (оптические фононы) и бриллюэновского (акустические фононы) рассеяния это произведение должно содержать ненулевой диэлектрический дипольный момент; значит, оно должно содержать Γ_{15}.

Воспользовавшись таблицами характеров представлений [31] и стандартным методом приведения их произведений [93], получаем:

Для сфалерита

однофононное поглощение

$$\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}=\Gamma_{15}+\Gamma_{25}+\Gamma_{12}+\Gamma_1 \text{ разрешено;}$$

двухфононное поглощение

$$\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}=4\Gamma_{15}+3\Gamma_{25}+2\Gamma_{12}+\Gamma_1+\Gamma_2 \text{ разрешено;}$$

однофононное бриллюэновское и рамановское рассеяние

$$\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}=\Gamma_{15}+\ldots \text{ разрешено;}$$

двухфононное рамановское рассеяние

$$\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}=4\Gamma_{15}+\ldots \text{ разрешено.}$$

Для каменной соли

однофононное поглощение

$$\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}=\Gamma'_{25}+\Gamma'_{15}+\Gamma_{12}+\Gamma_1 \text{ разрешено;}$$

двухфононное поглощение

$$\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}=4\Gamma_{15}+3\Gamma_{25}+2\Gamma_{12'}+\Gamma_{1'}+\Gamma_{2'} \text{ запрещено;}$$

однофононное бриллюэновское и рамановское рассеяние

$$\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15} \text{ не содержит } \Gamma_{15}, \text{ запрещено;}$$

двухфононное рамановское рассеяние

$$\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15}=4\Gamma_{15}+\ldots \text{ разрешено.}$$

Для алмаза

однофононное поглощение

$$\Gamma_{25'}\cdot\Gamma_{15}=\Gamma_{25}+\Gamma_{15}+\Gamma_{12'}+\Gamma_{2'} \text{ запрещено;}$$

двухфононное поглощение

$$\Gamma_{25'}\cdot\Gamma_{25'}\cdot\Gamma_{15}=4\Gamma_{15}+3\Gamma_{25}+2\Gamma_{12'}+\Gamma_{1'}+\Gamma_{2'} \text{ запрещено;}$$

однофононное рамановское рассеяние

$$\Gamma_{25'}\cdot\Gamma_{15}=\Gamma_{15}+\ldots \text{ разрешено;}$$

однофононное бриллюэновское рассеяние

$$\Gamma_{15}\cdot\Gamma_{15} \text{ не содержит } \Gamma_{15}, \text{ запрещено;}$$

двухфононное рамановское рассеяние

$$\Gamma_{25'}\cdot\Gamma_{25'}\cdot\Gamma_{15}=4\Gamma_{15}+\ldots \text{ разрешено.}$$

15.7. Для трехфононных процессов поглощения и отношений интенсивностей этих процессов имеем табл. 15.7.1.

Знак «плюс» ($+TO$) соответствует испусканию фононов, а знак «минус» — поглощению фононов. Отношение интенсивностей было рассчитано с помощью вычисления фононных чисел заполнения $f(T_{\text{фн}}/T)=[\exp(T_{\text{фн}}/T)-1]^{-1}$, где $T_{\text{фн}}$ — энергия фонона в °К.

Выражение для интенсивности данного процесса содержит множитель $1+f$ для каждого акта испускания фонона (f — число заполнения соответствующего фонона) и множитель f — для каждого акта поглощения фонона.

Вероятность стимулированного испускания нужно вычесть из соответствующей вероятности поглощения. Для двух рассматриваемых фононов (LO и TO) имеем

$$f(LO,\ 300\ °\text{K})=0{,}39; \qquad f(TO,\ 300\ °\text{K})=0{,}63;$$
$$f(LO,\ 77\ °\text{K})=0{,}007; \qquad f(TO,\ 77\ °\text{K})=0{,}049.$$

По этим правилам легко получить отношения интенсивностей при 300 °К к соответствующим интенсивностям при 77 °К. Для двухфононного комбинационного рассеяния имеем табл. 15.7.2.

Таблица 15.7.1

Тип процесса	Энергия, *эв*	Длина волны, *мкм*	$\mathcal{J}_{300}/\mathcal{J}_{77}$
$+TO+TO+TO$	0,06	20,7	3,5
$+TO+TO+LO$	0,073	17,0	2,7
$+TO+LO+LO$	0,086	14,4	2,9
$+LO+LO+LO$	0,099	12,5	2,6
$+TO+TO-LO$	0,007	177	96
$+LO+LO-TO$	0,046	26,9	20

Таблица 15.7.2

Тип процесса	Энергия, *эв*	Длина волны, Å	$\mathcal{J}_{300}/\mathcal{J}_{77}$
$+TO+TO$	2,440	5080	2,4
$-TO-TO$	2,520	4920	160
$+LO+LO$	2,414	5140	1,9
$-LO-LO$	2,546	4870	3000
$+LO-TO$	2,467	5030	18
$+TO-LO$	2,493	4980	91
$+LO+TO$	2,427	5100	2,1
$-LO-TO$	2,533	4900	700

15.8. Разложение для частот фононов в окрестности $\boldsymbol{k}=0$ имеет вид

$$\omega_L=\omega_L(0)+A_L|k|^2, \qquad \omega_T=\omega_T(0)+A_T|k|^2.$$

Так как $\boldsymbol{k}$ не изменяется, а квазиимпульсом фотона можно пренебречь, для двухфононных процессов получим правило

$$\pm k_1 \pm k_2=0$$

(знак «плюс» соответствует образованию фонона, а знак «минус» — исчезновению фонона). Для изменения частоты $\Delta\omega$ в результате процесса рассеяния получим

$$\Delta\omega = \mp\omega_1(0) \mp \omega_2(0) + (\mp A_1 \mp A_2)\,|k|^2.$$

Рассмотрим случай двухфононного рассеяния и предположим, что $A_1 + A_2 > 0$. Найдем функцию плотности состояний:

для $\Delta\omega - \omega_1(0) - \omega_2(0) > 0$

$$N_d\,d\omega = \frac{4\pi^2 k^2}{8\pi^3}\,dk = \frac{1}{2\pi}\,k^2\,\frac{dk}{d\omega}\,d\omega =$$

$$= \frac{1}{4\pi}\,\frac{1}{(A_1+A_2)^{3/2}}\,[\Delta\omega - \omega_1(0) - \omega_2(0)]^{1/2}\,d\omega,$$

для $\Delta\omega - \omega_1(0) - \omega_2(0) < 0$

$$N_d = 0.$$

Если $A_1 + A_2 < 0$, то выражение для функции плотности состояний имеет вид:

для $\omega_1(0) + \omega_2(0) - \Delta\omega > 0$

$$N_d\,d\omega = \frac{1}{4\pi}\,\frac{1}{(A_1+A_2)^{3/2}}\,[\omega_1(0) + \omega_2(0) - \Delta\omega]^{1/2},$$

для $\omega_1(0) + \omega_2(0) - \Delta\omega < 0$

$$N_d\,d\omega = 0.$$

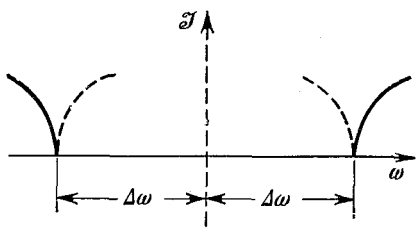


Рис. 15.8.1. Форма кривой двухфононного комбинационного рассеяния.

Пунктирная кривая соответствует случаю уменьшения $\Delta\omega$ при возрастании k, сплошная кривая — обратному случаю.

Такие же результаты получатся и для всех остальных возможных комбинаций фононов. Соответствующие формы кривых показаны на рис. 15.8.1. Если речь идет об испускании двух фононов, то пунктирные линии соответствуют случаю $A_1 + A_2 < 0$. Сплошные линии соответствуют случаю $A_1 + A_2 > 0$.

15.9. Уравнение движения электрона в переменном электрическом поле $\boldsymbol{E} \sim e^{-i\omega t}$ запишется в виде

$$m\,\frac{d^2\boldsymbol{s}}{dt^2} + \frac{e}{c}\,\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B} = -e\boldsymbol{E}. \qquad (15.9.1)$$

Предполагая, что решения для s имеют форму $s \sim e^{-i\omega t}$, подставим их в (15.9.1) и для компонент s_i $(i = x, y, z)$ получим систему уравнений

$$\begin{aligned}
&-\omega^2 m_x s_x - \frac{i\omega e}{c}\,B\cos\gamma\cdot s_y + \frac{i\omega e}{c}\,B\cos\beta\cdot s_z = -eE_x,\\
&-\omega^2 m_y s_y + \frac{i\omega e}{c}\,B\cos\gamma\cdot s_x - \frac{i\omega e}{c}\,B\cos\alpha\cdot s_z = -eE_y, \qquad (15.9.2)\\
&-\omega^2 m_z s_z + \frac{i\omega e}{c}\,B\cos\alpha\cdot s_y - \frac{i\omega e}{c}\,B\cos\beta\cdot s_x = -eE_z,
\end{aligned}$$

где $\cos\alpha$, $\cos\beta$ и $\cos\gamma$ — направляющие косинусы вектора $\boldsymbol{B}$. Для простоты записи введем обозначение $(eB/m_ic)=\omega_{ci}$ и перепишем (15.9.2) в виде

$$
\begin{aligned}
&-\omega^2 s_x - i\omega\omega_{cx}\cos\gamma\cdot s_y + i\omega\omega_{cz}\cos\beta\cdot s_z = -e\frac{E_x}{m_x},\\
&i\omega\omega_{cy}\cos\gamma\cdot s_x - \omega^2 s_y - i\omega\omega_{cy}\cos\alpha\cdot s_z = -e\frac{E_y}{m_y},\\
&-i\omega\omega_{cz}\cos\beta\cdot s_x + i\omega\omega_{cz}\cos\alpha\cdot s_y - \omega^2 s_z = -e\frac{E_z}{m_z}.
\end{aligned}
\tag{15.9.3}
$$

Решая систему (15.9.3), получаем $\boldsymbol{s}$ как функцию $\boldsymbol{E}$. Величину вклада свободных носителей в тензор диэлектрической проницаемости находим из соотношения

$$\Delta\varepsilon\boldsymbol{E} = -4\pi Ne\boldsymbol{s}. \tag{15.9.4}$$

Определитель системы уравнений (15.9.3) можно записать как

$$
\omega^3\begin{vmatrix}
-\omega & -i\omega_{cx}\cos\gamma & i\omega_{cx}\cos\beta\\
i\omega_{cy}\cos\gamma & -\omega & -i\omega_{cy}\cos\alpha\\
-i\omega_{cz}\cos\beta & i\omega_{cz}\cos\alpha & -\omega
\end{vmatrix} = -\omega^4(\omega^2-\omega_c^2);
$$

здесь ω_c — частота циклотронного резонанса, которая дается соотношением

$$\omega_c^2 = \cos^2\alpha\cdot\omega_{cy}\omega_{cz} + \cos^2\beta\cdot\omega_{cz}\omega_{cx} + \cos^2\gamma\cdot\omega_{cx}\omega_{cy}.$$

Подставляя решения уравнений (15.9.3) в (15.9.4), получаем следующие выражения для компонент $\Delta\varepsilon$:

$$
\begin{aligned}
&\Delta\varepsilon_{xx} = -\frac{4\pi Ne^2}{m_x}\,\frac{1-\dfrac{\omega_{cz}\omega_{cy}}{\omega^2}\cos^2\alpha}{\omega^2-\omega_c^2},\\
&\Delta\varepsilon_{xy}^* = \Delta\varepsilon_{yx} = -\frac{4\pi Ne^2}{m_x}\,\frac{i\dfrac{\omega_{cy}}{\omega}-\dfrac{\omega_{cy}\omega_{cz}}{\omega^2}\cos\alpha\cos\beta}{\omega^2-\omega_c^2}.
\end{aligned}
\tag{15.9.5}
$$

Остальные компоненты $\Delta\varepsilon$ можно получить из уравнений (15.9.5) циклической перестановкой x, y, z и $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$.

15.10. Вклад в компоненты тензора диэлектрической проницаемости, обусловленный электронами в эквивалентных долинах, с точностью до первого порядка по B (на основании результатов задачи 15.9) описывается выражениями

$$
\begin{aligned}
&\Delta\varepsilon_{xx} = -\frac{4\pi N_ie^2}{m_x\omega^2},\\
&\Delta\varepsilon_{xy} = i\frac{4\pi N_ie^3B}{\omega^3c}\,\frac{1}{m_xm_y}\cos\gamma,
\end{aligned}
\tag{15.10.1}
$$

где N_i — число электронов в данной долине. Выражения (15.10.1) записаны в системе главных осей тензора эффективной массы.

Искомый вклад можно записать в виде тензора

$$\Delta\varepsilon = \frac{4\pi Ne^2}{\omega^2}\left[-\frac{1}{\mathbf{m}} + i\,\frac{eB}{c}\,\frac{1}{\mathbf{m}}\left(\frac{1}{\mathbf{m}}\,\mathbf{e}\boldsymbol{B}\right)\right]. \qquad (15.10.2)$$

Здесь $\mathbf{e}$ — полностью кососимметричный тензор третьего ранга, причем $e_{ijk} = 0$, если любые два индекса равны. Если все индексы разные, то $e_{ijk} = \pm 1$ в зависимости от четности перестановки индексов.

Фарадеевское вращение изотропно, поэтому вклад всех эквивалентных долин находится путем усреднения (15.10.2) по всем возможным ориентировкам эллипсоида эффективной массы. Эта средняя величина эквивалентна суммарному вкладу, получающемуся, если распределить электроны по трем долинам вдоль каждой из осей куба. Если направить $\boldsymbol{B}$ вдоль [001], то получим

$$\begin{aligned}
&\Delta\varepsilon_{xx} = -\frac{4\pi Ne^2}{3\omega^2}\left(\frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_y} + \frac{1}{m_z}\right) = \Delta\varepsilon \quad (\boldsymbol{B} = 0),\\
&\Delta\varepsilon_{xy} = -\Delta\varepsilon_{yx} = \frac{4\pi Ne^3B}{\omega^3 c}\,\frac{i}{3}\left(\frac{1}{m_x m_y} + \frac{1}{m_y m_z} + \frac{1}{m_z m_x}\right), \qquad (15.10.3)\\
&\Delta\varepsilon_{xz} = \Delta\varepsilon_{yz} = 0.
\end{aligned}$$

Это тот же тензор диэлектрической проницаемости, какой был получен для изотропных масс, если только заменить в соотношении для статической диэлектрической проницаемости эффективную массу выражением

$$\frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_y} + \frac{1}{m_z}\right).$$

В недиагональных членах m^* заменяется средней эффективной массой μ, которая находится из соотношения

$$\frac{1}{\mu^2} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_x m_y} + \frac{1}{m_y m_z} + \frac{1}{m_z m_x}\right). \qquad (15.10.4)$$

Величина фарадеевского вращения оказывается равной

$$\theta = \frac{2\pi NB\,de^3}{\omega^2 nc^2\mu^2}.$$

15.11. Если ξ_{ijkl} — компоненты тензора упруго-оптических коэффициентов [29], то изменение величины ε, вызванное тензором деформации $\mathbf{e}$, можно записать как

$$\Delta\varepsilon_{ij} = \sum_{kl}\xi_{ijkl}e_{kl}. \qquad (15.11.1)$$

Для независимых компонент ξ удобно использовать стандартные обозначения теории упругости

$$\xi_{11} = \xi_{1111}, \qquad \xi_{12} = \xi_{1122}, \qquad \xi_{66} = {}^1/_2\xi_{1212}.$$

Компонента тензора деформации e_{12} не расщепляет долины [100], значит, соответствующий упруго-оптический коэффициент $\xi_{66} =$

$= \xi_{55} = \xi_{44} = 0$. Деформация e_{11} приводит к снятию вырождения, т. е. к расщеплению уровней энергии в долине

$$\Delta\mathscr{E}_{[100]} = {}^2/_3\mathscr{E}_1 e_{11}, \qquad \Delta\mathscr{E}_{[010]} = \Delta\mathscr{E}_{[001]} = -{}^1/_3\mathscr{E}_1 e_{11} \qquad (15.11.2)$$

(в кремнии величина $\mathscr{E}_1$ положительна).

Из-за понижения долин [010] и [001] концентрация электронов изменяется. Новая энергия Ферми $\mathscr{E}_F$, измеряемая относительно дна долин [010] и [001], получается в предположении, что концентрация носителей N остается неизменной; тогда для $\mathscr{E}_F$ имеем

$$2\mathscr{E}_F^{3/2} + (\mathscr{E}_F - \mathscr{E}_1 e_{11})^{3/2} = 3\,[\mathscr{E}_F(0)]^{3/2}, \qquad (15.11.3)$$

и, следовательно, ограничиваясь членами первого порядка по e_{11},

$$\mathscr{E}_F^{3/2} = \mathscr{E}_F^{3/2}(0)\left(1 + \frac{\mathscr{E}_1 e_{11}}{2\mathscr{E}_F(0)}\right).$$

Энергия Ферми для долин [100] запишется в виде

$$\mathscr{E}_F - \mathscr{E}_1 e_{11} = \mathscr{E}_F(0)\left(1 - \frac{2\mathscr{E}_1 e_{11}}{3\mathscr{E}_F(0)}\right).$$

Диэлектрическую проницаемость, обусловленную свободными носителями, после деформации можно рассчитать, добавляя вклады от всех трех долин. Доля электронов в направлении [100] пропорциональна $\mathscr{E}_F$, а в направлениях [010] и [001] пропорциональна $(\mathscr{E}_F - \mathscr{E}_1 e_{11})^{3/2}$. Получаем

$$\varepsilon_{11} = -\frac{4\pi N e^2}{3\omega^2}\left[\left(1 - \frac{\mathscr{E}_1 e_{11}}{\mathscr{E}_F(0)}\frac{1}{m_\parallel}\right) + 2\left(1 + \frac{\mathscr{E}_1 e_{11}}{2\mathscr{E}_F(0)}\right)\frac{1}{m_\perp}\right] =$$

$$= -\frac{4\pi N e^2}{3\omega^2}\left[\left(\frac{1}{m_\parallel} + \frac{2}{m_\perp}\right) + \frac{\mathscr{E}_1 e_{11}}{\mathscr{E}_F(0)}\left(\frac{1}{m_\perp} - \frac{1}{m_\parallel}\right)\right], \qquad (15.11.4)$$

а из уравнений (15.11.1) и (15.11.4) находим

$$\xi_{11} = -\frac{4Ne^2}{3\omega^2}\frac{\mathscr{E}_1}{\mathscr{E}_F(0)}\left(\frac{1}{m_\perp} - \frac{1}{m_\parallel}\right) \qquad (15.11.5)$$

и аналогично

$$\xi_{12} = \frac{2Ne^2}{3\omega^2}\frac{\mathscr{E}_1}{\mathscr{E}_F(0)}\left(\frac{1}{m_\perp} - \frac{1}{m_\parallel}\right). \qquad (15.11.6)$$

15.12. Компоненты тензора деформации равны

$$e_{11} = s_{11}\cdot 10^{10} = -7{,}68\cdot 10^{-3}, \qquad e_{22} = e_{33} = s_{12}\cdot 10^{10} = +2{,}14\cdot 10^{-3}.$$

Расщепление уровней долины $\mathscr{E}[100] - \mathscr{E}[010] = \mathscr{E}_1[e_{11} - e_{22}] = -0{,}088$ *эв*. Уровень Ферми $\mathscr{E}_F(0)$ ненагруженного кристалла находится из выражения

$$N = 10^8 = 6\,\frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\mathscr{E}_F^{3/2}(0). \qquad (15.12.1)$$

Множитель 6 в правой части уравнения (15.12.1) определяет степень вырождения долины; эффективная масса плотности состояний $m^* = (m_\perp^2 m_\parallel)^{1/3} = 0{,}32m$.

Из уравнения (15.12.1) получаем $\mathscr{E}_F(0) = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ *эв*, следовательно, $\mathscr{E}_F(0) \ll \mathscr{E}[100] - \mathscr{E}[010]$, т. е. результаты задачи 15.11 не применимы. При таких больших нагрузках изменение диэлектрической проницаемости не является линейной функцией деформации. Действительно, расщепление долин настолько велико ($\sim 0{,}1$ *эв*), что все носители могут перейти в долины [100]. Поэтому тензор диэлектрической проницаемости примет вид

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_L - \dfrac{4\pi N e^2}{m_\parallel \omega^2} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_L - \dfrac{4\pi N e^2}{m_\perp \omega^2} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_L - \dfrac{4\pi N e^2}{m_\perp \omega^2} \end{pmatrix}. \qquad (15.12.2)$$

Прямой расчет дает $[4\pi N e^2/(m\omega^2)]_{\lambda = 4\ мкм} = 0{,}144$, откуда

$$n_\parallel = \sqrt{12 - \frac{0{,}144}{0{,}8}} = 3{,}44, \quad n_\perp = \sqrt{12 - \frac{0{,}144}{0{,}2}} = 3{,}36. \qquad (15.12.3)$$

Разность фаз двух лучей, поляризованных параллельно и перпендикулярно направлению нагружения, на выходе из кристалла равна

$$2\pi (n_\parallel - n_\perp) \frac{d}{\lambda} = \pi, \qquad (15.12.4)$$

следовательно, выходящий из кристалла луч будет тоже линейно поляризованным, но плоскость поляризации повернута на 90° относительно плоскости поляризации падающего луча.

15.13. Плазменная частота ω_p равна

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m^* \varepsilon_L}\right)^{1/2} = 1{,}15 \cdot 10^{14}\ сек^{-1}. \qquad (15.13.1)$$

Минимум в отражательной способности появляется при коэффициенте преломления $n = 1$:

$$\varepsilon_L \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 (R = 0)}\right) = 1. \qquad (15.13.2)$$

Следовательно, $\omega(R = 0) = \omega_p/0{,}968 = 1{,}19 \cdot 10^{14}$ *сек*$^{-1}$, а $\lambda(R = 0) = 15{,}8$ *мкм*.

15.14. Как известно, $\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p}$-гамильтониан имеет вид

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{p}. \qquad (15.14.2)$$

Отличные от нуля матричные элементы $\boldsymbol{p}$ между валентной зоной и зоной проводимости запишутся как

$$\langle S | p_x | X \rangle = \langle S | p_y | Y \rangle = \langle S | p_z | Z \rangle = P.$$

Здесь S — волновая функция зоны проводимости при $\boldsymbol{k}=0$, а X, Y, Z — волновые функции Γ_{15}, которые преобразуются как x, y, z. Выбираем фазу Z так, чтобы P было вещественным.

Чтобы рассчитать энергетические зоны для произвольного направления $\boldsymbol{k}$, удобно использовать вместо X, Y, Z новый ортогональный базис $\bar{X}$, $\bar{Y}$, $\bar{Z}$, где $\bar{X}=[k_xX+k_yY+k_zZ]/k$. В этом новом базисе $\langle S|\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}|\bar{X}\rangle=Pk$ и $\langle S|\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}|\bar{Y}\rangle=\langle S|\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}|\bar{Z}\rangle=0$ и гамильтониан примет вид

$$\mathscr{H}=\begin{pmatrix} \mathscr{E}_g+\frac{\hbar^2k^2}{2m} & \frac{\hbar}{m}Pk & 0 & 0 \\ \frac{\hbar}{m}Pk & \frac{\hbar^2k^2}{2m} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\hbar^2k^2}{2m} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\hbar^2k^2}{2m} \end{pmatrix}. \qquad (15.14.3)$$

Энергию будем отсчитывать вниз от потолка валентной зоны. Диагонализация гамильтониана (15.14.3) дает для зоны проводимости

$$\mathscr{E}=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\frac{\mathscr{E}_g}{2}+\left[\left(\frac{\mathscr{E}_g}{2}\right)^2+\frac{\hbar^2}{m^2}P^2k^2\right]^{1/2}. \qquad (15.14.4)$$

Это выражение легко разложить в ряд по степеням k^2. Оптическая эффективная масса для сферических энергетических поверхностей (в предположении, что полупроводник вырожден) находится [34] из уравнения

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{1}{k}\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial k}\right)_{\mathscr{E}_F}=\frac{1}{m}+\frac{1}{m^2}P^2\left[\left(\frac{\mathscr{E}_g}{2}\right)^2+\frac{\hbar^2}{m^2}P^2k_F^2\right]^{-1/2}. \qquad (15.14.5)$$

В уравнении (15.14.5) k_F — квазиимпульс сферы Ферми (импульс Ферми), который можно получить из концентрации свободных электронов N, используя выражение

$$N=\frac{1}{4\pi^3}\frac{4}{3}\pi k_F^3. \qquad (15.14.6)$$

Поскольку спин-орбитальное взаимодействие мы считаем пренебрежимо малым, то спин-орбитальное расщепление валентной зоны Δ_s должно быть намного меньше ширины запрещенной зоны $\mathscr{E}_g$ (при комнатной температуре) для соединений типа $A_{III}B_V$. Значения спин-орбитального расщепления приведены в табл. 15.14.1 [94].

Таблица 15.14.1

	AlSb	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
$\mathscr{E}_g$, эв	1,6[a]	2,24[a]	1,43	0,7	1,26	0,36	0,80
Δ_s, эв	0,75	0,13	0,33	0,81	0,18	0,43	0,98

Буквой a помечены значения ширины запрещенной зоны для непрямых переходов. Для прямых переходов при $k=0$ значения ширины запрещенной зоны несколько больше.

Следовательно, спин-орбитальным взаимодействием наверняка можно пренебречь для GaP, InP и, может быть, для GaAs.

15.15. Пренебрегаем $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$-взаимодействием в зоне проводимости и считаем, что в нижней валентной зоне имеет место спин-орбитальное расщепление, поскольку $\Delta_s \gg \mathscr{E}_g$. Для волновой функции электронов у потолка валентной зоны выбираем линейные комбинации X, Y, Z, которые соответствуют волновым функциям момента количества движения для $J={}^3/_2$ и $J_z=\pm{}^3/_2$, $\pm{}^1/_2$, относящимся к направлению $\boldsymbol{k}$:

$$\left(\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right):\ \sqrt{\frac{1}{2}}(\bar{Y}+i\bar{Z})\uparrow;\ \left(\frac{3}{2},-\frac{3}{2}\right):\ \sqrt{\frac{1}{2}}(\bar{Y}-i\bar{Z})\downarrow;$$
$$\left(\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right):\ \sqrt{\frac{1}{6}}(\bar{Y}+i\bar{Z})\downarrow-\sqrt{\frac{2}{3}}\bar{X}\uparrow;$$
$$\left(\frac{3}{2},-\frac{1}{2}\right):\ \sqrt{\frac{1}{6}}(\bar{Y}+i\bar{Z})\uparrow+\sqrt{\frac{2}{3}}\bar{X}\downarrow. \qquad (15.15.1)$$

Рассмотрим $S\uparrow$ зону проводимости. В приближении двухзонной модели зона $S\uparrow$ взаимодействует с волновыми функциями валентной зоны только типа $({}^3/_2, {}^3/_2)$ и $({}^3/_2, {}^1/_2)$. Соответствующий гамильтониан запишется в виде

$$\mathscr{H}_0=\begin{pmatrix} S & \left(\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right) & \left(\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right) \\ \hline \mathscr{E}_g+\frac{\hbar^2k^2}{2m} & \frac{2}{3}Pk & 0 \\ \frac{2}{3}Pk & \frac{\hbar^2k^2}{2m} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\hbar^2k^2}{2m} \end{pmatrix}, \qquad (15.15.2)$$

где $P=\langle S\,|\,p_x\,|\,X\rangle$. Выбираем фазу S так, чтобы P оказался вещественным. Диагонализация гамильтониана (15.14.2) дает для зоны проводимости

$$\mathscr{E}_c=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\frac{\mathscr{E}_g}{2}+\left[\left(\frac{\mathscr{E}_g}{2}\right)^2+\frac{2\hbar^2}{3m^2}P^2k^2\right]^{1/2}. \qquad (15.15.3)$$

Выражение (15.15.3) имеет ту же форму, что и (15.14.4), за исключением множителя 2/3 в подкоренном выражении. Оптическая эффективная масса определяется соотношением

$$\frac{1}{m^*}=\frac{1}{m}+\frac{2P^2}{3m^2}\left[\left(\frac{\mathscr{E}_g}{2}\right)^2+\frac{2\hbar^2}{3m^2}P^2k_F^2\right]^{-1/2}. \qquad (15.15.4)$$

Импульс Ферми k_F получается из (15.14.6):

$$k_F=(3\pi^2N)^{1/3}=3{,}1\cdot10^6\ см^{-1}.$$

Перепишем (15.15.4) в виде

$$\frac{m}{m^*} = 1 + K\left(1 + \frac{2K}{\mathscr{E}_g}\frac{\hbar^2}{m}k_F^2\right)^{-1/2}, \text{ где } K = \frac{4P^2}{3\mathscr{E}_g m}. \quad (15.15.5)$$

Постоянную K легко определить по значению эффективной массы у дна зоны проводимости $m^*(0) = 0{,}015m$:

$$\frac{m}{m^*(0)} = 1 + K = 66{,}7; \quad K = 65{,}7.$$

Подставляя это значение K и $k_F = 3{,}1 \cdot 10^6$ *см*$^{-1}$ в (15.15.5), получаем $m^* = 0{,}032m$. Искомое значение плазменной частоты равно

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi Ne^2}{m^*\varepsilon_L}\right)^{1/2} = 7{,}9 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$$

и, следовательно, $\lambda_p = 23$ *мкм*. Нулевая (минимальная) отражательная способность соответствует значению $\varepsilon = 1$:

$$\varepsilon_L\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) = 1.$$

Отсюда находим $\lambda(R = 0) = 24$ *мкм*. В задаче 15.14, полагая зону идеально параболической, мы получили $\lambda(R = 0) = 15{,}5$ *мкм*. Значит, поправка на непараболичность зон весьма существенна.

15.16. Особенности Ван-Хова имеют место в тех точках k-пространства, для которых

$$\nabla_k(\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v) = 0. \quad (15.16.2)$$

Запишем: $\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v = \mathscr{E}_g - A[\cos(k_x a) + \cos(k_y a) - 2]$ ($\mathscr{E}_g$ — ширина запрещенной зоны при $k = 0$). Особенности Ван-Хова являются совместными решениями уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial k_x}(\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v) &= Aa\sin(ak_x) = 0, \\ \frac{\partial}{\partial k_y}(\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v) &= Aa\sin(ak_y) = 0. \end{aligned} \quad (15.16.3)$$

Если ограничим значения k первой зоной Бриллюэна, то эти особенности (k_x, k_y) будут иметь вид

$$k = \begin{cases} (0,\ 0) \\ \left(0,\ \pm\frac{\pi}{a}\right) \\ \left(\pm\frac{\pi}{a},\ 0\right) \\ \left(\pm\frac{\pi}{a},\ \pm\frac{\pi}{a}\right) \end{cases} \quad (15.16.4)$$

$(0,\ 0)$ — минимум (m), $\left(\pm\frac{\pi}{a},\ \pm\frac{\pi}{a}\right)$ — максимум (M), а остальные критические точки являются седловыми точками (S).

Чтобы найти формы ε_i в окрестности критических точек, разложим энергетические зоны вблизи них в ряды по k_x^2 и k_y^2:

$$\text{вблизи } [0,\ 0]:\ \mathscr{E}-\mathscr{E}_g=\frac{1}{2}A\left[\Delta k_x^2+\Delta k_y^2\right]=\frac{1}{2}A\,(\Delta k)^2,$$

$$\text{вблизи } \left[\frac{\pi}{a},\ \frac{\pi}{a}\right]:\ \mathscr{E}-\mathscr{E}_g(M)=-\frac{1}{2}A\left[\Delta k_x^2+\Delta k_y^2\right]=-\frac{1}{2}A\,(\Delta k)^2, \tag{15.16.5}$$

$$\text{вблизи } \left[0,\ \frac{\pi}{a}\right]:\ \mathscr{E}-\mathscr{E}_g(S)=\frac{1}{2}A\left[\Delta k_x^2-\Delta k_y^2\right].$$

Плотность состояний около двумерного минимума (а также около максимума) легко получается дифференцированием по $\mathscr{E}(k)$ функции плотности состояний внутри окружности радиусом Δk:

$$\begin{aligned} N_d(m)&=\frac{d}{d\mathscr{E}}\left[\frac{1}{2\pi^2}\pi\,(\Delta k)^2\right]=\frac{1}{\pi A^2} && \text{для}\quad \mathscr{E}>\mathscr{E}_g,\\ N_d(m)&=0 && \text{для}\quad \mathscr{E}<\mathscr{E}_g. \end{aligned} \tag{15.16.6}$$

Аналогично для окрестности двумерного максимума

$$\begin{aligned} N_d(M)&=0 && \text{для}\quad \mathscr{E}>\mathscr{E}_g(M),\\ N_d(M)&=\frac{1}{\pi A^2} && \text{для}\quad \mathscr{E}<\mathscr{E}_g. \end{aligned} \tag{15.16.7}$$

Плотность состояний около седловой точки находится по формуле

$$N_d(\mathscr{E})=\frac{1}{2\pi^2}\int\limits_L\frac{dl}{|\nabla_k\mathscr{E}|}, \tag{15.16.8}$$

где dl — элемент изоэнергетической линии (в двух измерениях), а L — полная изоэнергетическая линия, соответствующая энергии $\mathscr{E}$. Подставляя $\mathscr{E}-\mathscr{E}_g(S)$ в (15.16.8), находим

$$N_d\left[\mathscr{E}-\mathscr{E}_g(S)\right]=\frac{1}{\pi^2 A}\int\limits_L\frac{dk_x}{\Delta k_y}=\frac{4}{\pi^2 A}\int\limits_{\Delta k_{x\,\min}}^{\Delta k_{x\,\mathrm{Max}}}\frac{dk_x}{\sqrt{(\Delta k_x)^2-2\left[\mathscr{E}-\mathscr{E}_g(S)\right]/A}}, \tag{15.16.9}$$

где $k_{x\,\mathrm{Max}}$ — максимальная величина k_x (порядка размера зоны Бриллюэна π/a), а $k_{x\,\min}$ — ее минимальное значение, равное нулю, если $\mathscr{E}<\mathscr{E}_g(S)$, или $\sqrt{2(\mathscr{E}-\mathscr{E}_g)/A}$ для $\mathscr{E}>\mathscr{E}_g(S)$. Интегрируя уравнение (15.16.9), получаем

$$N_d=\frac{4}{\pi^2 A}\left\{\ln\left[\Delta k_{x\,\mathrm{Max}}+\left(\Delta k_{x\,\mathrm{Max}}^2-\frac{2\left[\mathscr{E}-\mathscr{E}_g(S)\right]}{A}\right)^{1/2}\right]-\ln\frac{2\left|\mathscr{E}-\mathscr{E}_g(S)\right|}{A}\right\}. \tag{15.16.10}$$

Следовательно, плотность состояний имеет логарифмическую особенность вблизи двумерной критической точки.

Для разрешенных переходов ε_i пропорциональна N_d/ω^2. Если нас интересует только поведение особенностей, то знаменатель ω^2 можно считать приблизительно постоянным вблизи критического энергетического зазора. Следовательно, ε_i будет иметь ступенчатые особенности (см. (15.16.6) и (15.16.7)) вблизи минимальных и максимальных критических точек и логарифмическую особенность (см. (15.16.10)). Кривая энергетического спектра схематически изображена на рис. 15.16.1.

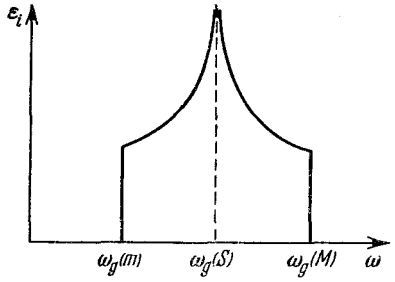


Рис. 15.16.1. Предполагаемая зависимость ε_i от частоты фотонов для прямых разрешенных межзонных переходов

15.17. В окрестности двумерного минимума при условии, что матричный элемент $\boldsymbol{p}$ пропорционален $C\Delta\boldsymbol{k}$, из (15.16.6) находим

$$\begin{aligned} &\varepsilon_i \sim N_d\,|\langle|\boldsymbol{p}|\rangle|^2 \sim \mathscr{E}-\mathscr{E}_g \quad \text{для} \quad \mathscr{E}>\mathscr{E}_g, \\ &\varepsilon_i = 0 \qquad\qquad\qquad\qquad \text{для} \quad \mathscr{E}<\mathscr{E}_g. \end{aligned} \tag{15.17.1}$$

В окрестности двумерного максимума для прямых запрещенных переходов первого порядка имеем

$$\begin{aligned} &\varepsilon_i \sim \mathscr{E}_g(m)-\mathscr{E} \quad \text{для} \quad \mathscr{E}<\mathscr{E}_g(M), \\ &\varepsilon_i = 0 \qquad\qquad\qquad\qquad \text{для} \quad \mathscr{E}>\mathscr{E}_g. \end{aligned} \tag{15.17.2}$$

Для окрестности седловой точки расчет несколько сложнее. Если $\langle|\boldsymbol{p}|\rangle = C\Delta\boldsymbol{k}$, то (см. (15.16.9))

$$\varepsilon_i \sim \int\limits_L \frac{\vec{dl}}{|\nabla_k\mathscr{E}|}\,C\,|\Delta k|^2 \sim \int\limits_{\Delta k_x\,\min}^{\Delta k_x\,\mathrm{Max}} dk_x\,\frac{\Delta k_x^2+\Delta k_y^2}{\sqrt{(\Delta k_x)^2-2\,[\mathscr{E}-\mathscr{E}_g(S)]/A}} =$$

$$= \int\limits_{\Delta k_x\,\min}^{\Delta k_x\,\mathrm{Max}} dk_x\,\frac{2\Delta k_x^2-\alpha}{\sqrt{\Delta k_x^2-\alpha}}, \tag{15.17.3}$$

где $\alpha = 2\,[\mathscr{E}-\mathscr{E}_g(S)]/A$. Нижний предел интеграла в уравнении (15.17.3) есть

$$\begin{aligned} &\Delta k_{\min} = 0 \qquad \text{для} \quad \alpha<0, \\ &\Delta k_{\min} = +\sqrt{\alpha} \quad \text{для} \quad \alpha>0. \end{aligned}$$

Верхний предел — порядка размера зоны Бриллюэна.

Возьмем интеграл в уравнении (15.17.3):

$$\varepsilon_i \sim \int\limits_{\Delta k_{x\,\min}}^{\Delta k_{x\,\mathrm{Max}}} 2dk_x \frac{\Delta k_x^2 - {}^1/_2\alpha}{\sqrt{(\Delta k_{x\,\min})^2 - \alpha}} =$$

$$= \left(\Delta k_x \sqrt{\Delta k_x^2 - \alpha}\right)_{\Delta k_{x\,\min}}^{\Delta k_{x\,\mathrm{Max}}} = \Delta k_{x\,\mathrm{Max}} \sqrt{(\Delta k_{x\,\mathrm{Max}})^2 - \alpha}.$$

Следовательно, мнимая часть ε вблизи энергетического зазора монотонна для запрещенных переходов первого порядка около двумерной седловой точки. Форма кривой всего спектра схематически изображена на рис. 15.17.1.

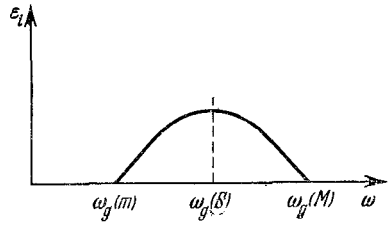


Рис. 15.17.1. Предполагаемая зависимость ε_i от частоты фотонов для прямых запрещенных межзонных переходов.

15.18. В окрестности двумерного минимума (см. задачу 15.16) мнимая часть диэлектрической проницаемости равна (предполагаем, что матричные элементы $\boldsymbol{p}$ постоянны)

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= K\mathscr{E}^{-2} \quad \text{для} \quad \mathscr{E} > \mathscr{E}_g, \\ \varepsilon_i &= 0 \quad \text{для} \quad \mathscr{E} < \mathscr{E}_g. \end{aligned} \tag{15.18.1}$$

Допустим, что результаты (15.18.1) справедливы для любого значения энергии $\mathscr{E}$. Соотношения Крамерса — Кронига дают

$$\varepsilon_r(\mathscr{E}) - 1 = \frac{2K}{\pi} \int\limits_{\mathscr{E}_g}^{\infty} \frac{d\mathscr{E}'}{(\mathscr{E}'^2 - \mathscr{E}^2)\,\mathscr{E}'}. \tag{15.18.2}$$

Заметим, что множитель $\mathscr{E}^{-2}$ в (15.18.1) существен для сходимости интеграла в (15.18.2). Выполняя интегрирование в правой части (15.18.2), находим

$$\varepsilon_r(\mathscr{E}) - 1 = \frac{2K}{\pi}\left(\frac{1}{2\mathscr{E}^2} \ln \frac{\mathscr{E}'^2}{|\mathscr{E}'^2 - \mathscr{E}^2|}\right)_{\mathscr{E}_g}^{\infty} =$$

$$= \frac{K}{\pi\mathscr{E}^2}\left[2\ln\mathscr{E}_g - \ln(\mathscr{E}_g + \mathscr{E}) - \ln|\mathscr{E}_g - \mathscr{E}|\right]. \tag{15.18.3}$$

Аналогично в окрестности двумерного максимума для разрешенных переходов

$$\varepsilon_r(\mathscr{E}) - 1 = \frac{2K}{\pi} \int\limits_0^{\mathscr{E}_g} \frac{d\mathscr{E}'}{(\mathscr{E}'^2 - \mathscr{E}^2)\,\mathscr{E}'} \approx \frac{2K}{\pi} \int\limits_{-\infty}^{\mathscr{E}_g} \frac{d\mathscr{E}'}{(\mathscr{E}'^2 - \mathscr{E}^2)\,\mathscr{E}'} =$$

$$= -\frac{K}{\pi\mathscr{E}^2}\left[2\ln\mathscr{E}_g - \ln(\mathscr{E}_g + \mathscr{E}) - \ln|\mathscr{E}_g - \mathscr{E}|\right]. \tag{15.18.4}$$

Так как особенность в ε_i около двумерной седловой точки является логарифмической, то можно предположить, что особен-

ность в ε_r будет ступенчатой функцией. Действительно, вблизи особенности m-типа (минимум) имеем

$$\varepsilon - 1 \sim \frac{1}{\mathscr{E}^2}\left[-\frac{1}{\pi}\ln|\mathscr{E}-\mathscr{E}_g| + i\times(\text{ступенчатая функция})\right]. \quad (15.18.5)$$

Функция в правой части (15.18.5) должна быть аналитической в верхней половине плоскости $\mathscr{E}$. Функция $i(\varepsilon-1)$ также является аналитической в верхней половине этой плоскости. Ее мнимая часть содержит логарифмическую особенность, и, следовательно, она представляет $\varepsilon-1$ для двумерной седловой точки. Ее вещественная часть является ступенчатой функцией с отрицательным знаком. Поэтому

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= A \text{ для } \mathscr{E} < \mathscr{E}_g, \\ \varepsilon_r &= B \text{ для } \mathscr{E} > \mathscr{E}_g, \end{aligned} \quad (15.18.6)$$

причем $A > B$. Форма кривой полного спектра схематически изображена на рис. 15.18.1.

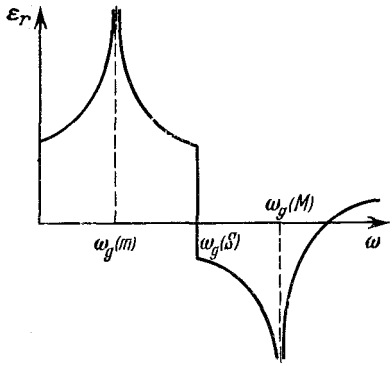


Рис. 15.18 1. Предполагаемая зависимость ε_r для двумерных разрешенных прямых переходов.

15.19. Рассчитаем матричные элементы $\boldsymbol{p}$ между валентной зоной и зоной проводимости для состояния с квазиимпульсом $\boldsymbol{k}$. В качестве базиса для валентной зоны выбираем функции X, Y, Z, определенные в задаче 15.14,

$$\begin{aligned} \bar{X} &= \frac{1}{k}(k_x X + k_y Y + k_z Z), \\ \bar{Y} &= \frac{1}{\sqrt{k_x^2+k_y^2}}(k_x X - k_y Y), \\ \bar{Z} &= \frac{1}{\sqrt{k_x^2+k_y^2+4k_z^2}}(k_x X + k_y Y + 2k_z Z). \end{aligned} \quad (15.19.1)$$

Для собственных функций $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$-гамильтониана в виде (15.14.3) (выбираем фазы S, чтобы P было вещественным) имеем

$$|C\rangle = \frac{\frac{\hbar}{m}Pk|S\rangle + \left\{\left[\left(\frac{\mathscr{E}_g}{2}\right)^2 + \left(\frac{\hbar k P}{m}\right)^2\right]^{1/2} - \frac{\mathscr{E}_g}{2}\right\}|\bar{X}\rangle}{\left\{2\left[\left(\frac{\mathscr{E}_g}{2}\right)^2 + \left(\frac{\hbar k P}{m}\right)^2\right] - \mathscr{E}_g\left[\left(\frac{\mathscr{E}_g}{2}\right)^2 + \left(\frac{\hbar k P}{m}\right)^2\right]^{1/2}\right\}^{1/2}},$$

$$|V\rangle_{\bar{x}} = \frac{\frac{\hbar}{m}Pk|S\rangle - \left\{\left[\left(\frac{\mathscr{E}_g}{2}\right)^2 + \left(\frac{\hbar k P}{m}\right)^2\right]^{1/2} + \frac{\mathscr{E}_g}{2}\right\}|\bar{X}\rangle}{\left\{2\left[\left(\frac{\mathscr{E}_g}{2}\right)^2 + \left(\frac{\hbar k P}{m}\right)^2\right] + \mathscr{E}_g\left[\left(\frac{\mathscr{E}_g}{2}\right)^2 + \left(\frac{\hbar k P}{m}\right)^2\right]^{1/2}\right\}^{1/2}}, \quad (15.19.2)$$

$$|V\rangle_{\bar{y}} = |\bar{Y}\rangle, \qquad |V\rangle_{\bar{z}} = |\bar{Z}\rangle.$$

За оси $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$, представляющие $\boldsymbol{p}$, выбираем ось, совпадающую с $\boldsymbol{k}$, и две перпендикулярные к ней оси:

$$\bar{p}_x = \frac{1}{k}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p},$$

$$\bar{p}_y = \frac{1}{(k_x^2+k_y^2)^{1/2}}(k_x p_x - k_y p_y),$$

$$\bar{p}_z = \frac{1}{k_x^2+k_y^2+4k_z^2}(k_x p_x + k_y p_y - 2k_z p_z).$$

Находим матричные элементы, используя волновые функции (15.19.2):

$$\langle C\,|\,\bar{p}_x\,|\,V\rangle_{\bar{x}} = \frac{P}{\left(1+\dfrac{4k^2\hbar^2P^2}{m^2E_g^2}\right)^{1/2}},$$

$$\langle C\,|\,\bar{p}_y\,|\,V\rangle_{\bar{y}} = \langle C\,|\,\bar{p}_z\,|\,V\rangle_{\bar{z}} = \frac{P}{\left[2\left\{1+\left(\dfrac{\mathscr{E}_g m}{2\hbar kP}\right)^2\right\}\left\{1-\left[1+\left(\dfrac{2\hbar kP}{\mathscr{E}_g m}\right)^2\right]^{-1/2}\right\}\right]^{1/2}}, \tag{15.19.3}$$

$$\langle C\,|\,\bar{p}_x\,|\,V\rangle_{\bar{v}} = \langle C\,|\,\bar{p}_y\,V\rangle_{\bar{x}} = \langle C\,|\,\bar{p}_z\,|\,V\rangle_{\bar{y}} =$$
$$= \langle C\,|\,\bar{p}_y\,|\,V\rangle_{\bar{z}} = \langle C\,|\,\bar{p}_x\,|\,V\rangle_{\bar{z}} = \langle C\,|\,\bar{p}_z\,|\,V\rangle_{\bar{x}} = 0.$$

15.20. Длинноволновая электронная диэлектрическая проницаемость для полупроводника с изотропной шириной $\mathscr{E}_g$ приближенно равна [35]

$$\varepsilon_\infty = 1 + \left(\frac{\mathscr{E}_p}{\mathscr{E}_g}\right)^2. \tag{15.20.1}$$

Здесь $\mathscr{E}_g$ — почти изотропная ширина запрещенной зоны у края зоны Бриллюэна, а $\mathscr{E}_p$ — плазменная энергия валентных электронов, для которой можно записать

$$\mathscr{E}_p = \hbar\left(\frac{4\pi Ne^2}{m}\right)^{1/2}, \tag{15.20.2}$$

где N — концентрация валентных электронов. У этого материала на атом приходится 4 (валентных) электрона, а на элементарную ячейку — 8 атомов, поэтому $N = 4\cdot 8\cdot a^{-3} = 2{,}01\cdot 10^{23}$ *электрон · см*$^{-3}$. Из формулы (15.20.2) находим $\mathscr{E}_p = 15{,}8$ *эв*, а из формулы (15.20.1) $\mathscr{E}_g = 15{,}8/\sqrt{11} = 4{,}75$ *эв*.

15.21. Мнимая часть диэлектрической проницаемости запишется как

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{2\pi\hbar e^2}{m} f N_d(\mathscr{E}), \tag{15.21.1}$$

где $f = \frac{2}{\hbar\omega m}|\langle|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}|\rangle|^2$ — сила осциллятора, а N_d — суммарная плотность состояний для энергии $\mathscr{E} = \hbar\omega$:

$$N_d(\mathscr{E}) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\sqrt{\mathscr{E}-\mathscr{E}_g}.$$

Для упрощения примем

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{A}{\mathscr{E}^2}\sqrt{\mathscr{E}-\mathscr{E}_g},$$

причем

$$A = \frac{2e^2(2m^*)^{3/2}}{m^2\hbar}|\langle|\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{e}|\rangle|^2. \qquad (15.21.2)$$

Вещественную часть ε найдем, используя соотношения Крамерса — Кронига

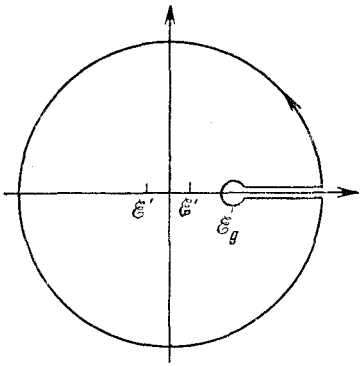


Рис. 15.21.1. Контур интегрирования, используемый для расчета вещественной части диэлектрической проницаемости в окрестности особенности Ван-Хова для прямых разрешенных межзонных переходов.

$$\varepsilon_r(\mathscr{E}) - 1 = \frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\mathscr{E}'\varepsilon_i(\mathscr{E}')}{\mathscr{E}'^2-\mathscr{E}^2}d\mathscr{E}' = \frac{2A}{\pi}P\int_{\mathscr{E}_g}^\infty \frac{\sqrt{\mathscr{E}'-\mathscr{E}_g}}{\mathscr{E}'(\mathscr{E}'^2-\mathscr{E}^2)}d\mathscr{E}', \qquad (15.21.3)$$

где P означает, что интеграл в уравнении (15.21.3) берется в смысле главного значения, которое легко найти, используя контур, показанный на рис. 15.21.1.

Из-за точки ветвления подинтегрального выражения около $\mathscr{E}=\mathscr{E}_g$ интегрирование по этому контуру дает удвоенное значение искомого интеграла. Поэтому находим

$$\varepsilon_r(\mathscr{E}) - 1 = \frac{A}{\mathscr{E}^2}\left[2\sqrt{\mathscr{E}_g} - \sqrt{\mathscr{E}_g+\mathscr{E}}\right] \quad \text{для} \quad \mathscr{E} > \mathscr{E}_g,$$

$$\varepsilon_r(\mathscr{E}) - 1 = \frac{A}{\mathscr{E}^2}\left[2\sqrt{\mathscr{E}_g} - \sqrt{\mathscr{E}_g-\mathscr{E}} - \sqrt{\mathscr{E}_g+\mathscr{E}}\right] \quad \text{для} \quad \mathscr{E} < \mathscr{E}_g. \qquad (15.21.4)$$

15.22. Отражательная способность R при нормальном падении света находится из соотношения Френеля

$$R = \frac{(n_r-1)^2-n_i^2}{(n_r+1)^2+n_i^2}, \qquad (15.22.1)$$

где $n = n_r + in_i$ — комплексный коэффициент преломления. Производная отражательной способности по энергии фотонов $\mathscr{E}$ имеет две составляющие, из которых одна пропорциональна $dn_r/d\mathscr{E}$, а другая $dn_i/d\mathscr{E}$. Второй составляющей вблизи наименьшей $\mathscr{E}_g$ можно пренебречь, так как ее значение всегда находится умножением на величину n_i, которая равна нулю ниже наименьшего $\mathscr{E}_g$. Вещественная часть n, т. е. n_r, поэтому равна $n_r \approx \sqrt{\varepsilon_r}$ и

$$\frac{dR}{d\mathscr{E}} = 4\frac{n_r^2-1}{(n_r+1)^4}\frac{dn_r}{d\mathscr{E}} = 2\frac{\varepsilon_r-1}{(\sqrt{\varepsilon_r}+1)^4}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r}}\frac{d\varepsilon_r}{d\mathscr{E}}. \qquad (15.22.2)$$

Из (15.21.4) получаем

$$\frac{d\varepsilon_r}{d\mathscr{E}} = \frac{A}{2\mathscr{E}^2}(\mathscr{E}_g - \mathscr{E})^{-1/2} \quad \text{для} \quad \mathscr{E} < \mathscr{E}_g,$$
$$\frac{d\varepsilon_r}{d\mathscr{E}} = 0 \quad \text{для} \quad \mathscr{E} > \mathscr{E}_g. \tag{15.22.3}$$

В выражениях (15.22.3) мы сохраняем только сингулярные члены, пропорциональные $(\mathscr{E}_g - \mathscr{E})^{-1/2}$; все другие члены намного меньше $\mathscr{E}$ и очень близки к $\mathscr{E}_g$. По этой же причине можно предположить, что коэффициент, на который умножается $d\varepsilon_r/d\mathscr{E}$ в соотношении (15.22.2), постоянен и равен 1/48. Следовательно,

$$\frac{dR}{d\mathscr{E}} = \frac{A}{48 \cdot 2\,(1{,}6 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-12})^2}(\mathscr{E}_g - \mathscr{E})^{-1/2} \text{ эрг}^{-1}. \tag{15.22.4}$$

Из (15.21.2) находим постоянную $A = 3{,}4 \cdot 10^{-18}$ *эрг*$^{-3/2}$. Подставляя это значение A в (15.22.4), получаем, если энергия фотона выражена в эргах:

$$\frac{dR}{d\mathscr{E}} = 1{,}4 \cdot 10^4 (\mathscr{E}_g - \mathscr{E})^{-1/2}, \tag{15.22.5}$$

или, если энергия фотона выражена в электрон-вольтах,

$$\frac{dR}{d\mathscr{E}} = 0{,}018\,(\mathscr{E}_g - \mathscr{E})^{-1/2}. \tag{15.22.6}$$

Изменение в отражательной способности, обусловленное экситонными эффектами (электронно-дырочное взаимодействие), и соответствующее изменение $dR/d\mathscr{E}$ схематически изображены на рис. 15.22.1.

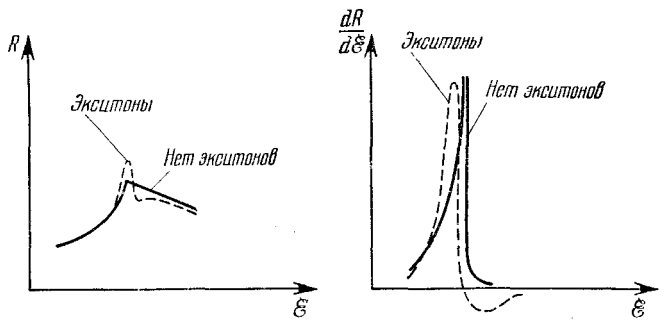


Рис. 15.22.1. Зависимость отражательной способности R и ее производной $dR/d\mathscr{E}$ от энергии $\mathscr{E}$ вблизи наименьшей ширины запрещенной зоны в CdSe для переходов зона — зона.

Пунктиром показано влияние экситонного взаимодействия на этот спектр.

15.23. Рассмотрим, например, максимум валентной зоны при $\boldsymbol{k} = 0$ и минимум зоны проводимости у края зоны Бриллюэна $\boldsymbol{K}_0$.

Экситонные состояния, образованные из этих электронных и дырочных состояний, имеют энергии (для $\boldsymbol{K}$ в окрестности $\boldsymbol{K}_0$)

$$\mathscr{E}(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}_0)=\frac{\hbar^2(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}_0)^2}{2(m_e^*+m_h^*)}+\mathscr{E}_{\text{exc}}(\boldsymbol{K}_0). \qquad (15.23.1)$$

Здесь $\mathscr{E}_{\text{exc}}(\boldsymbol{K}_0)$ — собственное значение уравнения для относительного движения электрона и дырки плюс энергетический зазор. Прямые оптические переходы на эти экситонные состояния запрещены в силу условия сохранения $\boldsymbol{K}$. Эти переходы, однако, становятся разрешенными, если излучается или поглощается фонон с импульсом $\boldsymbol{K}$. Мнимая часть ε (а также коэффициент поглощения) пропорциональна плотности экситонных состояний N_d, которая из-за параболического дисперсионного закона (15.23.1) равна

$$N_d \sim \sqrt{\mathscr{E}-\mathscr{E}_{\text{exc}}}.$$

Поэтому для разрешенных переходов величина ε_l пропорциональна $\sqrt{\mathscr{E}-\mathscr{E}_{\text{exc}}}$, так как матричный элемент постоянен. Для запрещенных переходов первого порядка нужно добавить еще множитель $\mathscr{E}-\mathscr{E}_{\text{exc}}$, чтобы учесть, что $\langle|\boldsymbol{p}|\rangle=0$ для $\boldsymbol{K}=\boldsymbol{K}_0$ и $\langle\boldsymbol{p}\rangle\sim|\boldsymbol{K}-\boldsymbol{K}_0|$ для $\boldsymbol{K}$ в окрестности $\boldsymbol{K}_0$. Следовательно, $\varepsilon_l\sim(\mathscr{E}-\mathscr{E}_{\text{exc}})^{3/2}$.

15.24. Выражение для $\varepsilon_l(\mathscr{E})$, заданное формулой (15.24.1), является мнимой частью функции

$$f(\mathscr{E})\sim\frac{1-2iA_l}{\mathscr{E}_{\text{exc}}-\mathscr{E}-{}^1/_2 i\Gamma_l}. \qquad (15.24.2)$$

Эта функция удовлетворяет всем требованиям, которые должны выполняться для разности $\varepsilon-1$ (регулярное поведение на бесконечности, полюсы только в нижней полуплоскости $\mathscr{E}$):

$$\varepsilon_r-1=\operatorname{Re}(\varepsilon-1)\sim\frac{\mathscr{E}_{\text{exc}}-\mathscr{E}-\Gamma A}{(\mathscr{E}_{\text{exc}}-\mathscr{E})^2+({}^1/_2\Gamma)^2}. \qquad (15.24.3)$$

15.25. Произведение представлений Γ_8^+ и Γ_6^- можно записать (используя, например, таблицы характеров в [31]) в виде

$$\Gamma_8^+\cdot\Gamma_6^-=\Gamma_{15}+\Gamma_{25}+\Gamma_{12'}. \qquad (15.25.1)$$

Для дипольных переходов экситон должен иметь симметрию x_i, т. е. Γ_{15}. Следовательно, единственно разрешенными электрически-дипольными переходами являются переходы в состояние Γ_{15}. Для квадрупольных переходов экситон должен иметь симметрию x_ix_j, которая при инверсии сохраняет четность. Все представления в уравнении (15.25.1) нечетные, значит, все переходы на эти уровни являются квадрупольными запрещенными переходами.

15.26. Искомые матричные элементы равны

$$\langle\Gamma_{2'}|p_x|X\rangle, \qquad \langle z|p_y|X\rangle.$$

Все другие матричные элементы либо равны нулю, либо их можно определить с помощью данных матричных элементов. Соб-

ственные векторы $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$ являются состояниями электронов валентной зоны, относящимися к представлению $\Gamma_{25'}$, которые преобразуются как yz, zx и xy соответственно, и $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ — состояния электронов зоны проводимости, относящиеся к представлению Γ_{15}, которые преобразуются как x, y, z.

Мариот [38] дает симметризованную комбинацию плоских волн типа $[111]$, которые соответствуют состояниям $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$, $|\Gamma_{2'}\rangle$, $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$; например,

$$
\begin{aligned}
|\Gamma_{2'}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{8}}\{[111]+[\bar{1}11]+[1\bar{1}1]+[11\bar{1}]-[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]- \\
&\qquad -[1\bar{1}\bar{1}]-[\bar{1}1\bar{1}]-[\bar{1}\bar{1}1]\}, \\
|X\rangle &= \frac{1}{\sqrt{8}}\{[111]-[\bar{1}11]+[1\bar{1}1]+[11\bar{1}]+[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]- \\
&\qquad -[1\bar{1}\bar{1}]+[\bar{1}1\bar{1}]+[\bar{1}\bar{1}1]\}, \qquad (15.26.1) \\
|z\rangle &= \frac{1}{\sqrt{8}}\{[111]-[\bar{1}11]-[1\bar{1}1]+[11\bar{1}]-[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]+ \\
&\qquad +[1\bar{1}\bar{1}]+[\bar{1}1\bar{1}]-[\bar{1}\bar{1}1]\}.
\end{aligned}
$$

Состояния $[jkl]$ представляют собой плоские волны, нормированные на объем кристалла,

$$\exp\left[\frac{2\pi}{a}\, i\,(jx+ky+lz)\right],$$

где a — параметр кубической решетки. Остальные состояния можно получить циклической перестановкой в (15.26.1). Искомые матричные элементы легко находим, действуя оператором $\boldsymbol{p}$ на симметризованные волновые функции (15.26.1), умножая затем слева на соответствующую симметризованную комбинацию и интегрируя по объему кристалла. Получаем

$$
\begin{aligned}
\langle\Gamma_{2'}|\,p_x\,|X\rangle &= \frac{2\pi}{8ai}\,[1+1+1+1+1+1+1+1] = \frac{2\pi}{ai}, \\
\langle z\,|p_y\,|X\rangle &= \frac{2\pi}{8ai}\,[1+1+1+1+1+1+1+1] = \frac{2\pi}{ai}.
\end{aligned}
\qquad (15.26.2)
$$

Отметим, что фазовые множители (i) уравнений (15.26.2) произвольны.

16. Сверхпроводимость

16.1. Из эксперимента следует, что время релаксации для затухания электрического тока больше, чем $\frac{2{,}5\cdot 10^4}{2\cdot 10^{-2}}$ *сек*, т. е. $\tau > 1{,}25\cdot 10^6$ *сек*. Время релаксации равно отношению индуктивности L к сопротивлению R. Индуктивность равна $4\pi\cdot 10^{-9} wd/l$ (в *гн*), где w — эффективная ширина изолятора, d — эффективная глубина изолятора и l — длина трубки (все размеры даны в сантиметрах). Поскольку ширина трубки значительно

больше, чем ее глубина, сопротивление равно $2\rho w/tl$, где ρ — удельное электрическое сопротивление и t — толщина свинцовой стенки верхней или нижней части трубки. Нет необходимости различать эффективную ширину и действительную, поскольку последняя настолько больше глубины проникновения поля, что эффективная глубина d не больше, чем сумма действительной глубины изоляции и удвоенной глубины проникновения.

Таким образом, время релаксации равно

$$\tau = \frac{4\pi \cdot 10^{-9} wd/l}{2\rho w/tl} = \frac{2\pi \cdot 10^{-9} td}{\rho} \ (сек)$$

(здесь ρ измерена в *ом·см*). Учитывая размеры трубки и указанную глубину проникновения, для удельного электрического сопротивления ρ (в *ом·см*) получаем

$$\rho < \frac{2\pi \cdot 6 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-18}}{1{,}25 \cdot 10^{6}} = 3{,}6 \cdot 10^{-23}.$$

Следует отметить, что ни в одном эксперименте со сверхпроводниками 1-го рода не было обнаружено конечного электрического сопротивления для постоянного тока.

16.2. Конфигурация линий магнитного потока, требуемая по условию задачи, показана на рис. 16.2.1. При $T > T_c$ нормальный металл настолько слабо намагничен, что это приводит к пренебрежимо малому смещению линий магнитного потока

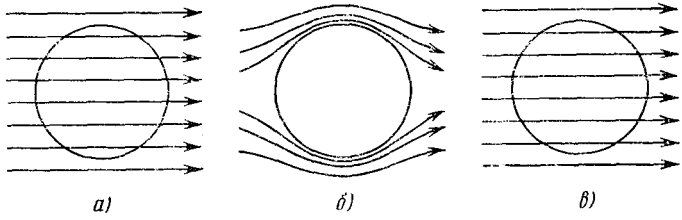


Рис. 16.2.1. Схематическая диаграмма, показывающая расположение линий магнитного потока.

а) Для нормального, обладающего активным сопротивлением металла, помещенного в магнитное поле; *б*) для металла при $T < T_c$, перешедшего в сверхпроводящее состояние; *в*) для металла, сопротивление которого равно нулю, но не обладающего свойством сверхпроводимости.

(рис. 16.2.1, *а*). В металле, который при $T < T_c$ становится сверхпроводником, наблюдается полное вытеснение магнитного потока, за исключением тонкого слоя вблизи поверхности (рис. 16.2.1, *б*); сверхпроводник 1-го рода ведет себя как идеальный диамагнетик. Такое вытеснение магнитного потока из внутренней области сверхпроводника называется эффектом Мейсснера. Эффект Мейсснера не является результатом исчезновения электрического сопротивления. Действительно, если бы сопротивление нормального металла исчезало, эффект был бы таким, что препятство-

вал бы любым изменениям магнитного потока внутри материала (показано на рис. 16.2.1, *в*, который идентичен рис. 16.2.1, *а*).

Выражение (16.2.1) может быть записано в следующем виде:

$$c \operatorname{rot}\left(\frac{m\boldsymbol{j}}{ne^2}\right) = -\boldsymbol{H}. \tag{16.2.2}$$

Это уравнение было получено Ф. Лондоном и Г. Лондоном и часто называется уравнением Лондонов.

Если пользоваться уравнением Максвелла $4\pi\boldsymbol{j}/c = \operatorname{rot}\boldsymbol{H}$, то можно найти, что

$$\operatorname{rot}\boldsymbol{j} = \frac{c}{4\pi}\operatorname{rot}\operatorname{rot}\boldsymbol{H} = -\frac{ne^2}{mc}\boldsymbol{H},$$

$$\nabla^2\boldsymbol{H} = \frac{4\pi ne^2}{mc^2}\boldsymbol{H}.$$

Предположим, что рассматривается одномерное решение вида

$$H = H_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right),$$

где H_0 — поле на поверхности, а H — поле в сверхпроводнике на глубине x. Тогда

$$\nabla^2\boldsymbol{H} = \frac{H_0}{\lambda_L^2}\exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) = \frac{H}{\lambda_L^2},$$

$$\lambda_L = \left(\frac{mc^2}{4\pi ne^2}\right)^{1/2}. \tag{16.2.3}$$

Подставим в выражение для λ_L значения заряда электрона ($e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ ед. СГС), его массы ($m = 9 \cdot 10^{-28}$ *г*), а также разумную величину концентрации электронов в металлах ($\sim 10^{22}$ *см*$^{-3}$). Получим величину λ_L порядка 10^{-6} *см*. Таким образом, мы видим, что величина магнитного поля будет быстро уменьшаться до нуля на очень малой глубине от поверхности сверхпроводника. Это, очевидно, согласуется с эффектом Мейсснера.

Величина λ_L называется лондоновской глубиной проникновения, и ее значение, согласно приведенному соотношению, несколько меньше, чем значение глубины проникновения, наблюдаемое в истинных сверхпроводниках. Тем не менее феноменологическая теория Лондонов оказывает значительную помощь при интерпретации поведения сверхпроводников.

Следует отметить, что использование уравнений Максвелла, не модифицированных лондоновской теорией, для случая, когда электрическое сопротивление равно нулю, дает

$$\frac{d\boldsymbol{j}}{dt} = \frac{ne^2}{m}\boldsymbol{E}$$

и приводит к уравнению

$$\nabla^2\dot{\boldsymbol{H}} = \frac{4\pi ne^2}{mc^2}\dot{\boldsymbol{H}},$$

которое означает, что скорость изменения поля (а не само поле)

обращается в нуль внутри совершенного проводника, который в то же время не обладает свойством сверхпроводимости.

16.3. Величина критического поля для олова при 2 °К может быть рассчитана из следующего приближенного соотношения:

$$H_c \approx H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right].$$

Подставляя в это соотношение величины, данные в условии задачи, находим при 2 °К $H_c \approx 217$ *э*.

Величина тока, который может протекать в оловянной проволоке, находящейся в сверхпроводящем состоянии, может быть найдена по правилу Силсби. Магнитное поле на поверхности проволоки радиусом r, индуцируемое током I, равно $2I/d$. Таким образом, при 2 °К для проволоки с $r = 0{,}05$ *см*

$$I_{\max} \approx \frac{1}{2} d \cdot 217 \text{ ед. СГСМ} = 54{,}3 \text{ } a.$$

Еще раз используя правило Силсби, находим, что диаметр проволоки может быть увеличен до $(100/54{,}3) \cdot 10^{-1}$ *см* $\approx 0{,}18$ *см*, если значение критического тока увеличивается до 100 *а*.

Следует отметить, что плотность критического тока в сверхпроводниках 1-го рода уменьшается с увеличением диаметра проволоки, а критический ток пропорционален диаметру проволоки, а не площади ее поперечного сечения.

16.4. Магнитные свойства сверхпроводника могут быть объяснены наличием потока поверхностных токов, которые создают внутри образца магнитное поле, по направлению противоположное приложенному полю. Эта концепция требует, чтобы магнитная индукция $\boldsymbol{B}_i$, поле $\boldsymbol{H}_i$ и намагниченность $\boldsymbol{M}_i$ внутри образца были равными нулю. Далее, снаружи образца магнитная индукция $\boldsymbol{B}$ равна сумме приложенного поля $\boldsymbol{H}$ и поля $\boldsymbol{H}_s$, обусловленного наличием поверхностных токов. Однако часто бывает удобно пренебречь поверхностными токами и вместо этого рассмотреть сверхпроводник как совершенный диамагнитный материал, восприимчивость которого равна $-1/4\pi$. Если принять такой подход, как это и будет сделано при решении этой задачи, то мы сохраняем условие того, что магнитная индукция внутри образца равна нулю, но $\boldsymbol{H}_i$ и $\boldsymbol{M}_i$, очевидно, не равны нулю. Внешняя индукция $\boldsymbol{B}$ все еще равна сумме $\boldsymbol{H}$ и $\boldsymbol{H}_s$, но $\boldsymbol{H}_s$ следует теперь рассматривать как поле, обусловленное намагниченностью всего образца.

При решении этой задачи не возникает никаких трудностей, когда $0 < H < H_c(1 - D)$. Тот факт, что образец имеет эллипсоидальную форму, означает, что намагниченность $\boldsymbol{M}$ постоянна по всему объему образца по крайней мере макроскопически. Поле $\boldsymbol{H}_i$ внутри образца дается выражением

$$H_i = H - 4\pi D M. \qquad (16.4.1)$$

Поскольку внутри образца значения индукций равны нулю,

$$B_i = H_i + 4\pi M = 0, \qquad (16.4.2)$$

то из уравнений (16.4.1) и (16.4.2) получаем

$$M = -\frac{H}{4\pi(1-D)}. \qquad (16.4.3)$$

Ситуация становится более сложной в случае, когда

$$H_c(1-D) \leqslant H < H_c.$$

Рассмотрим, что происходит, если приложено поле $H = H_c(1-D)$. Тогда в соответствии с (16.4.3) $M = -H_c/4\pi$ и $H_i = H_c$. Другими словами, следует ожидать, что проводимость образца станет нормальной. Если так, то намагниченность M понизится до нуля и $H_i = H < H_c$; последнее соотношение является условием того, что образец становится сверхпроводящим. Парадокс может быть устранен, только если предположить, что объем образца разбивается на две области — нормальную и сверхпроводящую.

При условии $H_c(1-D) \leqslant H \leqslant H_c$ говорят, что образец находится в промежуточном состоянии. Возникновение промежуточного состояния следует исключительно из эффекта размагничивания, связанного с геометрией образца, в то время как смешанное состояние сверхпроводника 2-го рода не зависит от геометрии. Для промежуточного состояния поле H должно быть больше или равно полю H_c в нормальных областях, и меньше, чем H_c в сверхпроводящих областях. Для обеих областей мы ожидаем, что $H_i \approx H_c$. Таким образом, соотношение (16.4.1) принимает вид

$$H_c \approx H - 4\pi D M,$$

что в пределе приводит к выражению

$$M = -\frac{H_c - H}{4\pi D}. \qquad (16.4.4)$$

Намагниченность дается формулой (16.4.3) при $0 \leqslant H < H_c(1-D)$ и формулой (16.4.4) при $H_c(1-D) \leqslant H \leqslant H_c$.

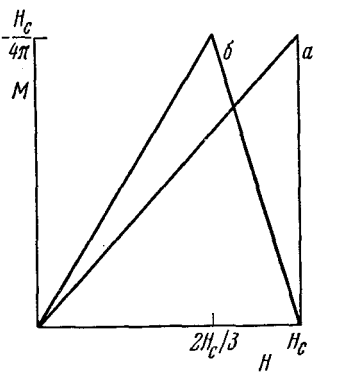


Рис. 16.4.1 Зависимость намагниченности от величины приложенного поля для сверхпроводника 1-го рода.

а — для бесконечно протяженного цилиндра с осью, параллельной направлению поля; *б* — для сферы.

Бесконечно протяженный цилиндр, ось которого совпадает с направлением поля, может рассматриваться как эллипсоид вращения с $a \gg b$ и $e = 1$. Размагничивающий фактор D в этом случае равен нулю. Для сферы $a = b$ и $e \to 0$, отсюда находим, что $D = 1/3$. На рис. 16.4.1 приведен график зависимости намагниченности от приложенного поля для случаев: а) $D = 0$ и б) $D = 1/3$.

Отметим, что для бесконечно протяженного цилиндра, ось которого перпендикулярна направлению поля, $D=1/2$; в этом случае промежуточное состояние наблюдается при $H=H_c/2$.

16.5. Разность между свободными энергиями Гиббса (на единицу объема сверхпроводника) в нулевом поле и в поле H будет

$$G_s(H)-G_s(0)=-\int_0^H M\,dH$$

для эллипсоидального образца с однородной намагниченностью M.

Эффект Мейсснера показывает, что сверхпроводник является идеальным диамагнетиком, так что работа (на единицу объема), производимая при приложении поля H, равна

$$\int_0^\infty M\,dH=-\frac{H^2}{8\pi}.$$

Следовательно, на единицу объема

$$G_s(H)-G_s(0)=\frac{H^2}{8\pi}.$$

Когда внешнее поле становится равным критическому,

$$G_s(H_c)-G_s(0)=\frac{H_c^2}{8\pi}.$$

Для нормального металла мы можем пренебречь также магнитной восприимчивостью, так что разность между энергией в поле, равном H_c, и в нулевом поле в нормальном состоянии равна

$$G_n(H_c)-G_n(0)=0.$$

Кроме того, в поле, равном H_c, равновесие для перехода из сверхпроводящей фазы в нормальную требует, чтобы

$$G_s(H_c)=G_n(H_c).$$

Таким образом, на единицу объема

$$G_n(0)-G_s(0)=\frac{H_c^2}{8\pi}.$$

Энтропия S дается производной $-\partial G/\partial T$, так что

$$S_s(0)-S_n(0)=\frac{H_c}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right). \qquad (16.5.1)$$

Для удельной теплоемкости (на единицу объема) имеем соотношение $C=T(\partial S/\partial T)$, следовательно,

$$C_s-C_n=\frac{T}{4\pi}\left[H_c\frac{d^2H_c}{dT^2}+\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2\right]. \qquad (16.5.2)$$

При температуре $T=T_c$ критическое поле H_c равно нулю, так

что

$$C_s - C_n = \frac{T}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2,$$

что, разумеется, является конечной положительной величиной.

Таким образом, удельная теплоемкость в сверхпроводящем состоянии всегда больше, чем в нормальном состоянии. Однако скрытая теплота перехода задается соотношением $T(S_s - S_n)$ и при $T = T_c$, согласно формуле (16.5.1), равна нулю.

16.6. Измеренная удельная теплоемкость металла складывается из теплоемкости электронов проводимости и теплоемкости решетки C_g.

При низких температурах теплоемкость решетки C_g пропорциональна T^3 и предполагается, что ее величина не изменяется

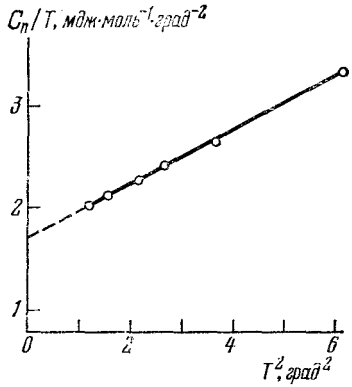


Рис. 16.6.1. Зависимость C_n/T от T^2 для нормального олова.

Тангенс угла наклона прямой равен 0,265 *мдж·моль*$^{-1}$·*град*$^{-4}$.

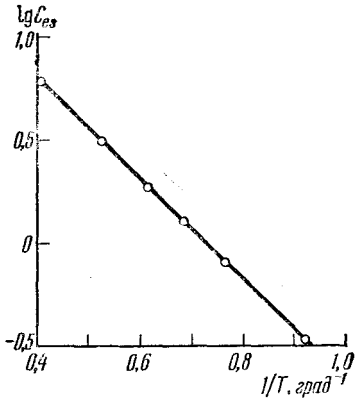


Рис. 16.6.2. Зависимость логарифма электронной теплоемкости C_{es} сверхпроводящего олова от $1/T$.

при переходе от нормального состояния к сверхпроводящему. Это предположение подтверждается тем фактом, что различие в параметрах решетки и других постоянных, соответствующих нормальному и сверхпроводящему состояниям, незначительно.

Для металла в нормальном состоянии теплоемкость электронов проводимости C_{en} пропорциональна T. Таким образом,

$$\frac{C_n}{T} = a + bT^2,$$

где aT есть электронная теплоемкость C_{en} металла в нормальном состоянии, а $bT^3 = C_g$.

Как видно из рис. 16.6.1, по графику зависимости C_n/T от T^2 весьма просто определить значение C_g (или сначала значение b). Находим, что $b = 0{,}265$ *мдж·моль*$^{-1}$·*град*$^{-4}$.

Таблица 16.6.2

T, °K	$1/T$, °K^{-1}	C_g, *мдж·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$	C_{es}, *мдж·моль*$^{-1}$·*град*$^{-1}$
2,48	0,403	4,04	6,35
1,91	0,524	1,85	3,16
1,62	0,617	1,13	1,90
1,46	0,685	0,82	1,28
1,24	0,806	0,51	0,63
1,08	0,926	0,33	0,32

В табл. 16.6.2 даны значения C_g при температурах, указанных в первом столбце, а также значения C_{es}, полученные вычитанием C_g из C_s.

Из рис. 16.6.2 следует, что зависимость $\lg C_{es}$ от $1/T$ — прямая линия с отрицательным угловым коэффициентом. Это наводит на мысль о существовании активационной энергии, связанной со сверхпроводящими электронами. Наличие энергетической щели в плотности состояний для сверхпроводника является одной из отличительных особенностей теории Бардина — Купера — Шриффера (теории БКШ). Если бы ширина энергетической щели не зависела от температуры, можно было бы ожидать, что ее величина задается произведением величины $2k$ (k — постоянная Больцмана) на отрицательный угловой коэффициент прямой, выражающей зависимость логарифма C_{es} от $1/T$. Таким образом, получилось бы, что для сверхпроводящего олова энергетическая щель равна $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ *эв*.

В действительности же ширина энергетической щели зависит от температуры и при критической температуре становится равной нулю, но в интервале от 0 °K до $^1/_2 T_c$ ее величина изменяется не очень сильно.

16.7. При $h \ll 1$ полином может быть записан в виде

$$h = 1 - 1{,}08\,(1-2x) - 0{,}06\,(1-4x) + 0{,}35\,(1-6x) - 0{,}21\,(1-8x) = \\ = 1{,}98x,$$

где $x = 1 - t$. Таким образом, критическая температура может быть найдена из соотношения $T_c = 1{,}98T/1{,}97$, где T — температура, при которой $h = 0{,}01$. Для трех образцов имеем:

M	113,6	118,7	123,8
T_c, °K	3,806	3,731	3,659

Предположим, что T_c пропорциональна некоторой степени M. В этом случае зависимость $\lg T_c$ от $\lg M$ будет линейной. Рис. 16.7.1 показывает, что графики такой зависимости будут действительно линейными как для олова, так и для ртути и что

их угловые коэффициенты соответственно равны $-0{,}46$ и $-0{,}50$. Иначе говоря, соотношение $T_c \sim M^{-0{,}5}$ приближенно выполняется для обоих случаев.

Сверхпроводимость, конечно, является явлением, связанным с электронами; не следует поэтому ожидать, что она зависит от массы изотопов, поскольку последняя оказывает влияние скорее на фононы, чем на электроны. В действительности температура

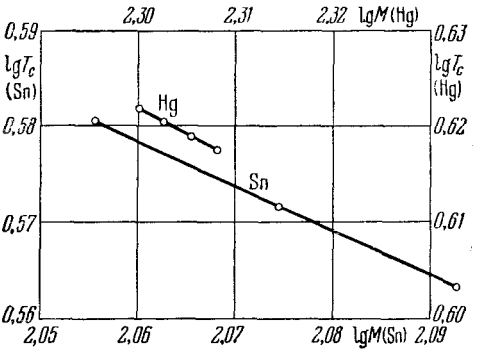


Рис. 16.7.1. Логарифмическая зависимость T_c от M для олова и ртути.

Дебая Θ изменяется также по закону $M^{-0{,}5}$, так что для изотопов данного элемента отношение T_c/Θ постоянно. Это наводит на мысль, что сверхпроводимость может быть следствием взаимодействия между электронами и решеткой. Это именно такое взаимодействие, которое связывает электроны в куперовские пары и лежит в основе теории БКШ.

16.8. Вольт-амперную характеристику можно понять, обращаясь к диаграммам энергии, представленным на рис. 16.8.2, *а*, *б*. Возможно, что легче сначала разобраться в ситуации, когда сверхпроводник находится в контакте с нормальным металлом; контакт осуществляется через непроводящий слой, как это показано на рис. 16.8.2, *б*. При абсолютном нуле туннельный ток будет отсутствовать до тех пор, пока напряжение не достигнет примерно величины $^1/_2E_g$. Тогда заполненные состояния на одной стороне контакта будут находиться против незаполненных состояний на другой его стороне и ток с возрастанием напряжения будет быстро расти. При температурах, отличных от 0 °К, некоторые возбужденные электроны оказались бы выше энергетической щели и при разности потенциалов, меньшей чем $^1/_2E_g$, наблюдался бы туннельный ток, что и показано на диаграмме. Однако экстраполированное значение напряжения V_3 равно $^1/_2E_g$.

Как видно из рис. 16.8.2, *а*, случай, когда контактный слой находится между двумя различными сверхпроводниками, несколько отличается от предыдущего. Некоторые электроны возбуждаются, проходя энергетическую щель с одной стороны контактного слоя, и поэтому ток будет медленно возрастать с ростом напряжения,

при этом максимум тока будет достигнут при напряжении $E_{g1} - E_{g2}$, поскольку частично заполненные состояния будут находиться друг против друга. При дальнейшем увеличении напряжения ток будет уменьшаться до тех пор, пока напряжение не станет равным $^1/_2 (E_{g1} + E_{g2})$, когда заполненные состояния с одной стороны контактного слоя будут появляться против незаполненных состояний с другой его стороны. С этого момента ток быстро растет с напряжением.

Мы видим, что можно определить величину напряжений V_1 и V_2 и соответственно значения $^1/_2 (E_{g1} - E_{g2})$ и $^1/_2 (E_{g1} + E_{g2})$.

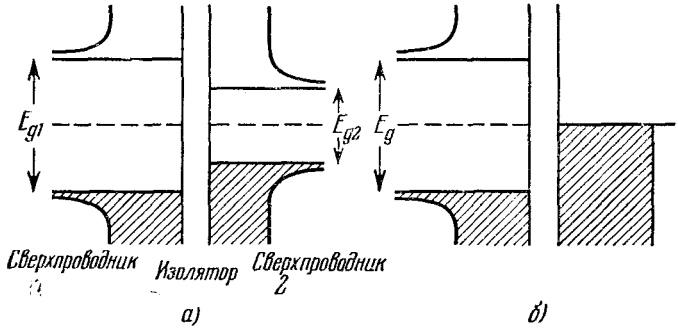


Рис. 16.8.2. Энергетические диаграммы для туннельных контактов.

а) Между двумя различными сверхпроводниками; *б*) между сверхпроводником и нормальным металлом. По вертикали отложены значения энергии, по горизонтали — плотности состояний. Заштрихованные площади представляют собой заполненные состояния.

Таким образом, для сверхпроводников свинца и алюминия при 0 °К значения ширины энергетической щели соответственно равны $27 \cdot 10^{-4}$ и $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ *эв*.

Согласно теории БКШ при 0 °К ширина энергетической щели равна $3{,}52\, kT_c$. Принимая во внимание, что величины энергетических щелей при 0,5 и 0 °К отличаются незначительно, мы получаем, что T_c свинца и алюминия соответственно лежат около 8,9 и 1,1 °К. Один из сверхпроводников (алюминий) при 1,1 °К переходит в нормальное состояние, так что при этой температуре будут исчезать максимумы и минимумы, показанные на рис. 16.8.1, *а*.

16.9. Наблюдаемые свойства можно объяснить, если предположить, что кольцо может содержать целое (или нулевое) число квантов магнитного потока, каждый из которых равен $\varphi_0 = hc/2e \approx \approx 2 \cdot 10^{-7}$ *гс·см*^{2}. Поскольку внешнее поле возрастает от нуля, то циркулирующий ток будет течь таким образом, чтобы препятствовать вхождению тока в кольцо. Однако такой квант фактически будет находиться внутри кольца, если поле станет равным половине того поля, которое было бы в кольце, если бы оно содержало один квант потока.

Циркулирующий ток будет течь в противоположном направлении. Мы видим, что циркулирующий ток будет равен нулю

только в том случае, когда внешнее поле равно полю, которое соответствует целому числу квантов в кольце. Если внешнее поле равно нулю, ток будет поровну распределяться между двумя полуокружностями кольца, причем через один контакт будет проходить критический джозефсоновский ток. Если, однако, имеется циркулирующий ток, тогда ток в одной половине кольца возрастает по отношению к току в другой половине. Это означает, что величина критического тока возрастает в случае, когда направления критического и циркулирующего токов совпадают, и уменьшается в случае, когда их направления являются противоположными.

Предположим, что площадь кольца равна S, тогда поле, соответствующее одному кванту магнитного потока в кольце, равно $(2\cdot10^{-7})/S$ *э*. Таким образом, мы вправе ожидать, что поскольку магнитное поле изменяется с периодом $(2\cdot10^{-7})/S$ *э*, то критический ток, протекающий через двойной контакт, будет модулированным.

Следует отметить, что так как квант магнитного потока очень мал, то можно обнаружить очень небольшие изменения магнитного поля. Для того чтобы использовать двойной контакт для измерения малых изменений напряжения, воспользуемся источником э. д. с. с сопротивлением и направим суммарный ток через катушку, включенную последовательно с сопротивлением. Магнитное поле, создаваемое катушкой, прикладывается к двойному контакту, и в двух сверхпроводниках при использовании быстро меняющегося колеблющегося тока наблюдается с помощью зондов напряжений модуляция критического тока. При использовании этого метода оказывается возможным определять изменения величины I_c порядка 1%.

Предположим, что к сопротивлению R приложено напряжение и что индукция L настолько плотно соединена с двойным контактом, что паразитной индуктивностью можно пренебречь. Изменение тока, которое создается в кольце в добавление к магнитному потоку квантов, приближенно равно φ_0/L, изменение напряжения равно $R\varphi_0/L$. Мы видим, что указанным способом можно обнаружить изменение напряжения порядка $10^{-2}R\varphi_0/L$. Однако отношение L/R дает период первичного тока, который не превышает 1 *сек*. Отсюда находим, что минимальная определяемая величина э. д. с. составляет около $2\cdot10^{-17}$ *в*.

Кларк [95] сумел столь остроумным способом изготовить двойной контакт, что достиг точности в измерении напряжения порядка 10^{-14} *в* при постоянной времени, равной 1 *сек*. Он указал на то, что практически достигнутая им точность может быть улучшена лишь незначительно.

16.10. Сначала можно найти распределение поля внутри тонкой сверхпроводящей пластины, помещенной в магнитное поле H_e. Положим, что толщина пластины равна $2a$. Тогда распределение поля должно подчиняться уравнению $d^2H/dx^2 = H/\lambda^2$, где λ —

глубина проникновения, x — расстояние от центра пластины. Кроме того, при $x=\pm a$ должно быть $H=H_e$.

Решение уравнения Лондонов имеет вид

$$H=A\exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)+B\exp\frac{x}{\lambda}.$$

Подставляя граничные условия, находим

$$H=H_e\frac{\operatorname{ch}(x/\lambda)}{\operatorname{ch}(a/\lambda)}. \qquad (16.10.1)$$

Далее нужно определить критическое поле тонкой пластины, выразив его через полутолщину a и критическое поле H_c для массивного образца. Для объемного образца, в котором мы предполагали полное вытеснение потока, энергия (на единицу объема), связанная с намагниченностью сверхпроводника, составляет $H_e^2/8\pi$. При $H_e=H_c$ эта энергия равна разности между свободными энергиями нормального и сверхпроводящего состояний в нулевом поле. Однако если имеется такое проникновение потока, что значение внутреннего поля в любой точке равно H, то энергия (на единицу объема), связанная с вытеснением потока, уменьшается в этой точке до $H_e(H_e-H)/8\pi$.

Таким образом, среднее значение энергии, связанной с вытеснением потока, равно

$$\int_0^a \frac{H_e(H_e-H)}{8\pi a}\,dx.$$

Обозначив толщину критического поля тонкой пластины через H_f, можем записать

$$\frac{1}{8\pi a}\int_0^a H_f(H_f-H)\,dx=\frac{H_c^2}{8\pi}.$$

Используя выражение (16.10.1) для распределения поля, получаем

$$\frac{H_f^2}{a}\int_0^a\left(1-\frac{\operatorname{ch}(x/\lambda)}{\operatorname{ch}(a/\lambda)}\right)dx=H_c^2,$$

$$H_f=\frac{H_c}{[1-(\lambda/a)\operatorname{th}(a/\lambda)]^{1/2}}. \qquad (16.10.2)$$

Если $a\gg\lambda$, то $\operatorname{th}(a/\lambda)\to 1$, и мы имеем

$$H_f\approx H_c\left(1+\frac{\lambda}{2a}\right). \qquad (16.10.3)$$

Аналогичным путем для случая, когда $a\ll\lambda$, находим, что

$$H_f\approx\sqrt{3}\,\frac{\lambda}{a}H_c. \qquad (16.10.4)$$

По условию задачи величина критического поля H_c для массивного образца равна 500 *э*, тогда поле H_f равно 550 *э* для $a = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *см*. Формула (16.10.3) справедлива в том случае, когда $\lambda = 5 \cdot 10^{-6}$ *см*. Подставляя это значение в (16.10.4), а также полагая $a = 5 \cdot 10^{-7}$ *см*, получаем, что величина H_f должна быть равной $10\sqrt{3}\,H_c$, что составляет около 8700 *э*.

16.11. В соответствии с нелокальной теорией Пиппарда в чистом сверхпроводнике электроны следует рассматривать как когерентные на расстоянии, называемом «длиной когерентности», которая может значительно превышать глубину проникновения. Представление о длине когерентности необходимо, например, для объяснения резкости наблюдаемых переходов из сверхпроводящего состояния в нормальное.

Нелокальная теория Пиппарда необходима для объяснения того экспериментального факта, что при введении примесей в чистый сверхпроводящий элемент увеличивается глубина проникновения, поскольку в теории Лондонов глубина проникновения зависит только от плотности электронных состояний и эффективной массы. Следует отметить, что в случае образования слаболегированного сплава последние две величины не должны значительно изменяться.

Согласно нелокальной теории Пиппарда плотность тока $\boldsymbol{j}$ и векторный потенциал $\boldsymbol{A}$ связаны следующим соотношением:

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) = -\frac{3ne^2}{4\pi\xi_0 mc}\int \frac{\boldsymbol{r}(\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{A})\exp(-r/\xi)}{r^4}\,d\boldsymbol{r},$$

которое аналогично уравнению, описывающему аномальный спин-эффект в обычных металлах. Здесь ξ — область когерентности, которая зависит от l — длины среднего свободного пробега электронов в нормальном состоянии и при $l \to \infty$ имеет величину $\xi = \xi_0$. Приведенное соотношение дает следующее значение глубины проникновения λ, определяемое для бесконечно тонкого образца:

$$\lambda = \int_0^\infty \frac{H(x)}{H_e}\,dx;$$

здесь H_e — внешнее поле, H_x — поле на глубине x.

Для двух предельных случаев имеем (здесь λ_L — глубина лондоновского проникновения)

$$\lambda = \lambda_L\sqrt{\frac{\xi_0}{\xi}} \qquad \text{для} \quad \xi \ll \lambda, \tag{16.11.1}$$

$$\lambda = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi}\xi_0\lambda_L^2\right)^{1/3} \qquad \text{для} \quad \xi \gg \lambda. \tag{16.11.2}$$

Следует отметить, что соотношение (16.11.2), которое должно выполняться для большинства чистых сверхпроводников, правильно указывает на то, что глубина проникновения должна

быть значительно больше величины λ_L, даваемой лондоновской теорией.

Чтобы использовать соотношения (16.11.1) и (16.11.2) для решения задачи, мы должны быть в состоянии определить значение предельной длины когерентности ξ_0 и охарактеризовать изменение ξ в зависимости от l. Когда средний свободный пробег очень велик, длину когерентности можно оценить, пользуясь соотношением неопределенности. Величина ξ определяет неопределенность нахождения сверхпроводящих электронов, связанную с величиной импульса p в интервале Δp соотношением $\xi \sim \hbar/\Delta p$. Кроме того, $\Delta p \sim kT_c/v_F$ (где T_c — критическая температура и v_F — скорость Ферми), поскольку логично считать, что сверхпроводящие электроны лежат в области энергий порядка kT_c, вблизи поверхности Ферми. Отсюда

$$\xi_0 = \hbar v_F/kT_c.$$

Теория БКШ дает более точное соотношение

$$\xi_0 = 0{,}18\,\frac{\hbar v_F}{kT_c}. \qquad (16.11.3)$$

Когда средняя длина свободного пробега электрона мала, следует ожидать, что она приближенно равна размерам области когерентности. Это условие будет удовлетворяться (если при этом еще $\xi \to \xi_0$ при $l \to \infty$), когда

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{\alpha l}, \qquad (16.11.4)$$

где α — постоянная, близкая к единице.

Рассчитаем сначала глубину лондоновского проникновения λ_L. Как и в (16.2.3), она равна

$$\lambda_L = \left(\frac{m^* c^2}{4\pi n e^2}\right)^{1/2}, \qquad (16.11.5)$$

где n — концентрация электронов ($n = N_0 D/M$, D — плотность). Используя величины, данные в условии задачи, находим, что $n = 3{,}70 \cdot 10^{22}$ *см*$^{-3}$ и $\lambda_L = 3{,}81 \cdot 10^{-6}$ *см*. Средняя длина свободного пробега l может быть найдена из значения электропроводности σ:

$$l = \frac{\sigma m^* v_F}{n e^2}. \qquad (16.11.6)$$

Скорость Ферми задается соотношением

$$v_F = \frac{\hbar}{m^*}\,(3\pi^2 n)^{1/3}. \qquad (16.11.7)$$

Для олова (и его малолегированных сплавов) $v_F = 6{,}26 \cdot 10^7$ *см* · *сек*$^{-1}$. Согласно наблюдениям для относительно чистого олова l порядка 10^{-2} *см*, и ясно, что область когерентности будет иметь значение ξ_0. Подставляя в (16.11.3) значения величин, находим

$$\xi_0 = 2{,}32 \cdot 10^{-5}\ см.$$

Очевидно, что ξ_0 — величина, на порядок большая λ_L, и можно ожидать, что она существенно больше фактической глубины проникновения λ. Таким образом, для случая чистого олова использование соотношения (16.11.2) дает

$$\lambda = 4{,}53 \cdot 10^{-6}\ см.$$

Возвращаясь к сплаву индий — олово, из выражения (16.11.6) находим, что средняя длина свободного пробега l равна $2{,}85 \cdot 10^{-6}$ *см*. Поскольку величина l много меньше ξ_0, то ясно, что ξ приблизительно равна l, хотя до тех пор, пока неизвестно подходящее значение α, мы не можем использовать формулу (16.11.4).

Если положить параметр α равным единице, то $\xi = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ *см*. Выбирая это значение как наилучшую оценку ξ, которая может быть получена из имеющихся данных, находим $\xi_0/\xi = 9{,}3$ и $\sqrt{\xi_0/\xi} \approx 3{,}0$. Оказывается, что для сплава ξ существенно меньше, чем λ, так что из формулы (16.11.1) получаем значение

$$\lambda \approx 1{,}1 \cdot 10^{-5}\ см.$$

Формула (16.11.1) действительно дает более точное описание поведения реальных сверхпроводников, если λ_L в правой части формулы заменить истинной глубиной проникновения в чистом материале, поскольку длина свободного пробега станет при этом меньше. Если, например, учесть, что для чистого олова $\lambda \approx 4{,}5 \cdot 10^{-6}$ *см*, то для сплава получим $\lambda \approx 1{,}4 \cdot 10^{-5}$ *см*.

16.12. Если пренебречь эффектом размагничивания и рассматривать объемные энергии в сверхпроводящей и обычной фазах, то можно ожидать, что в поле H_c сверхпроводящая фаза становится нестабильной, что имеет место в том случае, когда энергия, связанная с вытесненным потоком, достигает значения $H_c^2/8\pi$ на единицу объема. Мы должны, однако, рассмотреть также энергию на внешней поверхности между сверхпроводящей и нормальной фазами.

Предположим, что поверхностная энергия равна нулю или отрицательна. В этом случае возможно достичь наинизшей энергии, допуская переход сверхпроводника в смешанное состояние, содержащее тонкие сверхпроводящие области (толщиной порядка глубины проникновения или меньше), из которых полностью вытеснен магнитный поток и которые разделены нормальными областями. Если сверхпроводящая фаза является стабильной для всего материала, поверхностная энергия должна быть положительной.

Мы можем извлечь некоторую информацию относительно поверхностной энергии из рассмотрения схематических графиков магнитного поля и параметра порядка $\varkappa$ Ландау—Гинзбурга, показанных на рис. 16.12.1. При построении этой диаграммы предполагалось, что длина когерентности больше, чем глубина проникновения λ, хотя такая ситуация наблюдается далеко не всегда.

Если магнитное поле равно нулю, то энергия сверхпроводящей фазы на границе будет увеличиваться до значения $[G_n(0) - G_s(0)]\xi$ (на единицу поверхности), т. е. до $\xi H_c^2/8\pi$ (на единицу поверхности). Во внешнем поле H_e энергия массивного сверхпроводника возрастает до $H_e^2/8\pi$ (на единицу объема), но на расстоянии от границы, большем чем λ, вытеснение потока не очевидно. Следовательно, энергия сверхпроводящей фазы в магнитном поле H_e возрастает вследствие граничных эффектов на величину $(\xi H_c^2 - \lambda H_e^2)/8\pi$ (на единицу поверхности). Мы можем рассматривать эту величину как энергию поверхности между сверхпроводящей и нормальной фазами. Условие того, что поверхностная энергия будет положительной, когда H_e достигает значения H_c, есть $\xi > \lambda$, хотя это условие нужно считать неким приближением, поскольку мы использовали сверхупрощенную модель.

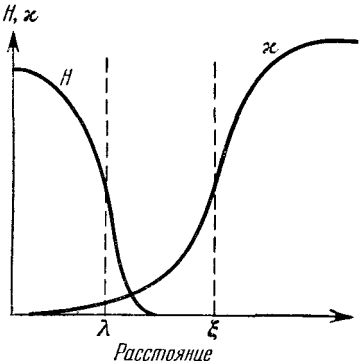


Рис. 16.12.1. Схематическое изображение зависимости магнитного поля H и параметра порядка $\varkappa$ от положения вблизи границы сверхпроводника.

Мы видим, что условие $\lambda/\xi < 1$ приближенно эквивалентно условию $\varkappa < 1/\sqrt{2}$. Тесная связь между λ/ξ и $\varkappa$, таким образом, не выглядит нелогичной. Если в критическом поле H_c поверхностная энергия сверхпроводника отрицательна, то сверхпроводник, как уже указывалось, имеет структуру смешанного состояния. Очевидно, что полная энергия будет меньше, чем $H_c^2/8\pi$, и даже в том случае, когда внешнее поле превышает H_c, будут существовать сверхпроводящие области.

Для данного случая сверхпроводимость 2-го рода наблюдается впервые при $\lambda = 10^{-5}$ *см*. При этом значении глубины проникновения поверхностная энергия становится отрицательной при критическом поле $H_c = 165$ *э*. Таким образом,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}e^* \cdot 165 \cdot 10^{-10}}{1{,}054 \cdot 10^{-27}},$$

где e^* выражено в системе СГСМ. Следовательно, $e^* = 3{,}2 \cdot 10^{-2}$ ед. СГСМ.

Когда Ландау и Гинзбург впервые сформулировали свою теорию, они констатировали, что нет причин предполагать e^* отличающимся от заряда электрона, т. е. от значения $1{,}6 \cdot 10^{-20}$. Однако из этого примера видно, что e^* приблизительно в два раза больше заряда электрона. Это согласуется с тем фактом, что, согласно теории БКШ, сверхпроводящие электроны существуют в виде связанных пар.

Если глубина проникновения удваивается, $\varkappa$ возрастает от $1/\sqrt{2}$ до $2\sqrt{2}$. Согласно теории Ландау — Гинзбурга сверхпроводник будет находиться в смешанном состоянии вплоть до значения поля H_{c2}, задаваемого соотношением

$$\frac{H_{c2}}{H_c} = \sqrt{2}\,\varkappa.$$

Таким образом, массивный образец полностью приобретает нормальную проводимость в поле 660 *э*. Однако если магнитное поле имеет компоненту, перпендикулярную к поверхности, то тонкий слой сверхпроводящей фазы существует вплоть до значения поля H_{c3}, максимальная величина которого (для поля, перпендикулярного к поверхности) равна $1{,}69H_{c2}$ [96]. Таким образом, можно ожидать, что сверхпроводимость исчезнет при значении поля, равном 1120 *э*.

16.13. Чтобы решить эту задачу, следует расширить представления, использовавшиеся при решении задачи 16.12. Для смешанного состояния Гудман [97] использовал простую модель цепочки сверхпроводящих и нормальных слоев. Предположим, что сверхпроводящие слои имеют толщину $2a$, а нормальные слои — толщину $2b$. Для случая тонкого сверхпроводящего слоя распределение поля и энергия обсуждались при решении задачи 16.10. Мы видим, что в поле H энергия, связанная с вытеснением потока, на единицу площади равна

$$\frac{aH^2}{4\pi}\left(1 - \frac{\lambda}{a}\,\mathrm{th}\,\frac{a}{\lambda}\right).$$

Если во внимание принимается также область когерентности, то на единицу площади немагнитная энергия слоя в поле H равна

$$(2b + 2\xi)\,G_n(0) + (2a - 2\xi)\,G_s(0),$$

где $G_n(0)$ и $G_s(0)$ — соответственно свободные энергии на единицу объема в нормальном и сверхпроводящем состоянии в нулевом поле. Записывая $G_s(0) = G_n(0) - \frac{H_c^2}{8\pi}$, где H_c — термодинамическое критическое поле, мы получаем для полной свободной энергии на единицу объема

$$G(H) = G_n(0) + \frac{aH^2\,[1 - (\lambda/a)\,\mathrm{th}\,(a/\lambda)]}{8\pi\,(a+b)} - \frac{(a-\xi)\,H_c^2}{8\pi\,(a+b)}.$$

Вводя сокращенные обозначения $H/H_c = h$, $a/(a+b) = x$, $a/\lambda = y$, $\xi/\lambda = z$, мы можем упростить это соотношение следующим образом:

$$G(H) = G_n(0) + \frac{xH_c^2}{8\pi}\left[h^2\left(1 - \frac{\mathrm{th}\,y}{y}\right) - 1 + \frac{z}{y}\right]. \qquad (16.13.1)$$

Для случая, когда свободная энергия смешанного состояния достигает максимума, $dG/dy=0$; отсюда вытекает соотношение для толщины сверхпроводящих слоев

$$\frac{z}{h^2}=\operatorname{th} y-y\operatorname{sch}^2 y. \qquad (16.13.2)$$

Для сверхпроводящих слоев среднее поле равно $(H\lambda/a)\operatorname{th}(a/\lambda)$. Общее поле равно $H[1-x+(x\lambda/a)\operatorname{th}(a/\lambda)]$. В этом случае намагниченность дается соотношением

$$4\pi M=xH\left(\frac{\operatorname{th} y}{y}-1\right). \qquad (16.13.3)$$

Если энергия имеет значение, меньшее $G_n(0)$, то ее минимальное значение соответствует случаю $x=1$. Таким образом, выражение для намагниченности имеет вид

$$M=-\frac{H}{4\pi}\left(1-\frac{\operatorname{th} y}{y}\right), \quad \text{причем} \quad \operatorname{th} y-y\operatorname{sch}^2 y=\frac{\xi H_c^2}{\lambda H^2}.$$

Разумеется, эти соотношения, описывающие смешанное состояние, выполняются только для случая $H_{c1}\leqslant H<H_{c2}$. Ниже поля H_{c1} эффект Мейсснера является полным и $M=-H/4\pi$. Выше H_{c2} образец целиком переходит в нормальное состояние (за исключением случая поверхностной сверхпроводимости) и $M=0$.

Значение H_{c1} находится подстановкой $G(H)$ для смешанного состояния в уравнение

$$G_s(H)=G_s(0)+\frac{H^2}{8\pi}$$

для образца в сверхпроводящем состоянии. Когда $x=1$, получаем

$$\left(\frac{H_{c1}}{H_c}\right)^2=\frac{z}{\operatorname{th} y}.$$

Для случая смешанного состояния вблизи H_{c1} можно ожидать, что $y\gg 1$, так что наименьшее значение критического поля задается выражением

$$H_{c1}=\left(\frac{\xi}{\lambda}\right)^{1/2}H_c. \qquad (16.13.4)$$

Неудивительно, что это согласуется с рассмотрением, использованным при решении задачи 16.12, так как в случае, когда сверхпроводящие слои толстые, характер изменения поля вблизи их границы несуществен.

Для того чтобы найти H_{c2}, примем значение $G(H)$, выражаемое соотношением (16.13.1), равным $G_n(0)$, тогда

$$1-\frac{z}{y}=h^2\left(1-\frac{\operatorname{th} y}{y}\right). \qquad (16.13.5)$$

Комбинируя (16.13.2) и (16.13.5), находим, что при H_{c2}

$$y = \mathrm{Arth}\,(1/h).$$

Отсюда уравнение, определяющее H_{c2}, имеет вид

$$\frac{\xi}{\lambda} = \frac{H_{c2}}{H_c} + \left[1 - \left(\frac{H_{c2}}{H_c}\right)^2\right] \mathrm{Arth}\,\frac{H_c}{H_{c2}}. \qquad (16.13.6)$$

Зависимость намагниченности от приложенного поля приведена на рис. 16.13.1. Она удивительно похожа на кривые, полученные экспериментально для хорошо отожженных сверхпроводников 2-го рода, за исключением того, что не наблюдается никакого скачка намагниченности, который в действительности имеет место при H_{c2}.

Для специального сплава $H_{c1} = 300$ *э* и $H_{c2} = 5400$ *э*. Очевидно, что $\xi/\lambda \ll 1$ и уравнение (16.13.6) принимает вид

$$H_{c2} = \frac{2\lambda}{3\xi} H_c.$$

Далее

$H_c^3 = {}^3/_2 H_{c1}^2 H_{c2}$ и $H_c = 900$ *э*.

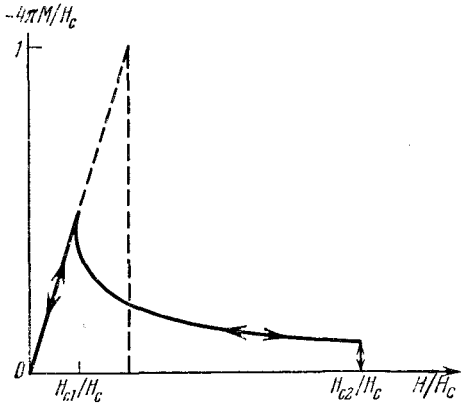


Рис. 16.13.1. График изменения намагниченности в зависимости от приложенного поля для сверхпроводника 2-го рода.

16.14. Хотя слоистая модель для сверхпроводников 2-го рода, использованная в задаче 16.13, приводит к кривой намагниченности весьма совершенной формы, можно показать, что наименьшее значение энергии достигается в том случае, когда области нормальной фазы являются более или менее цилиндрическими с осями, ориентированными в направлении магнитного поля.

Через каждую область проходит квант потока (его называют вихрем потока, поскольку он окружает сверхпроводящее кольцо). Квант потока φ_0 равен величине $hc/2e$, которая равна $2{,}07 \cdot 10^{-7}$ *гс · см*^{2}. Далее, поскольку $B = H + 4\pi M$, то для сплава, данного в условии задачи, $4\pi M$ равно 200 *гс* в случае, когда $H = 500$ *э*. Отсюда $B = 300$ *гс* и плотность нитей потока $B/\varphi_0 = 1{,}45 \cdot 10^9$ *см*$^{-2}$.

Согласно теории Матрикона наиболее устойчивая конфигурация нитей является треугольной и, конечно, следует ожидать, что она будет периодической. Элементарная ячейка решетки нитей является правильным шестиугольником с площадью $\sqrt{3}\,a^2/2$, где a — расстояние между центрами вихрей. Плотность нитей равна $2/\sqrt{3}\,a^2$ и требуемое значение периода a равно $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ *см*.

16.15. Для сверхпроводника 1-го рода значение критического поля достигается в том случае, когда разность свободных

энергий G_s и G_n, соответствующих сверхпроводящему и нормальному состояниям, равна $-H_c^2/8\pi$ на единицу объема. Для сверхпроводника 2-го рода энергия, связанная с вытеснением потока в поле H, много меньше, чем величина $H^2/8\pi$, так что для данной разности энергий $(G_s - G_n)$ критическое поле H_{c2} может быть намного больше, чем термодинамическое критическое поле H_c.

Предположим, что имеет место предельный случай, когда вытеснение потока равно нулю, так что верхнее критическое поле достигает своего наибольшего значения. В этом случае, как было впервые указано Клогтоном [98], должна быть учтена отрицательная энергия, связанная с парамагнетизмом электронов в нормальном состоянии.

При абсолютном нуле восприимчивость электронов в любой сверхпроводящей области равна нулю, но в нормальном состоянии энергия на единицу объема в поле H равна $-{}^1/_2\chi_p H^2$ из-за наличия парамагнитной восприимчивости Паули χ_p. Далее, в отсутствие вытеснения потока из сверхпроводника условие того, что материал полностью переходит в нормальное состояние, имеет вид

$$G_s - G_n = -{}^1/_2\chi_p H_{c2}^2. \qquad (16.15.1)$$

Если g-фактор положить равным 2, то $\chi_p = 2n(0)\mu_B^2$, где $n(0)$ — плотность состояний при 0 °К и μ_B — магнетон Бора. Из теории БКШ имеем

$$G_n - G_s = {}^1/_2 n(0)\mathscr{E}_g^2(0), \qquad (16.15.2)$$

где $\mathscr{E}_g(0)$ — ширина энергетической щели при 0 °К. Кроме того,

$$2\mathscr{E}_g(0) = 3{,}5kT_c. \qquad (16.15.3)$$

Таким образом, комбинируя (16.15.1), (16.15.2) и (16.15.3), получаем в качестве верхнего предела

$$H_{c2} = \frac{3{,}5kT_c}{2\sqrt{2}\,\mu_B}.$$

Подставляя значения k и μ_B, получаем

$$H_{c2} = 1{,}84 \cdot 10^4 T_c \text{ э},$$

где T_c — критическая температура, измеренная в °К.

Если затем предположить, что T_c не превышает 20 °К, то получаем, что предельное значение верхнего критического поля приблизительно равно 370 *кэ*.

16.16. Сначала дадим качественное описание ожидаемого явления. Сверхпроводник стремится вести себя, как диамагнетик, и ток будет циркулировать по стенке трубки таким образом, чтобы создавалось магнитное поле, противоположное приложенному полю. Сначала этот ток будет течь только во внешних слоях, но он не должен превышать критическое значение плотности для

соответствующего поля. Таким образом, поскольку возрастает внешнее поле, магнитный поток входит в стенки, и токонесущие области будут расширяться до тех пор, пока они не распространятся до внутренних слоев. В конечном счете вся стенка будет содержать критические токи, и дальнейшее увеличение внешнего поля будет вызывать проникновение поля внутрь трубки. В соответствии с этим внутреннее поле будет увеличиваться с увеличением внешнего поля.

Если затем внешнее поле уменьшается, токи будут течь в противоположном направлении, чтобы противодействовать всякому изменению внутреннего потока. Когда внешнее поле уменьшается до определенной величины, по всей стенке будет течь ток противоположного направления, и дальнейшее уменьшение внешнего поля будет приводить к некоторому уменьшению внутреннего поля. Однако внутри трубки всегда остается некое поле, даже в том случае, когда внешнее поле уменьшается до нуля.

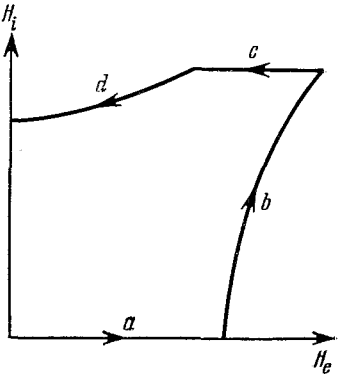


Рис. 16.16.1. Изменение внутреннего поля трубки из сверхпроводника 2-го рода в зависимости от внешнего поля.

Существуют четыре различные области изменения полей (рис. 16.16.1):

a) H_e увеличивается, H_i остается нулевым;

b) H_e увеличивается, H_i увеличивается, $H_e > H_i$;

c) H_e уменьшается, H_i постоянно;

d) H_e уменьшается, H_i уменьшается, $H_e < H_i$.

Для областей *b* и *d*, для которых вся трубка переносит ток в каком-то одном направлении, мы можем записать изменение поля ΔH (в эрстедах), когда радиус r изменяется на Δr:

$$\Delta H = \pm \frac{4}{10} \pi j_c \Delta r$$

(ток j_c измерен в амперах, r — в сантиметрах). Подставляя $j_c = \alpha/(\beta + H)$, получим

$$\frac{10(\beta + H)\Delta H}{4\pi\alpha} = \pm \Delta r.$$

Интегрируя по всей толщине стенки, имеем

$$\frac{10}{4\pi\alpha} \int_{H_i}^{H_e} (\beta + H)\, dH = \pm \int dr = \pm w.$$

Отсюда уравнение, описывающее изменение H_i в зависимости от H_e в областях *b* и *d*, имеет вид

$$\beta (H_e - H_i) + \frac{1}{2} (H_e^2 - H_i^2) = \pm \frac{4}{10} \pi\alpha w. \qquad (16.16.1)$$

Из уравнения (16.16.1) можно определить границы между отдельными областями. Таким образом, если положить $H_i = 0$, то для $H_e > H_i$

$$H_e^2 + 2\beta H_e - \frac{8}{10}\pi\alpha\omega = 0.$$

Это указывает на то, что граница области a задается соотношением (H_e в эрстедах)

$$H_e = -\beta + \sqrt{\beta^2 + \frac{8}{10}\pi\alpha\omega}. \qquad (16.16.2)$$

Поскольку $H_e > H_i$, то, используя положительное значение правой части уравнения (16.16.1) и подставляя в него $H_e = H_m$, находим значение H_i на границе области b. Предел области c соответствует тому же значению H_i, но с отрицательным знаком правой части уравнения (16.16.1), поскольку теперь $H_e < H_i$. Отрицательный знак опять используется для нахождения H_i, когда H_e обращается в нуль; для этого случая (H_i в эрстедах)

$$H_i = -\beta + \sqrt{\beta^2 + \frac{8}{10}\pi\alpha\omega}.$$

Когда внешнее поле обращается в нуль, внутреннее поле совпадает с внешним полем, которое сначала вызывает поток, проникающий внутрь трубки (при условии существования всех областей).

Максимальное значение поля, которое может быть полностью экранировано изнутри, задается соотношением (16.16.2). Подставляя данные в условии задачи значения α, β и ω, находим, что внешнее поле будет равным 106 *кэ*. Следует отметить, что выбранные параметры α и β реальны, но эффективное экранирование потока на практике может быть достигнуто только в том случае, когда внешнее поле изменяется очень медленно, так что все тепло, возникающее за счет изменения потока, может диссипироваться прежде, чем возникнет катастрофически большой скачок потока (иногда, однако, экранирование потока делает невозможным медленное изменение поля). Чтобы удержать в трубке поле, равное 106 *кэ*, необходимо пройти все четыре области, упомянутые выше.

Наименьшее значение необходимого внешнего поля соответствует нулевой ширине области d. Поле H_e, необходимое для этого случая, равно по величине полю, которое создает внутреннее поле H_i, равное 106 *кэ* в области b. Следовательно, имеем $6 \cdot 10^3 (H_e - 106 \cdot 10^3) + {}^1/_2 (H_e^2 - 106^2 \cdot 10^6) = 6{,}28 \cdot 10^9$, откуда следует, что величина внешнего поля равна 152 *кэ*.

16.17. Задача может быть решена, если использовать теорию вязкого течения потока, успешно примененную Андерсоном [99] и Кимом и др. [100]. Предполагается, что нити потока, предсказанные Абрикосовым, закрепляются на дефектах в виде пучков и

связаны с этими дефектами энергетическими барьерами, средняя высота которых F_0. Энергия, связанная с образованием нормальной области в объеме порядка d^3, занятом дефектами, приближенно равна $H_c^2 d^3/8\pi$, при этом $1/d^3$ — плотность дефектов, и можно ожидать, что F_0 — величина того же порядка. Можно положить $F_0 = pH_c^2 d^3/8\pi$, где p — относительная концентрация центров закрепления.

Когда в сверхпроводнике перпендикулярно к направлению H течет ток плотности j, на нити потока будет действовать сила Лоренца, равная jH на единицу объема. Далее сила, действующая на пучок нитей потока на дефектах, будет равна jHd^3. Действуя на расстоянии порядка d, она будет понижать высоту барьера на величину jHd^4 до значения $F_0 - jHd^4$. Мы ожидаем затем, что пучок нитей потока будет перескакивать с одного центра закрепления к другому с частотой $A \exp[-(F_0 - jHd^4)/kT]$, где A — частотный фактор. Таким образом, при температурах выше абсолютного нуля будет иметь место смещение потока. Для того чтобы можно было пренебречь вязким течением потока, экспериментально наблюдаемые плотности критического тока должны быть равны величине такого тока, при котором сила Лоренца значительно меньше величины F_0/d^4. Предположим, что для этого случая

$$\frac{F_0 - j_c H d^4}{kT} = C, \tag{16.17.1}$$

где величина C должна быть более или менее независимой от температуры. Мы видим далее, что при данной температуре $j_c \sim H^{-1}$. Мы можем отождествить α с силой Лоренца $j_c H$, так что уравнение (16.17.1) может быть записано в виде

$$\frac{F_0 - \alpha d^4}{kT} = \text{const}.$$

Таким образом, теория вязкого течения потока согласуется с двумя экспериментально наблюдаемыми фактами, упомянутыми в формулировке задачи.

Далее мы хотим найти выражение для скорости утечки потока в тонкостенную трубку. Предполагается, что все пучки нитей потока проходят путь d за время, равное $1/A \exp[-(F_0 - jHd^4)/kT]$. Таким образом, за это время поток с площадью $2\pi ad$ (a — радиус трубки) пересекает площадь πa^2 внутри трубки. Скорость возрастания внутреннего поля задается соотношением

$$\frac{dH_i}{dt} = \frac{2d}{a} H_e A \exp\left(-\frac{F_0 - jH_e d^4}{kT}\right), \tag{16.17.2}$$

где $H_e \approx H_i$. Далее

$$H_e - H_i = \frac{4}{10} \pi j w \text{ э},$$

если j выражено в амперах и w — в *см*. Отсюда

$$\frac{dj}{dt} = -\frac{10}{4\pi w}\frac{dH_i}{dt} = -\frac{10H_e d}{2\pi a w} A \exp\left(-\frac{F_0 - jH_e d^4}{kT}\right).$$

Если предположить, что при $t=0$ экспонента очень велика, то интегрирование предыдущего выражения дает следующий результат:

$$j = \text{const} - \frac{kT}{H_e d^4}\ln t,$$

так что

$$\frac{d}{dt}(H_e - H_i) = -\frac{4\pi w}{10}\frac{dj}{dt} = \frac{4\pi w kT}{10 H_e d^4}\left(\frac{1}{t}\right) \text{ э/сек}, \qquad (16.17.3)$$

т. е. мы получили требуемое соотношение.

Таблица некоторых физических постоянных и переводных коэффициентов

Число Авогадро	$N_A = 6{,}023 \cdot 10^{26}$ *кмоль*$^{-1}$
Магнетон Бора	β, $\mu_B = 9{,}273 \cdot 10^{-24}$ *дж · тл*$^{-1}$
Ядерный магнетон	β_n, $\mu_n = 5{,}051 \cdot 10^{-27}$ *дж · тл*$^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k = 1{,}381 \cdot 10^{-23}$ *дж · град*$^{-1}$
Молярная газовая постоянная	$R = 8{,}31$ *дж · моль*$^{-1}$ *· град*$^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ *дж · сек*
Постоянная Планка/2π	$\hbar = 1{,}054 \cdot 10^{-34}$ *дж · сек*
Заряд электрона	$e = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ *к*
Масса электрона	$m = 0{,}911 \cdot 10^{-27}$ *г*
Скорость света в вакууме	$c = 2{,}998 \cdot 10^{8}$ *м · сек*$^{-1}$
Магнитная проницаемость вакуума	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ *гн · м*$^{-1}$

1 *дж* $= 10^7$ *эрг*
1 *кал* $= 4{,}184$ *дж*
1 *в* $= 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ *дж*
1 *к* $= 2{,}998 \cdot 10^{9}$ ед. СГСЭ (заряд)
1 *тл* $= 10^4$ *гс* (магнитная индукция)
1 *а/м* $= 4\pi \cdot 10^{-3}$ *э* (напряженность магнитного поля)
1 *а/м* $= 10^{-3}$ ед. СГСМ (намагниченность)

Литература

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Gilman J. J.* (ed.), The Art and Science of Growing Crystals, Wiley, 1963 (русский перевод: Теория и практика выращивания кристаллов, «Металлургия», 1968).
2. *Brice J. C.*, The Growth of Crystals from the Melt, Interscience, 1966.
3. *Ch. Kittel*, Introduction to Solid State Physics, 3rd ed., Wiley, 1966 (русский перевод: *Киттель Ч.*, Введение в физику твердого тела, изд. 2, Физматгиз, 1963).
4. *Callen H. B.*, Thermodynamics, Wiley, 1960.
5. *Nye J. F.*, Physical Properties of Crystals, Oxford, Clarendon Press, 1964 (русский перевод: *Най Дж.*, Физические свойства кристаллов, «Мир», 1967).
6. *Born M.*, *Huang K.*, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, Clarendon Press, 1966 (русский перевод: *Борн М.*, *Хуан Кунь*, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958).
7. *Murnaghan F. D.*, Finite Deformation of Elastic Solids, Wiley, 1951.
8. *Sokolnikoff I. S.*, Tensor Analysis, Wiley, 1964.
9. *Launay J. de*, J. Chem. Phys. **24**, 1071 (1956).
10. *White G. K.*, Proc. Roy. Soc. **A286**, 204 (1965).
11. *Brockhouse B. N.*, *Dasanacharya B. A.*, Solid State Communications **1**, 205 (1963).
12. *MacDonald D. K.*, *White G. K.*, *Woods S. B.*, Proc. Roy. Soc. **A235**, 358 (1956).
13. *Eshelby J. D.*, Brit. J. Appl. Phys. **17**, 1131 (1966).
14. *Frank F. C.*, Acta Cryst. **4**, 497 (1951).
15. *Ashbee K. H. G.*. Acta Met. **15**, 1129 (1967).
16. *Wällner H.*, Z. Phys. **114**, 368 (1939).
17. *Purcell E. M.*, *Pound R. V.*, Phys. Rev. **81**, 279 (1951).
18. *Morrish A. H.*, The Physical Principles of Magnetism, Willey, 1965.
19. *Pake G. E.*, Paramagnetic Resonance, Benjamin, 1962 (русский перевод: *Пейк Дж.*, Парамагнитный резонанс, «Мир», 1965).
20. *Slichter C. P.*, Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row, 1963. (русский перевод: *Слихтер Ч.*, Основы теории магнитного резонанса, «Мир», 1967).
21. *Low W.*, Paramagnetic Resonance in Solids, Ac. Press, 1959 (русский перевод: *Лоу В.*, Парамагнитный резонанс в твердых телах, ИЛ,1961).
22. *Rhoderick E. H.*, Phil. Mag. **3**, 545 (1958).
23. *Berman R.*, *MacDonald D. C.*, Proc. Roy. Soc. **A209**, 368 (1951).
24. *Harrison W. A.*, Phys. Rev. **129**, 2512 (1963).
25. *Gamertsfelder C.*, J. Chem. Phys. **9**, 450 (1941).
26. *Harrison W. A.*, Phys. Rev. **118**, 1182 (1960).
27. *McKelvey J. P. C.*, Solid State and Semiconductor Physics, Harper and Row, 1966.
28. *Jonscher A. K.*, Principles of Semiconductor Device Operations, Bell and Sons, London, 1960.

29. *Smith C. S.*, in: Solid State Physics, Vol. 6 (Editors F. Seitz and D. Turnbull) Ac. Press.
30. *Bloembergen M.*, Nonlinear Optics, Benjamin Inc., New York, 1965 (русский перевод: *Бломберген М.*, Нелинейная оптика, «Мир», 1966).
31. *Koster G. F.*, in: Solid State Physics, Vol. 5 (Editors F. Seitz and D. Turnbull) Ac. Press.
32. *Brooks H.*, in: Advances in Electronics and Electron Physics, Vol. 7 (Editor L. Marton), Ac. Press, 1955.
33. *Kane E. O.*, in: Semiconductors and Semimetals, Vol. 1 (Editors R. K. Willardson and A. C. Beer), Ac. Press, 1967.
34. *Fan H. Y.*, in: Semiconductors and Semimetals, Vol. 3 (Editors R. K. Willardson and A. C. Beer), Ac. Press, 1967.
35. *Ziman J. M.*, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 1964 (русский перевод: *Займан Дж.*, Принципы теории твердого тела, «Мир», 1966).
36. *Stern F.*, in: Solid State Physics, Vol. 15 (Editors F. Seitz and D. Turnbull), Ac. Press.
37. *Phillips J. C.*, in: Solid State Physics, Vol. 18 (Editors F. Seitz and D. Turnbull), Ac. Press.
38. *Mariot L.*, Group Theory and Solid State Physics, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, 1962.
39. *Lynton E. A.*, Superconductivity, Methuen, 1962 (русский перевод: *Линтон Е.*, Парамагнитный резонанс в твердых телах, «Мир», 1971).
40. *Quinn D. J., Ittner W. B.*, J. Appl. Phys. **33**, 748 (1962).
41. *Serin B., Reynolds C. A., Lohman C.*, Phys. Rev. **86**, 162 (1952).
42. *Reynolds C. A., Serin B., Nesbitt L. B.*, Phys. Rev. **84**, 691 (1951).
43. *Hempstead C. F., Kim Y. B., Strnad A. R.*, J. Appl. Phys. **34**, 3226 (1963).
44. *Barlow W.*, Phil. Mag. **1** (6), 17 (1901).
45. *Buerger M. J.*, Elementary Crystallography, Willey, 1956.
46. *Megaw H. D.*, Ferroelectricity in Crystals, Methuen, 1957.
47. International Tables for X-Ray Crystallography, 2nd Ed., Vol. 1, Kynoch Press, 1965.
48. *Burton J. A., Prim R. C., Slichter W. P.*, J. Chem. Phys. **21**, 1987 (1953).
49. *Hurle J. T.*, Solid State Electronics **3**, 37 (1961).
50. *Prigogine I., Defay R.*, Chemical Thermodynamics, Longmans, 1954.
51. *Lever R. F.*, IBM J. Res. Develop. **8**, 460 (1964).
52. *Hurle D. T. J., Mullin J. B.*, Proc. Intern. Conf. Crystal Growth, 1966, p. 241 (Supplement to J. Chem. Phys. Solids, 1967).
53. *Barron T. H. K., Morrison J. A.*, Can. J. Phys. **35**, 799 (1957).
54. *Flubacher P., Leadbetter A. J., Morrison J. A.*, Phil. Mag. **4**, 273 (1959).
55. Handbuch der Physik, Bd. 7, Springer-Verlag, Berlin, 1955.
56. *Margenau H., Murphy G. M.*, The Mathematics of Physics and Chemistry, Van Nostrand, New York, 1956, p. 474.
57. *Barron T. H. K., Berg W. T., Morrison J. A.*, Proc. Roy. Soc. **A242**, 478 (1957).
58. *Barron T. H. K., Leadbetter A. J., Morrison J. A., Salter L. S.*, Acta Cryst. **20**, 125 (1966).
59. *Salter L.*, Adv. in Physics **14**, 1 (1965).
60. *Stoner E. C.*, Phil. Mag. **21**, 145 (1936).
61. *Visvanathan S.*, Phys. Rev. **81**, 626 (1951).
62. *Losee D. L., Simmons R. O.*, Phys. Rev. Letters **18**, 451 (1967).
63. *Maradudin A. A., Flinn P. A., Coldwell-Horsfall R. A.*, Annals of Physics **15**, 360 (1961).
64. *Rosenberg H. M.*, Low Temperature Solid State Physics, Oxford, 1963.
65. *Thacher P. D.*, Phys. Rev. **156**, 975 (1967)
66. *Eshelby J. D.*, Progress in Solid Mechanics, vol. II.
67. *Greenwood G. W., Speight M. V.*, J. Nucl. Mat. **10**, 140 (1963).
68. *Griffith A. A.*, Phil. Trans. of Roy. Soc. **A221**, 163 (1921).
69. *Peach M., Koehler J. S.*, Phys. Rev. **80**, 436 (1950).
70. *Gillis P., Gilman J. J.*, J. Appl. Phys. **36**, 3370 (1965).

71. *Thompson N.*, Proc. Roy. Soc. **B66**, 481 (1953).
72. *Frank F. C.*, Report of Bristol Conference on Defects in Crystalline Solids, Phys. Soc., 1955.
73. *MacRobert T. M.*, Spherical Harmonics, 2nd Ed., Dover, 1948.
74. *Feher G.*, Bell System Tech. J. **36**, 449 (1957).
75. *Siegman A. E.*, Microwave Solid-State Masers, McGraw-Hill, New York, 1964.
76. *Holcomb D. F.*, *Norberg R. E.*, Phys. Rev. **98**, 1074 (1955).
77. *Spokas J. J.*, *Slichter C. P.*, Phys. Rev. **113**, 1462 (1959).
78. *Webb R. H.*, Am. J. Phys. **29**, 428 (1961).
79. *Shapiro G.*, Sci. Am. **215**, 68 (july 1966).
80. *Abragam A.*, *Proctor W. G.*, Phys. Rev. **109**, 1441 (1958).
81. *Knight W. D.*, Solid State Physics, Vol. 2 (Ed. F. Seitz, D. Turnbull), Ac. Press, 1959, p. 93—136.
82. *Kittel C.*, Phys. Rev. **73**, 155 (1948).
83. *Phillips T. G.*, *Rosenberg H. M.*, Rept. Progr. Phys. **29** (1), 285 (1966).
84. *Boyle A. J. F.*, *Hall H. E.*, Rept. Progr. Phys. **25**, 441 (1962).
85. *Friedel J.*, Phil. Mag. **43**, 153 (1952).
86. Tables relating to Mathieu Functions, Columbia University Press, 1951.
87. *Reitz J. R.*, *Milford F. J.*, Foundations of Electromagnetic Theory, Addison-Wesley, 1960.
88. *McKelvey J. P. C.*, Solid State and Semiconductor Physics, Harper and Row, 1966.
89. *Ehrenreich H.*, *Overhauser A. W.*, Phys. Rev. **104**, 649 (1956)
90. *Blatt F. J.*, Theory of Mobility of Electrons in Solids, in Solid State Physics, Vol. 4, Acad. Press, 1957.
91. *Herring C.*, Bell Syst. Techn. J. **34**, 237 (1955).
92. *Berreman D. W.*, J. Opt. Soc. Amer. **56**, 1784 (1966).
93. *Heine V.*, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, New York, 1964 (русский перевод: *Хейне В.*, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963).
94. *Madelung O.*, Physics of the III—V Compounds, J. Wiley and Sons Inc., 1964.
95. *Clarke J.*, Phil. Mag. **13**, 115 (1966).
96. *Saint-James D.*, *de Gennes P. G.*, Phys. Letters **7**, 306 (1963).
97. *Goodman B. B.*, Phys. Rev. Letters **6**, 597 (1961).
98. *Clogston A. M.*, Phys. Rev. Letters **9**, 266 (1962).
99. *Anderson P. W.*, Phys. Rev. Letters **9**, 309 (1962).
100. *Kim Y. B.*, *Hempstead C. F.*, *Strnad A. R.*, Phys. Rev. **131**, 2486 (1963).
101. *Lindemann F. A.*, Phys. Zs. **11**, 609 (1910).
102. *Ashbee K.*, Phil. Mag. **11**, 63 (1965).
103. *Ashbee K. H. G.*, *Smallman R. E.*, *Williamson G. K.*, Proc. Roy. Soc. **A276**, 542 (1963).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Общие курсы физики твердого тела

Блатт Ф., Физика электронной проводимости в твердых телах (перев. с англ.), «Мир», 1971.

Блейкмор Дж., Физика твердого состояния (перев. с англ.), «Металлургия», 1972.

Варикаш В. М., *Хачатрян Ю. М.*, Избранные задачи по физике твердого тела, Минск, «Высшая школа», 1969.

Жданов Г. С., Физика твердого тела, Изд-во МГУ, 1961.

Киттель Ч., Введение в физику твердого тела (перев. с англ.), М., Физматгиз, 1963.

Най Дж., Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц (перев. с англ.), «Мир», 1970.

Слэтер Дж., Диэлектрики, полупроводники, металлы (перев. с англ.), «Мир», 1969.

Уэрт Ч., *Томсон Р.*, Физика твердого тела (перев. с англ.), «Мир», 1966.

Теория твердого тела

Блатт Ф., Теория подвижности электронов в твердых телах (перев. с англ.), Физматгиз, 1963.
Борн М., *Хуан-Кунь*, Динамическая теория кристаллических решеток (перев. с англ.), ИЛ, 1958.
Займан Дж., Принципы теории твердого тела (перев. с англ.), изд. 2, «Мир», 1974.
Займан Дж., Электроны и фононы (перев. с англ.), ИЛ, 1962.
Зейтц Ф., Современная теория твердого тела (перев. с англ.), Гостехиздат, М. — Л., 1949.
Каллауэй Дж., Теория энергетической зонной структуры (перев. с англ.), «Мир», 1969.
Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел (перев. с англ.), «Наука», 1967.
Ландау Л. Д., *Лифшиц Е. М.*, Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, 1959.
Пайерлс Р., Квантовая теория твердых тел (перев. с англ.), ИЛ, 1956.
Харрисон У., Теория твердого тела (перев. с англ.), «Мир», 1972.

Кристаллография

Белов Н. В., Структурная кристаллография, Изд-во АН СССР, 1951.
Загальская Ю. Г., *Литвинская Г. П.*, Геометрическая кристаллография, Изд-во МГУ, 1973.
Келли А., *Гровс Г.*, Кристаллография и дефекты в кристаллах (перев. с англ.), «Мир», 1973.
Сиротин Ю. И., *Шаскольская М. П.*, Основы кристаллофизики, «Наука», 1975.
Шубников А. В., *Флинт Е. Е.*, *Бокий Г. Б.*, Основы кристаллографии, Изд-во АН СССР, М.-Л., 1940.
Шубников А. В., Избранные труды по кристаллографии, «Наука», М., 1975.
Переломова Н. В., *Тачнева М. М.*, Задачник по кристаллофизике (под ред. Шаскольской М. П.), «Наука», 1972.
Уманский М. М., *Золина З. К.*, Сборник задач по рентгеноструктурному анализу, Изд-во МГУ, 1975.

Диэлектрики

Браун Г., Диэлектрики (перев. с англ.), ИЛ, 1961.
Желудев И. С., Физика кристаллических диэлектриков, «Наука», 1968.
Машкович М. Д., Электрические свойства диэлектриков на СВЧ, «Советское радио», 1969.
Сканави Г. И., Физика диэлектриков, т. I, Гостехиздат, 1949; т. II, 1958.
Смоленский Г. А., *Боков В. А.*, *Исупов В. А.*, *Крайнин Н. Н.*, *Пасынков Р. Е.*, *Шур М. С.*, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, «Наука», 1971.
Фрелих Г., Теория диэлектриков (перев. с англ.), ИЛ, 1961.
Хиппель А., Диэлектрики и волны (перев. с англ.), ИЛ, 1960.
Хиппель А., Диэлектрики и их применения (перев. с англ.), Госэнергоиздат, 1959.

Полупроводники

Ансельм А. И., Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, 1962.
Блекмор Дж., Статистика электронов в полупроводниках (перев. с англ.), «Мир», 1964.
Иоффе А. Ф., Физика полупроводников, Изд-во АН СССР, 1957.
Левин А. А., Введение в квантовую химию твердого тела (химическая связь и структура энергетических зон в тетраэдрических полупроводниках), «Химия», 1974.
Смит Р., Полупроводники (перев. с англ.), ИЛ, 1962.

Федотов А. Я., Основы физики полупроводниковых приборов, «Советское радио», 1970.
Цидильковский И. М., Электроны и дырки в полупроводниках (энергетический спектр и динамика), «Наука», 1971.
Бонч-Бруевич В. Л., Карпенко И. В., Звягин И. П., Миронов А. Г., Сборник задач по физике полупроводников, «Наука», 1965.

Металлы (в том числе сверхпроводники)

Абрикосов А. А., Введение в теорию нормальных металлов, «Наука», 1971.
Бете Г., Зоммерфельд А., Электронная теория металлов (перев. с нем.), Гостехиздат, 1938.
Вильсон Г., Квантовая теория металлов (перев. с англ.), Гостехиздат, 1941.
Де Жен П., Сверхпроводимость металлов и сплавов (перев. с англ.), «Мир», 1968.
Линтон Э., Сверхпроводимость (перев. с англ.), изд. 2, «Мир», 1971.
Роуз-Инс А., Родерик Е., Введение в физику сверхпроводимости (перев. с англ.), «Мир», 1972.
Френкель Я. И., Введение в теорию металлов, изд. 3, Физматгиз, 1958.
Харрисон У., Псевдопотенциалы в теории металлов (перев. с англ.), «Мир», 1968.
Шриффер Дж., Теория сверхпроводимости (перев. с англ.), «Наука», 1969.
Шульце Г., Металлофизика (перев. с нем.), «Мир», 1971.

Оптические, магнитные и другие свойства твердых тел

Бьюб Р., Фотопроводимость твердых тел (перев. с англ.), ИЛ, 1962.
Ван Бюрен Г., Дефекты в кристаллах (перев. с англ.), ИЛ, 1962.
Вонсовский С. В., Магнетизм (магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро- и ферримагнетиков), «Наука», 1971.
Мосс С., Оптические свойства полупроводников (перев. с англ.), ИЛ, 1961.
Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. И., Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
Рывкин С. М., Фотоэлектрические явления в полупроводниках, Физматгиз, 1962.
Соколов А. В., Оптические свойства металлов, Физматгиз, 1961.
Уайт Р., Квантовая теория магнетизма (перев. с англ.), «Мир», 1972.