Конспект лекций по курсу «Физики твердого тела и полупроводников» (второй семестр)

Глава 1. Структура твердого тела

п.1 Пространственная решетка кристаллов. Трансляционная симметрия.

Теорию физических свойств твердых тел было бы практически невозможно построить, если бы наиболее стабильные структуры для большинства твердых тел не представляли собой регулярных кристаллических решеток. Задачу N тел можно привести к виду, допускающему разумное существованию трансляционной благодаря рассмотрение, симметрии. Последнее означает, что существуют три (в 3-х мире) вектора \bar{a}_1 , \bar{a}_2 , \bar{a}_3 , таких структура рассматриваемая атомная остается неизменной при что параллельных переносах (трансляциях) на любой вектор, представляющий собой линейную комбинацию векторов целочисленными этих с коэффициентами.

Конечно это идеализация (реальный образец имеет конечные размеры, имеются неидеальности структуры). Разговор о дефектах вообще - особый.

Что касается конечности размеров, то оценить влияние этого факта на свойства твердых тел можно, исходя из соотношения атомов в объеме и на поверхности (в 1 см³ содержится ~ 10^{22} атомов, при этом на поверхности имеем ~ 10^{14} - 10^{15} атомов, т.е. на 7-8 порядков меньше. Следовательно, вклад поверхности должен быть в соответствующее количество раз ослаблено.)

Группу трансляций будем представлять с помощью пространственной решетки, или решетки Браве. Начиная с какой либо точки (обычно, где расположен атом), можно достроить все остальные точки путем трансляций. Эти точки представляют собой узлы решетки, определяемые набором векторов

$$1 = 1_1 \bar{a}_1 + 1_2 \bar{a}_2 + 1_3 \bar{a}_3.$$

Но всегда нужно помнить, что твердое тело - это физическая структура, а не набор математических точек, т.е. под узлами решетки будем понимать атомы (или набор атомов, если структура более сложная)

Расположение атомов во всем кристалле можно определить, задав состав одной элементарной ячейки. Весь кристалл строится путем бесконечного повторения таких ячеек. Однако фактическое определение элементарной ячейки остается до некоторой степени произвольным.

Для однозначного определения элементарной ячейки применяют построение ячейки Вигнера-Зейца.

Простая кубическая решетка, ОЦК, ГЦК. Кристаллографические направления задаются индексами Миллера.

п.2 Обратная решетка и ее свойства.

Чтобы определить физическую модель кристаллической структуры, надо задать (в общем виде, самосогласованно вычислить) значения некоторой функции пространственных координат $f(\bar{r})$ (это может быть локальная концентрация электронов, электростатический потенциал и т.д.). Эту функцию, очевидно, надо связать с расположением атомов. Условие трансляционной симметрии состоит в том, что она должна быть периодической функцией трех переменных (в обычном пространстве)

 $f(\bar{r} + \bar{l}) = f(\bar{r})$ для любого \bar{l} .

Данное равенство должно быть выполнено во всех точках пространства.

Хорошо известно, что любую периодическую функцию можно разложить в ряд Фурье

$$f(x) = \sum_{n} A_{n} exp\left(\frac{i \cdot 2\pi nx}{a}\right)$$
, а - минимальный период функции

(постоянная решетки), n - целое число. Запишем этот ряд в виде

$$f(x) = \sum_{g} A_{g} exp(igx),$$

где величины g - набор обратных длин решетки: $g_n = n \cdot \frac{2\pi}{a}$.

Коэффициенты в разложении дается выражением

A _g =
$$\frac{1}{a} \int_{V} f(x) exp(-igx) dx$$
, где область интегрирования -

объем ячейки - будет 0 < x ≤ a. Простейшее доказательство того, что из разложения в ряд следует условие периодичности, можно получить, воспользовавшись равенством

$$exp(igl) = 1$$
,

справедливым для любого g и для всех трансляций 1. Справедливость этого равенства следует из того, что

$$g \cdot l = n \frac{2\pi}{a} \cdot l_x a = (n \cdot l_x) \cdot 2\pi = (Целое число) \cdot 2\pi$$
,

если g принимает одно из разрешенных значений g $_n$ и $1 = 1_x a$.

Обобщение данного рассмотрения на 3-х мерный случай не представляет труда. Если \bar{a}_x , \bar{a}_y , \bar{a}_z - набор базисных векторов в прямоугольной системе координат и

$$f(\vec{r} + 1) \equiv f(\vec{r} + l_x \vec{a}_x + l_y \vec{a}_y + l_z \vec{a}_z) = f(\vec{r}),$$

то

$$f(\vec{r}) = \sum_{g_x,g_y,g_z} A(g_x,g_y,g_z) \cdot exp[i(g_xx + g_yy + g_zz)],$$

где каждое из чисел g_x, g_y, g_z есть обратная длина из соответствующего набора.

Последнее выражение можно переписать в новых обозначениях

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} A_{\vec{g}} exp(i\vec{g} \cdot \vec{r})$$

где \bar{g} есть вектор с компонентами (g_x, g_y, g_z). Этот вектор обладает важным свойством, аналогично выше рассмотренному

$$\vec{g} \cdot \vec{l} = g_x l_x a_x + g_y l_y a_y + g_z l_z a_z = \left(\frac{n_x}{a_x} l_x a_x + \frac{n_y}{a_y} l_y a_y + \frac{n_z}{a_z} l_z a_z\right) \cdot 2\pi =$$

= (Целое число) · 2 π ,

каков не был $\overline{1}$. Следовательно, $exp(i\overline{g} \cdot \overline{1}) = 1$. Тем самым, наряду с векторами пространственной решетки в рассмотрение введен набор векторов обратной решетки. Обратная решетка - Фурье-образ прямой.

Очевидно, что свойство $exp(ig \cdot 1) = 1$ достаточно, чтобы ряд Фурье представлял функцию, обладающую периодичностью решетки:

$$f(\vec{r} + \vec{l}) = \sum_{\bar{g}} A_{\bar{g}} \exp\left[i\vec{g} \cdot (\vec{r} + \vec{l})\right] = \sum_{\bar{g}} A_{\bar{g}} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{g} \cdot \vec{l}) = \sum_{\bar{g}} A_{\bar{g}} \exp(i\vec{g} \cdot \vec{r}) = \sum_{\bar{g}} f(\vec{r})$$

 $= f(\bar{r})$

Остается лишь построить векторы обратной решетки для произвольной (непрямоугольной) решетки. Для этого надо ввести следующие базисные векторы обратной решетки:

$$b_{1} = \frac{[a_{2} \times a_{3}]}{a_{1} \cdot [a_{2} \times a_{3}]}, \ b_{2} = \frac{[a_{3} \times a_{1}]}{a_{1} \cdot [a_{2} \times a_{3}]}, \ b_{3} = \frac{[a_{1} \times a_{2}]}{a_{1} \cdot [a_{2} \times a_{3}]}$$

Тогда любой вектор обратной решетки есть линейная комбинация вида

 $\vec{g} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 = 2\pi \cdot (n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3),$

где n₁, n₂, n₃ - целые числа.

Из простых формул векторного анализа следует, что $b_i a_j = 1$, если i = j и b _i a _i = 0, если і ≠ ј. Поэтому

 $\bar{g} \cdot \bar{l} = (g_1 \bar{b}_1 + g_2 \bar{b}_2 + g_3 \bar{b}_3)(1_1 \bar{a}_1 + 1_2 \bar{a}_2 + 1_3 \bar{a}_3) = g_1 1_1 + g_2 1_2 + g_3 1_3 = 2\pi \times (\square ence)$ число).

Для коэффициентов разложения аналогично можно записать

A_{$$\bar{g}$$} = $\frac{1}{V} \int_{V} f(\bar{r}) \exp(-i\bar{g}\cdot\bar{r}) d\bar{r}$, V-объем ячейки.

Таким образом, получили, что векторы \bar{g} образуют обратную решетку с элементарной ячейкой, построенной на векторах $2\pi \bar{b}_{1}$, $2\pi \bar{b}_{2}$, $2\pi \bar{b}_{3}$. Она представляет собой инвариантный геометрический объект, свойства которого

играют основную роль в теории твердых тел. Приведем очевидные геометрические свойства обратной решетки:

- 1. Каждый вектор обратной решетки перпендикулярен некоторому множеству плоскостей прямой решетки (совпадает с кристаллографическими направлениями).
- 2. Объем элементарной ячейки обратной решетки обратно пропорционален объему элементарной ячейки прямой решетки.
- 3. Прямая решетка является обратной по отношению к своей обратной решетке (например, взаимообратными являются ОЦК и ГЦК).

Образ ячейки Вигнера-Зейца в обратном пространстве называется зоной Бриллюэна (говорят, что зона Бриллюэна - это ячейка Вигнера-Зейца в обратном пространстве).

п.3 Движение электрона в периодическом поле кристалла. Функции Блоха.

Для того, чтобы понять электронную структуру твердого тела решим одноэлектронную задачу о движении квантовой частицы (электрона) в периодическом поле кристалла. Задачи такого типа сводятся к отысканию волновой функции частицы в, вообще говоря, самосогласованном потенциале, сформированном другими частицами системы (в данном случае, электронами и атомными остовами (ионами)). Итак, задача на собственные значения (энергетический спектр) и собственные функции (волновые функции) формулируется через одночастичное уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi(\bar{r}) = E\psi(\bar{r}),$$

Где $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + U(\bar{r})$ - оператор Гамильтона системы, $U(\bar{r})$ - потенциальная

энергия, обладающая свойством периодичности (очевидное свойство в трансляционно инвариантной системы) с периодом решетки.

Рассмотрим для простоты движения электрона в одномерном кристалле, в котором поле U(x) обладает пространственным периодом а:

$$U(x) = U(x + a)$$

Еще раз подчеркнем, что данное условие физически очевидно, поскольку указывает на инвариантность потенциальной энергии взаимодействия электрона с кристаллом при трансляции на расстояние, равное постоянной решетки.

Для краткости записи введем новый оператор $\hat{\tau}$ - оператор трансляции, определяемый формулой

 $\hat{T} f(x) = f(x + a)$, где f(x) - произвольная функция координаты

x.

Пусть $\psi(x)$ - решение одномерного уравнения Шредингера

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

в котором в силу условия периодичности потенциала гамильтониан инвариантен относительно трансляции на период решетки:

$$\hat{H}(x) = \hat{H}(x + a).$$

Подействуем оператором трансляции на обе части уравнения Шредингера. В результате получим для левой части

$$\hat{T}\hat{H}(x)\psi(x) = \hat{H}(x+a)\psi(x+a) = \hat{H}(x)\psi(x+a),$$

для правой

$$\hat{T} E \psi (x) = E \hat{T} \psi (x) = E \psi (x + a).$$

В итоге вместо исходного уравнения получим новое:

$$\hat{H}(x)\psi(x + a) = E\psi(x + a).$$

Сравнивая исходное и новое уравнения, убеждаемся в том, что функции $\psi(x)$ и $\psi(x + a)$ являются собственными функциями одного гамильтониана и принадлежат к одному и тому же собственному значению энергии. Следовательно, они могут отличаться только постоянным множителем (линейно зависимыми):

$$\psi(\mathbf{x} + \mathbf{a}) = \mathbf{C} \cdot \psi(\mathbf{x}).$$

Найдем неизвестную константу. Для этого запишем очевидное соотношение, обобщающее последнее соотношение:

$$\psi(\mathbf{x} + \mathbf{n} \cdot \mathbf{a}) = \mathbf{C}^{\mathbf{n}} \cdot \psi(\mathbf{x}),$$

где п - произвольное целое число.

Для дальнейшего рассмотрения необходимо наложение граничных условий. Поскольку изначально полагалось, что система - формально бесконечная и транляционно инвариантная, то должны быть выбраны периодические граничные условия (условия Борна-Кармана):

$$\psi(x) = \psi(x + L),$$

где L = N · a - длина одномерного кристалла. Отсюда на основании предыдущего выражения получим, что

$$\psi (x + N \cdot a) = C^{N} \psi (x) = \psi (x)$$

и таким образом,

$$C^{N} = 1$$
, ИЛИ $C = exp\left(\frac{i \cdot 2\pi q}{N}\right)$,

где q может принимать целые значения.

Таким образом, волновая функция, удовлетворяющая указанным условиям, может быть записана в общем виде как

$$\psi_{q}(x) = u_{q}(x) \cdot exp\left(\frac{i \cdot 2\pi qx}{N \cdot a}\right) = u_{q}(x) \cdot exp\left(\frac{i \cdot 2\pi qx}{L}\right),$$

где $u_q(x) = u_q(x + a)$ -функция координат с периодом постоянной решетки а, конкретный вид которой зависит от вида потенциала U(x).

Если воспользоваться стандартным обозначением $\frac{2\pi}{r} \cdot q = k$, где $q \in Z$, то полученная функция, являющаяся решением уравнения Шредингера и описывающая электрона пространственноповедение валентного В периодическом потенциале, примет вид

 $\Psi_{k}(x) = u_{k}(x) \cdot exp(ikx)$

Данная функция представляет собой бегущую волну с де-бройлевской волны $\lambda = \frac{2\pi}{\nu}$, движущуюся в положительном (k>0) или в длиной отрицательном (k<0) направлении оси Ох.

В общем случае трехмерного кристалла найденное решение имеет вид

 $\psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = u_{\bar{k}}(\bar{r}) \cdot \exp(i\bar{k}\bar{r}),$

где функция $u_{\bar{k}}(\bar{r})$ обладает трехмерной периодичностью кристалла (явный ее вид определяется конкретной зависимостью потенциальной энергии, входящей в гамильтониан системы и значением k - волновым вектором электронной волны).

Следует отметить, что вместо бегущей плоской волны с постоянной амплитудой - решения в свободном пространстве - в качестве решения поставленной задачи выступает бегущая волна с модулированной амплитудой. Волновая функция, представляющая собой произведение некой периодической функции на функцию бегущей волны, называется функцией Блоха.

п.4 Приведение к зоне первой Бриллюэна.

Нетрудно догадаться, что волновая функция, описывающая, состояние электрона с волновым вектором k в периодическом потенциале, должна обладать свойством

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{l}) = exp(\vec{k} \cdot \vec{l})\psi(\vec{r})$$

 $\psi_{\bar{k}}(r+1) = \exp(ik \cdot 1)\psi(r)$ Появляющийся здесь множитель $\exp(i\bar{k} \cdot \bar{1})$ напоминает множитель exp(ig · 1), который фигурировал при изучении периодических функций. Очевидно, что волновой вектор и вектор обратной решетки имеют одну и ту же размерность; другими словами, волновой вектор принадлежит, таким образом, обратному пространству (определяет некоторую точку в этом пространстве). Если окажется, что некоторому состоянию отвечает волновой вектор равный какому-либо вектору обратной решетки, то соответствующая волновая функция будет чисто периодической:

$$\Psi_{\bar{g}}\left(\bar{r} + \bar{l}\right) = exp\left(i\bar{g} \cdot \bar{l}\right)\Psi_{\bar{g}}\left(\bar{r}\right) = \Psi_{\bar{g}}\left(\bar{r}\right)$$

Пусть теперь волновой функции $\psi_{\vec{k}}$ отвечает волновой вектор \bar{k} такой, что

$$\mathbf{k} = \bar{\mathbf{g}} + \mathbf{k}',$$

где g - какой-либо вектор обратной решетки, а k / - новый волновой вектор. Тогда из приведенного свойства блоховской функции имеем

 $\Psi_{\vec{k}}\left(\vec{r} + \vec{l}\right) = \exp\left[i\left(\vec{g} + \vec{k}'\right) \cdot \vec{l}\right]\Psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right) = \exp\left[i\vec{g} \cdot \vec{l}\right] \cdot \exp\left[i\vec{k}' \cdot \vec{l}\right]\Psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right) = \exp\left[i\vec{k}' \cdot \vec{l}\right]\Psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right)$

Данный результат можно выразить, сказав, блоховской функции отвечает любой волновой вектор, определенный с точностью вектора обратной решетки. Таким образом, первоначальное обозначение \bar{k} неоднозначно; каждой функции отвечает все множество возможных волновых векторов, отличающиеся друг от друга на вектор обратной решетки.

Итак, мы столкнулись с проблемой: как однозначно определить волновой вектор, соответствующий данной функции?

Для разрешения этой проблемы, рассмотрим, что происходит в одномерном случае. Аналог обратной решетки - это набор обратных длин решетки:

$$g_n = n \frac{2\pi}{a}$$

Определенному состоянию можно приписать любое волновое число из набора

$$k = n \frac{2\pi}{a} + k';$$

На рисунке все точки к эквивалентны.

Естественно, в качестве представителя всех чисел k выбрать число k ' с наименьшим возможным абсолютным значением. Другими словами, будем выбирать для волнового числа то значение, которое лежит в интервале



Очевидно, этот интервал совпадает с зоной Бриллюэна одномерной системы. В случае трех измерений делаем то же самое, а именно: выбираем волновой вектор в первой зоне Бриллюэна в обратном пространстве. Следующий рисунок поясняет данную операцию:



Очевидно, что любую точку k в обратном пространстве можно привести к соответствующей точке в зоне Бриллюэна. Таким образом, любой волновой функции отвечает приведенный волновой вектор, но собственные значения (энергия) при этом может быть разными.

п.5 Интегралы движения и статистическое описание коллективов частиц. Распределение Гиббса.

Твердое тело, как ансамбль колосального количества взаимодействующих частиц, может быть описано только статистически. Цель данного параграфа - получить в наиболее общем случае функции плотности статистического распределения - $\rho(p,q)$, где p,q - совокупность обобщенных импульсов и координат частиц (всего 2 · d · N переменных, d - размерность координатного пространства, N - количество частиц в системе). Каждые 2d чисел (p,q) определяют точку в так называемом фазовым пространством. По смыслу $\rho(p,q)$ - вероятность того, что частица находится в элементе фазового объема p ÷ p + dp,q ÷ q + dq. Очевидно, что $\rho(p,q)$ обладает нормировкой, т.е.

$$\int_{\Gamma} \rho(p,q) d\Gamma = 1, \ \Gamma \mathcal{A} e \ d\Gamma = dp dq$$

Если рассматривать эволюцию системы, то ее движение описывается неким усредненным совокупным движением точек в фазовом пространстве, т.е.

статистическая система движется как единое целое (аналог - перетекание жидкости). В следствие этого для точек фазового (конфигурационного) пространства справедливо уравнение непрерывности, выражающее собой сохранение N:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \, \overline{v}) = 0,$$

где $j = \rho \bar{v}$ - поток точек фазового пространства. Одним из важных свойств системы - совокупности точек в фазовом пространстве - движение, аналогично абсолютно несжимаемой жидкости:

$$\rho \cdot \operatorname{div}(\bar{v}) = 0$$

Итак, рассмотрим функцию плотности распределения в условиях статистического равновесия, т.е. при $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$.



Возьмем две квазизамкнутые подсистемы. Вследствие независимости их состояний, имеем

$$\rho_{12} = \rho_1 \cdot \rho_2$$

Т.к. каждая из подсистем аналогична несжимаемой жидкости, то равна нулю полная производная по времени от плотности, т.е. *р* - может зависеть только от интегралов движения.

 $E_{12} = E_1 + E_2$, $\vec{P}_{12} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2$, $\vec{M}_{12} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2$ - аддитивные интегралы движения. Но ρ_{12} - мультипликативная величина. Следовательно, с аддитивными законами сохранения нужно связать логарифм данной величины.

$$\ln \rho_{1} = \alpha_{1} + \beta E_{1}(p,q) + \vec{\gamma} \cdot \vec{P}_{1}(p,q) + \delta \cdot \vec{M}_{1}(p,q)$$

$$\ln \rho_{2} = \alpha_{2} + \beta E_{2}(p,q) + \gamma \cdot P_{2}(p,q) + \delta \cdot M_{2}(p,q)$$

$$\ln \rho_{12} = (\alpha_{1} + \alpha_{2}) + \beta E_{12}(p,q) + \vec{\gamma} \cdot \vec{P}_{12}(p,q) + \delta \cdot \vec{M}_{12}(p,q)$$

Таким образом, для любой системы справедливо

 $\ln \rho = \alpha + \beta E(p,q) + \overline{\gamma} \cdot \overline{P}(p,q) + \delta \cdot \overline{M}(p,q) , \quad \text{ИЛИ}$

константа.

Пусть система в целом не движется и не вращается, т.е. $\vec{P} = 0, \vec{M} = 0$. Тогда,

$$\mathbf{p}(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \mathbf{A} \cdot \exp[\beta \mathbf{E}(\mathbf{p},\mathbf{q})].$$

Для сходимости нормировочного интеграла необходимо, чтобы $\beta < 0$. Экспериментально установлено, что $\beta = -\frac{1}{LT}$. Полученная функция

$$\rho(\mathbf{p},\mathbf{q}) = \mathbf{A} \cdot \exp\left[-\frac{\mathbf{E}(\mathbf{p},\mathbf{q})}{\mathbf{kT}}\right]$$

- распределение Гиббса.

п.6 Распределения Больцмана, Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна.

По характеру поведения в коллективе все микрочастицы можно разделить на фермионы и бозоны.

Для проявления своей специфики необходимо, чтобы микрочастицы "встречались" друг с другом достаточно часто. Разумеется под "встречей" понимается попадание двух частиц в одно и то же состояние.

Предположим, что на N тождественных частиц приходится G различных состояний, в которых может находиться отдельная частица. Мерой частоты взаимодействий может служить отношение N/G. Микрочастицы будут встречаться редко, если выполнено условие

$$\frac{N}{G} < < 1$$

В этом случае число доступных различных вакантных состояний много больше числа микрочастиц: G>>N. В этих условиях особенности частиц практически не проявляются, поскольку в распоряжении каждой микрочастицы имеется много свободных состояний и вопрос о заселении одного и того же состояния двумя или несколькими частицами не возникает. Поэтому свойства коллектива, как целого, не будут зависеть от специфики микрочастиц, из которых он состоит. Подобные коллективы называются невырожденными.

Если же число доступных состояний G оказывается одного порядка с числом частиц N, т.е. если выполняется условие

$$\frac{N}{G} \approx 1$$

то вопрос о том, как заселять состояния, поодиночке или коллективно, становится актуальным. В этом случае специфика микрочастиц проявляется в полной мере, оказывая значительное влияние на свойства коллектива и определяя его структуру. Такие коллективы называются вырожденными.

Разумеется, особенности поведения частиц должны быть отражены в виде функции распределения по состояниям. Прежде всего следует указать важную величину, которая характеризует систему, являющейся ансамблем частиц - химический потенциал:

$$\mu(T) = \frac{dE}{dN}$$

По своему смыслу, $\mu(0) = E_F$ - последний энергетический уровень, занятый при температуре абсолютного нуля.

Функция распределения Ферми-Дирака f(E) есть вероятность того, что одночастичное состояние с энергией Е является занятым, когда система частиц, для которых указанное состояние - одно из возможных, находится в состоянии теплового равновесия при температуре Т. Для выяснения вида этого распределения, воспользуемся полученным ранее распределением Гиббса; согласно Гиббсу вероятность $P(N, E_i)$ того, что система содержит N частиц и имеет энергию E_i , пропорциональна

$$exp\left(\frac{\mu N - E_{i}}{kT}\right)$$

Применим данное выражение к случаю состояния, в котором может находиться не более одного электрона. Когда состояние не занято, будем считать энергию равной нулю; отсюда следует, что

$$P(0,0) \sim exp(0) = 1$$

Когда состояние занято электроном, то

$$P(1, E) \sim exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right)$$

Следовательно, вероятность того, что данное состояние занято, можно записать в виде

$$f(E) = \frac{P(1, E)}{P(0, 0) + P(1, E)} = \frac{exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right)}{1 + exp\left(\frac{\mu - E}{kT}\right)} = \frac{1}{exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1}$$

Легко показать, что $f(\mu) = \frac{1}{2}$. При температуре абсолютного нуля имеем:

$$\begin{cases} f(E) = 1, E < E_F \\ f(E) = 0, E > E_F \end{cases}$$

f(E) = $\frac{1}{exp(\frac{E-\mu}{kT}) - 1}$ - распределение Бозе-Эйнштейна.

Важно отметить, что при высоких температурах $T > \frac{|\mu|}{k}$ оба рассмотренных распределений переходят в классическое - распределение Больцмана.

Глава 2. Зонная теория твердого тела.

п.1 Свободный электронный газ. Модель Зомерфельда.

Основываясь на модели свободных электронов можно объяснить ряд важных физических свойств важного класса твердых тел - металлов. Согласно этой модели электроны, образующие химическую связь, обобществляются и могут свободно перемещаться в объеме кристалла. Эти валентные электроны становятся носителями электрического тока в металле, и поэтому их называют электронами проводимости.

Приближение свободного электронного газа в чистом виде может быть применено для простых металлов (щелочных, хуже для щелочно-земельных металлов) и может давать существенные погрешности при описании свойств переходных металлов, лантаноидов и актиноидов.

Модель Зомерфельда - математическая интерпретация приближения свободного электронного газа. Формулированная задача - есть одноэлектронная задача об определении собственных значений и собственных (волновых) функций в зомерфельдовском ящике (потенциальная яма с плоским дном):

$$-\frac{\hbar^{2}}{2 \cdot m} \frac{d^{2} \psi(x)}{dx^{2}} + U(x) \cdot \psi(x) = E \cdot \psi(x),$$

ГДе U(x) =
$$\begin{cases} 0, & 0 < x < L \\ \infty, & x \notin (0, L) \end{cases}.$$

При таком потенциале наиболее естественными являются однородные условия Дирихле на стенках потенциального ящика:

$$v\left(0\right)=\psi\left(L\right)=0$$

Во внутренней области потенциала имеем:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + k^2 \cdot \psi(x) = 0$$
 - уравнение описывающее

стационарный волновой процесс. Здесь введено обозначение: $k = \frac{\sqrt{2 \text{ m E}}}{\hbar}$ волновой вектор. При указанных граничных условий имеем решение: $\psi(x) = A \cdot \sin(kx)$

при этом должно быть выполнено: sin(kL) = 0 или

 $k \ \cdot \ L \ = \ \pi \ n \ , \ n \ = \ \pm \ 1 \, , \ \pm \ 2 \, \ldots \, .$

т.е. $k = \frac{\pi n}{L}$ - является квантовым числом (квантуется). Заметим, что $\Delta k = \frac{\pi}{L}$ приращение волнового вектора может быть весьма малой величиной для реальных размеров кристаллов. Другими словами, дискретный энергетический спектр вырождается в квазинепрерывный, т.е. практически имеется зона состояний.

Представленная одномерная модель достаточно просто обобщается на трехмерный случай. Разумеется в трехмерной краевой задаче, переменные делятся и получаем три квантовых числа, определяющих состояние электрона в металле: $p_x = \hbar k_x$, $p_y = \hbar k_y$, $p_z = \hbar k_z$. Собственное состояние при этом выражается следующим образом:

$$E = \frac{\vec{p}^{2}}{2 \cdot m} = \frac{p_{x}^{2} + p_{y}^{2} + p_{z}^{2}}{2 \cdot m}.$$

Нужно отметить, что данный результат является общим в зонной теории твердого тела.

Итак, в рассмотренной модели получено, что состояние электронов в твердых телах носит зонный характер, хотя в приближении свободных электронов нет запрещенных зон. Квантовое состояние описывается в общем случае четырьмя квантовыми числами: проекциями импульса и спином.

п.2 Модель почти свободных электронов.

Зонная энергетическая структура кристалла в большинстве случаев может быть описана на основе модели почти свободных электронов, в которой на электроны в разрешенной зоне действует лишь возмущающее слабое поле периодического потенциала ионных остовов.

Появление даже ничтожно малой по амплитуде гофрированности дна зомерфельдовского ящика приведет к явлению отражении и дифракции электронных волн. При достижении $k = \pm \frac{\pi}{a}$ (края первой зоны Бриллюэна) происходит полное отражение (в общем случае, $k = \pm \frac{n \cdot \pi}{a}$ - условие Брегга) и бегущая волна превращается в стоячую. На основе данной посылки проведем качественное рассмотрение данной модели.

Когда условия Брегга удовлетворяются, можно сказать, что волна бегущая направлении, испытав брегговское отражение, В ОДНОМ распространяется противоположном направлении. Кажлое затем В последующее отражение обращает брегговское вновь направление распространения волны. Единственной независимой от времени картиной, отвечающей данной ситуации, является картина образования стоячих волн. Из

бегущих волн exp(ikx) и exp(-ikx) при $k = \pi / a$ можно сформировать две различные стоячие волны:

$$\psi^{(+)} = \exp\left(\frac{i\pi x}{a}\right) + \exp\left(-\frac{i\pi x}{a}\right) = 2 \cdot \cos\frac{\pi x}{a}$$
$$\psi^{(-)} = \exp\left(\frac{i\pi x}{a}\right) - \exp\left(-\frac{i\pi x}{a}\right) = 2i \cdot \sin\frac{\pi x}{a}$$

Индексом у волновых функций отмечена ее четность при замене аргумента х на -х.

Очевидно, что две стоячие волны отвечают группировке электронов в различных по отношению к ионным остовам решетки областях пространства, и, следовательно, эти две волны имеют различные значения потенциальной энергии. Это обстоятельство И является причиной существования энергетической щели. Напомним, что в квантовой механике плотность вероятности $\rho(x)$ нахождения частицы в точке x равна $|\psi(x)|^2$. Для чисто бегущих волн волновая функция $\psi \sim \exp(ikx)$ И, следовательно, $\rho(x) \sim \exp(ikx) \cdot \exp(-ikx) = 1$, т.е. плотность заряда - постоянная величина. Но для линейной комбинации плоских волн плотность заряда уже не будет постоянной. Рассмотрим, например, стоячую волну $\psi^{(+)}$; для плотности в этом случае получим:

$$\rho^{(+)} = |\psi^{(+)}| \sim \cos^2 \frac{\pi x}{a}$$

Эта функция описывает скопление отрицательного заряда на положительных ионах или вблизи них, т.е. в окрестности $x = 0, \pm a, \pm 2a$, ... где потенциальная энергия наименьшая.

В стоячей волне $\psi^{(-)}$ для плотности распределения заряда имеем:

$$\rho^{(-)} = |\psi^{(-)}| \sim \sin^2 \frac{\pi x}{a}$$

Эта функция описывает такое распределение электронов, при котором они располагаются преимущественно в областях, соответствующих серединам расстояний между ионами. При расчете средней потенциальной энергии для каждого из описанных случаев распределения электронной плотности следует ожидать, что в случае $\rho^{(+)}$ средняя потенциальная энергия будет меньше, чем для бегущих волн, в то время как для $\rho^{(-)}$ она соответственно больше. Если средние значения потенциальной энергии для $\rho^{(+)}$ и $\rho^{(-)}$ различаются на величину E_g , то существует энергетическая щель шириной E_g - существует запрещенная зона.

п.3 Приближение сильной связи ЛКАО.

Приближение свободных и слабосвязанных электронов можно довести до логического результата, если для твердого тела известен, например, весьма важный параметр - величина внутрикристаллического потенциала (нужно знать глубину зомерфельдовского ящика - из модели данный параметр не следует). Снижение потенциала внутри кристалла от уровня вакуума происходит из-за взаимодействия частиц составляющих твердое тело. Таким образом, в указанных моделях уже используется результирующая картина, вообще говоря, многоэлектронных и самосогласованных процессов, протекающих на промежуточных стадиях образования устойчивой системы - твердого тела.

Для того чтобы построить альтернативную зомерфельдовской модель твердого тела, лишенную ряда недостатков, необходимо вспомнить, что валентные электроны, полностью обобществленные в модели свободного электронного газа, изначально принадлежали атомам и, соответственно, описывались атомными волновыми функциями. При постепенном сближении атомов каждый из них попадает в поля своих ближайших соседей, вследствие чего снижается потенциальный барьер между атомами и начиная с некоторого момента становится возможным достаточно существенное квантовое подбарьерное просачивание валентных электронов. При этом сами атомные состояния могут изменится незначительно. Соответственно, для определения электронных состояний для всего кристалла можно воспользоваться известной в квантовой механике теорией возмущений. Данная модель получила название приближения сильной связи ЛКАО - линейной комбинации атомных орбиталей. Основное выражение модели в одномерном случае

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{i} C_{i} \varphi(\mathbf{r}, i)$$

Собственные значения получаются из одноэлектронного уравнения Шредингера

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

Подставляя в это уравнение записанный вид волновой функции и пренебрегая перекрытием между атомными волновыми функциями, получим следующую систему линейных уравнений:

$$E - H_{mm}) \cdot C_m = \sum_n C_n H_{mn} ,$$

ГДе $H_{mn} = \int_{V} \phi^{*}(r,m) \hat{H} \phi(r,n) dr$. Положим $H_{mm} = \alpha$, $H_{mn} = \beta \cdot \delta_{m m \pm 1}$, T.e.

пренебрежем матричными элементами \hat{H} , за исключением матричных элементов между ближайшими соседями. Теперь уравнения для Е могут быть записаны в виде

$$(E - \alpha) \cdot C_m = \beta \cdot (C_{m+1} + C_{m-1})$$

Обычно налагаемые граничные условия C₀ = C_N = 0. Таким образом, для определения состояния необходимо решить функциональное уравнение. Решение имеет вид

$$C_m = \sin(m\theta)$$
, $E = \alpha + 2\beta\cos\theta$

где $\theta = \frac{n\pi}{N}$, 0 < n < N. При $N \to \infty$ получается обычная картина энергетических зон. В этом случае смысл параметра θ соответствует ka. Из анализа данной модели становится понятно, какую смысловую нагрузку несут введенные параметры α, β . α - среднее значение энергии электрона в разрешенной зоне, – 4β - ширина этой зоны ($\beta < 0$).

п.4 Эффективная масса электрона.

Импульс свободного электрона связан с его волновым вектором следующим соотношением:

$$\bar{p} = \hbar k$$
,

а скорость поступательного движения электрона

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\hbar}{m} \cdot \vec{k}$$

Закон дисперсии для свободного электрона - параболический:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m}$$

Дифференцируя данное выражение по к , получим

$$k = \frac{m}{\hbar^2} \cdot \frac{dE}{dk}$$

Подставив данное выражение в соотношения для импульса и скорости, найдем:

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{m}}{\hbar} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{E}}{\mathrm{d}\mathbf{k}}, \quad \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{E}}{\mathrm{d}\mathbf{k}}$$

В таком виде выражения для импульса и скорости поступательного движения оказываются справедливыми не только для свободных электронов, но и для электронов, движущихся в периодическом поле кристалла. Импульс _р в этом случае называют квазиимпульсом электрона.

Теперь приложим к кристаллу внешнее электрическое поле 🖘. Это поле действует на электрон с силой

$$\overline{\mathbf{F}} = \mathbf{q} \cdot \overline{E}$$

сообщая ему ускорение

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \frac{dk}{dt}$$

За время dt сила производит работу по перемещению заряда

$$dA = F \cdot v \cdot dt = \frac{F}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} \cdot dt$$

Эта работа идет на приращение энергии электрона dE:

$$dE = \frac{F}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt$$

Отсюда непосредственно находим, что $\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}$. Подставляя это в правую часть

выражения для ускорения, получим

$$a = \frac{F}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2}$$

Последняя формула устанавливает связь между ускорением электрона а и внешней силой F, действующей со стороны внешнего поля. Она выражает, следовательно второй закон Ньютона. Из этой формулы следует, что под действием внешней силы электрон в периодическом поле кристалла движется в среднем так, как двигался бы по действием этой силы свободный электрон, если бы он обладал массой

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}$$

Масса m^{*} называется эффективной массой электрона. Приписывая электрону, находящемуся в периодическом поле кристалла, массу m^{*}, можем считать этот электрон свободным и описывать его движение во внешнем поле также, как описывается движение обычного свободного электрона.

Следует отметить, что эффективная масса, заключая в себе всю особенность, присущую движению электрона в периодическом поле кристалла, является весьма своеобразной величиной. Прежде всего она может быть как положительной так и отрицательной; по абсолютной величине она может быть как во много раз больше, так и во много раз меньше массы покоя электрона. Рассмотрим данный аспект на примере приближения сильной связи. Энергия электрона в разрешенной зоне имеет вид

$$E = \alpha + 2\beta \cos ka$$

Первая производная по волновому вектору дает скорость электрона в зоне

$$\frac{dE}{dk} = -2\beta \cdot a \cdot \sin ka , \quad v = -\frac{2\beta a}{\hbar} \sin ka$$

Вторая производная и определяет зависимость эффективной массы от волнового вектора:

$$\frac{d^{2}E}{dk^{2}} = -2\beta \cdot a^{2}\cos ka , \quad m^{*} = \frac{\hbar^{2}}{\gamma \cdot \cos ka},$$

где $\gamma = -2\beta a^2 > 0$. Графически теперь можно представить изменение скорости и эффективной массы в первой зоне Бриллюэна, т.е. при изменении волнового вектора от $-\frac{\pi}{a}$ до $\frac{\pi}{a}$:



Таким образом, электроны, располагающиеся у дна энергетической зоны, обладают положительной эффективной массой. Поэтому во внешнем поле, созданном в кристалле, они ведут себя нормально, ускоряясь в направлении действующей силы. Отличие таких электронов от свободных состоит в том, что их эффективная масса может значительно отличаться от массы покоя. Из приведенных выше соотношений в приближении сильной связи у дна зоны (т.е. $|k|\approx 0$) имеем

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\gamma}$$

Учитывая то обстоятельство, что введенный параметр γ тем больше, чем шире разрешенная зона, то, соответственно, чем больше энергетическая ширина зоны ($\Delta E = -4\beta$), тем эффективно легче эти электроны.

Для электронов у края зоны (т.е. $|k| \approx \frac{\pi}{a}$) эффективная масса является величиной отрицательной:

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{\gamma}$$

Такие электроны ведут себя во внешнем поле аномально: они ускоряются в направлении, противоположном действию внешней силы.

Выясним теперь, чем обусловлено столь "странное" поведение электрона в кристалле.

Для свободного электрона вся работа А внешней силы \bar{F} идет на увеличение кинетической энергии частицы:

A = E_k =
$$\frac{mv^2}{2} = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$$

Дифференцируя кинетическую энергию дважды по волновому вектору, получим

$$\frac{\mathrm{d}^{2} \mathrm{E}_{\mathrm{k}}}{\mathrm{d} \mathrm{k}^{2}} = \frac{\hbar^{2}}{\mathrm{m}}.$$

Подставляя это в исходную формулу для эффективной массы, получим m^{*} = m, т.е. эффективная масса свободного электрона равна просто массе покоя.

Иначе может обстоять дело с электроном в кристалле, где он обладает не только кинетической, но и потенциальной энергией. В зависимости от того каким волновым вектором обладает электрон возможна перекачка энергии внешнего поля полностью или частично либо в кинетическую, либо в потенциальную энергию, а также перераспределение слагаемых полной энергии между собой.

Введение понятия эффективной массы позволяет существенно упростить описание свойств твердого тела. Фактически, описывая состояние электрона в приближении эффективной массы, мы вместо функции Блоха используем ее огибающую, что физически дает тот же результат. При этом рассматриваем движение свободной частицы в разрешенной зоне, энергию которой отсчитываем от дна данной зоны, т.е., например, в приближении сильной связи имеем

$$\mathbf{E} = -2\beta(1 - \cos ka)$$

п.5 Плотность электронных состояний в зоне.

Для того, чтобы получить величину концентрации электронов в зоне необходимо знать не только количество занятых состояний, но и эффективность данных состояний, т.е. способность принять каждым состоянием то или иное количество электронов. Другими словами, нужно знать плотность электронных состояний в зоне.

По своему определению, плотность состояний есть количество электронов, приходящееся на элементарный интервал энергий E ÷ E + dE (энергия отсчитывается от дна разрешенной зоны):

$$D(E) = \frac{dN}{dE}$$

Отметим, что в трехмерном случае D имеет размерность с m $^{-3}$ erg $^{-1}$.

Определим плотность состояний в трехмерном случае. Для этого вычислим элементарный объем в фазовом пространстве, который может быть занят двумя электронами с разными спинами. Вспоминая соотношение неопределенности, для произведения минимальных приращений координат и проекций импульса имеем

$$\Delta p_{x} \Delta x \sim 2 \pi \hbar$$

$$\Delta p_{y} \Delta y \sim 2 \pi \hbar$$

$$\Delta p_{z} \Delta z \sim 2 \pi \hbar$$

Перемножая эти величины, получим, что искомый объем - $\Delta \Gamma = (2 \pi \hbar)^3$. Вычисления проведем при несущественном условии $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z = 1$ Для дальнейшего изложения воспользуемся свойством параболичности дисперсии (либо для свободного электрона в металле, либо для электрона в диэлектрике или полупроводнике у дна зоны):

$$E = \frac{\bar{p}^2}{2m^*}$$

Легко заметить, что при этом интервал энергий E ÷ E + dE в импульсном пространстве представляет собой шаровой слой. Теперь для подсчета состояний в зоне остается записать "вместимость" данного слоя через квантовые числа. Очевидно, что данному слою в сферической системе координат соответствует дифференциал объема:

$$d\Omega = 4\pi p^2 dp$$

Количество элементарных ячеек в таком объеме можно получить, разделив записанную величину на $\Delta\Gamma$. Соответственно, если учесть вырождение по спину, для количества состояний будем иметь:

$$dN = 2 \cdot \frac{d\Omega}{\Delta\Gamma} = 2 \cdot \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{p^2 dp}{\pi^2 \hbar^3}$$

Учитывая параболичность закона дисперсии можно записать через энергию электронов входящие в выражение квадрат импульса и его дифференциал:

$$p^{2} = 2 m^{*}E$$

$$dE = \frac{p dp}{m^{*}} \Rightarrow dp = \frac{m^{*} dE}{p} = \frac{m^{*} dE}{\sqrt{2 m^{*}E}} = \sqrt{\frac{m^{*}}{2 E}} dE$$

Подставляя полученные величины в формулу для dN, получаем

$$dN = \frac{1}{\pi^{2}\hbar^{3}} \cdot 2m^{*}E \cdot \sqrt{\frac{m^{*}}{2E}}dE = \frac{\sqrt{2} \cdot (m^{*})^{3/2}}{\pi^{2}\hbar^{3}}\sqrt{E} \cdot dE$$

Таким образом, для плотности электронных состояний в твердом теле в трехмерном случае имеем

$$D_{3}(E) = \frac{\sqrt{2} \cdot (m^{*})^{3/2}}{\pi^{2} \hbar^{3}} \sqrt{E}$$

Отметим некоторые важные свойства $D_3(E)$. Прежде всего, $D_3(E) \sim \sqrt{E}$ и, соответственно, $D_3(E)$ на дне разрешенной зоны (т.е. в методе эффективной массы при E=0) равна нулю. Изменение плотности состояний на дне зоны равна бесконечности. Учитывая энергетическую зависимость, можно также выделить хотя и медленный но рост плотности состояний при увеличении энергии электронов, т.е. состояния с большей энергией могут принять и большее количество электронов.

Весьма важным объектом изучения является поверхность твердого тела. При ее образовании (этот процесс так или иначе может быть представлен как "насилие" над бесконечным твердым телом, приводящим к его разлому) обрывается трансляция системы ненасыщенные И валентные связи поверхностных атомов могут принимать заряд. Таким образом, на поверхности твердого тела имеются электронные состояния, экспоненциально затухающие вглубь кристалла - поверхностные состояния. Тем самым на поверхности кристалла имеется двумерная электронная система и для определения ее свойств поинтересоваться плотностью состояний двумерного стоит электронного газа. Используя тот же алгоритм можно записать:

$$\Delta \Gamma = (2 \pi \hbar)^{2} \qquad d\Omega = 2 \pi p dp \qquad dN = 2 \cdot \frac{d\Omega}{\Delta \Gamma} = 2 \cdot \frac{2 \pi p dp}{(2 \pi \hbar)^{2}} = \frac{p dp}{\pi \hbar^{2}}$$

Теперь, считая, что закон дисперсии параболический, для импульса и его дифференциала имеем

$$p = \sqrt{2 m^* E} \qquad d p = \sqrt{\frac{m^*}{2 E}} d E$$

Подставляя эти величины в формулу для количества состояний, получаем

$$dN = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} dE$$
 ИЛИ $D_2(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2}$

Таким образом, в двумерной системе при параболическом законе дисперсии плотность состояний не зависит от энергии. Величина D₂, изменяется скачком

при E=0 от нулевого значения до $\frac{m^*}{\pi \hbar^2}$ и остается неизменной на всем протяжении поверхностной зоны. Следовательно, для двумерного электронного газа эффективность любого элементарного энергетического промежутка в разрешенной зоне одинакова.

<u>Задача 1</u>

Определить плотность электронных состояний для одномерной системы.

Задача 2

Вычислить эффективную массу электрона в единицах массы покоя вблизи дна разрешенной зоны 3-х мерной системы если его энергия равна kT при комнатной температуре, а величина плотности состояний при данной энергии составляет $3.5 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ eV⁻¹

<u>Задача 3</u>

Определить плотность состояний двумерной зоны если эффективная масса электрона в ней равна массе покоя. Результат представить в единицах cm⁻² eV⁻¹.

п.6 Концентрация электронов в твердом теле в условиях теплового равновесия. Металлы, полупроводники, диэлектрики.

Выяснив зависимость от энергии плотности электронных состояний возможно определить концентрацию носителей в зоне (вообще говоря, в системах разной размерности). Остается только вспомнить, что в условиях теплового равновесия электроны подчиняются распределению Ферми-Дирака. Таким образом, концентрация электронов в зоне равна

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) \cdot f(E) dE$$

где f(E) = $\frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{E_F}}$. Пределы интегрирования заменены на бесконечные,

хотя на самом деле интегрировать следует в пределах разрешенной зоны

(нижний предел ограничен определением D(E), верхний предел для не полностью заполненной зоны можно заменить на бесконечность вследствие сильной зависимости от энергии f(E)).

Рассмотрим важный случай подсчета концентрации свободных электронов реализуемый в металлах практически при любых температурах и в вырожденных полупроводниках при низких температурах (предполагается, что выполнено соотношение $kT << E_F$). В обоих вариантах функция Ферми-Дирака с высокой точностью может быть заменена на резкую ступеньку:

$$f(E) = \begin{cases} 1, \ 0 < E < E_{F} \\ 0, \ E > E_{F} \end{cases}$$

Подставляя f(E) в таком виде в записанный выше интеграл, для концентрации носителей имеем

$$n = \int_{0}^{E_{F}} D(E) dE$$

Далее будем полагать, что функция D(E) соответствует плотности состояний в трехмерном случае, т.е.

D(E) = D₃(E) =
$$\frac{\sqrt{2} \cdot (m^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}$$

Интеграл легко вычисляется:

$$n = \frac{\sqrt{2} \cdot (m^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{0}^{E_F} \sqrt{E} dE = \frac{\sqrt{2} \cdot (m^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \cdot \frac{2}{3} (E)^{3/2} |_{0}^{E_F}$$

Таким образом, установлена зависимость между концентрацией свободного электронного газа проводимости и величиной энергии Ферми:

n =
$$\frac{\left(2 \cdot m^* \cdot E_F\right)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}$$

Обычно, для металлов данное соотношение используется как раз для определения уровня Ферми, т.к. концентрация свободных электронов в металлах известной валентности полагается известной.

Задача

Определить величину энергии Ферми для двухвалентного металла, если в одном кубическом сантиметре содержится 5 · 10²² атомов.

Выше показано, что каждая энергетическая зона содержит ограниченное число энергетических уровней. В соответствии с принципом Паули в каждом квантовом состоянии, определяемым проекциями импульса, может разместиться не более двух электронов. При ограниченном числе электронов,

содержащихся в твердом теле, заполненными окажутся лишь несколько наиболее низких энергетических зон. По характеру заполнения зон электронами все тела можно разделить на две большие группы.

К первой группе относятся тела, у которых над целиком заполненными зонами располагается зона, заполненная лишь частично. Такая зона возникает в том случае, когда атомный уровень, из которого она образуется, заполнен в атоме не полностью, как это имеет место у щелочных металлов. Частично заполненная зона может образовываться также и вследствие наложения заполненных зон на пустые или частично заполненные, как это имеет место у бериллия и щелочно-земельных металлов. Таким образом, наличие разрешенной зоны, заполненной лишь частично, присуще металлам.

Ко второй группе относятся тела, у которых над целиком заполненными зонами располагаются пустые зоны или зона. Типичным примером таких тел являются химические элементы IV группы - углерод в модификации алмаза, кремний, германий и серое олово, имеющее структуру алмаза. К этой же группе тел относятся подавляющее большинство химических соединений оксиды, бориды, нитриды, карбиды, галогениды металлов, ковалентные соединения и т.д. Следовательно, наличие только пустых и полностью заполненных зон типично для диэлектриков.

Согласно сформулированной зонной теории твердых тел в методе эффективной массы, электроны внешних энергетических зон имеют практически одинаковую свободу движения во всех телах независимо от того, являются они металлами или диэлектриками. Несмотря на это, электрические свойства этих тел, в частности удельная электропроводность, различается у них на много порядков: у металлов $\sigma \sim 10^7 \text{ Om}^{-1}\text{m}^{-1}$, у хороших диэлектриков $\sigma < 10^{-11} \text{ Om}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Таким образом, наличие свободных электронов, способных перемещаться по кристаллу, является лишь необходимым условием появления у тел проводимости, но еще не достаточным. Для того чтобы сформулировать и достаточное условие, рассмотрим поведение в слабом внешнем поле (формально, в бесконечно слабом) электронов, находящихся в частично заполненных и целиком заполненных энергетических зонах кристалла.



Достаточным условием появления у тел высокой проводимости является наличие в их энергетическом спектре энергетических зон, заполненных электронами лишь частично, как это имеет место у типичных металлов. Отсутствие таких зон в энергетическом спектре практически исключает проводимость, что характерно для изоляторов (диэлектриков) при не слишком высоких температурах и внешних полях, а также для невырожденных полупроводников при низких температурах. Строго говоря, проводимость равна нулю только для непроводников при абсолютном нуле температуры. При невыполнении этого условия малая по величине проводимость присутствует, т.к. имеется ненулевая вероятность переброса носителей на свободные уровни. Такая проводимость у типичных полупроводников носит активационный зонный характер, у типичных диэлектриков - активационная прыжковая проводимость по дефектным уровням. В металлах ΜЫ имеем безактивационную зонную проводимость, которая сохраняется при переходе к сверхнизким температурам.

Хотелось бы отметить, что деление на диэлектрики и полупроводники достаточно условно. К диэлектрикам относят тела, имеющие относительно широкую запрещенную зону ($E_g > 3 \text{ eV}$), хотя уже сейчас получили распространение широкозонные полупроводники, у которых $E_g \sim 5 \text{ eV}$ (алмаз, нитрид бора и др.).

В заключении данного параграфа приведем несколько классификаций полупроводников. Выше уже отмечено условное деление полупроводников по Выделяют $\left(E_{\sigma} \leq 0.5 \text{ eV}\right)$ ширине запрещенной 30НЫ. узкозонные И широкозонные полупроводники ($3 eV \le E_g \le 5 eV$). Но при таком делении из рассмотрения выпадает весьма важный класс полупроводников с запрещенной (например, Si (1.1eV), Ge (0.7eV), GaAs (1.4eV) и т.п.). По ЗОНОЙ ~ 1 e V элементному составу матрицы возможно деление полупроводников на полупроводники - простые вещества (Si, Ge, Se, Te и др.) и полупроводники соединения (обычно бинарные: $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{IV}$, $A^{IV}B^{IV}$, $A^{IV}B^{VI}$ и др. и различного рода тройные соединения, которые образованы за счет замены в составе части элементов бинарных соединений на другие элементы той же группы, например, $A^{IV} B_{1-x}^{VI} C_x^{VI}$). По химическому составу (наличие или собственные отсутствие примесей): И примесные (говорят 0 слаболегированных полупроводниках ($N_0 \sim 10^{13} \div 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), легированных $(N_0 \sim 10^{15} \div 10^{17} \text{ сm}^{-3})$ и сильнолегированных $(N_0 \ge 10^{17} \text{ сm}^{-3}))$. Последние еще характеру примесей: разделяют донорные, акцепторные ПО И компенсированные. Наконец, возможно деление полупроводников ПО характеру электронного газа в зоне проводимости (или дырочного - B валентной зоне) в обычных условиях (обычно, при комнатной температуре) на

вырожденные и невырожденные. К вырожденным относятся, как правило, сильно легированные (но не сильно компенсированные) полупроводники, а к невырожденным - собственные и слаболегированные.

п.7 Собственные полупроводники.

Химически чистые полупроводники называются собственными полупроводниками. К ним относятся ряд чистых химических элементов и многие химические соединения (например, антимонид индия InSb). Другими словами, собственные полупроводники - это полупроводники, в которых практически отсутствуют примеси (обычно, если $N_0 \le 10^{13}$ сm⁻³ (т.е. один примесный атом приходится на более чем 10 миллиардов собственных атомов)).

При абсолютном нуле температуры валентная зона собственного полупроводника полностью заполнена, а зона проводимости - пуста. Поэтому в этом случае собственный полупроводник, как и диэлектрик, обладает нулевой проводимостью.

При повышении температуры вследствие термического возбуждения электронов валентной зоны часть из них приобретает энергию, достаточную для преодоления запрещенной зоны и переходу в зону проводимости. Это приводит к появлению в зоне проводимости свободных электронов, а в валентной зоне - свободных уровней, на которые могут переходить электроны этой зоны. При приложении к такому кристаллу внешнего поля в нем возникает электрический ток. Кристалл становится проводящим. Чем более узкая запрещенная зона и выше температура кристалла, тем больше электронов переходит в зону проводимости (вероятность перехода пропорциональна

 $exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$), и тем большую электропроводность приобретает полупроводник.

Так у Ge, имеющего $E_g = 0.7 \text{ eV}$ уже при комнатной температуре концентрация электронного газа в зоне проводимости достигает величины $n_i \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ и удельное сопротивление составляет всего лишь $\rho_i \approx 0.48$ Ом м. В то же время у алмаза, имеющего $E_g = 5.2 \text{ eV}$, n_i при комнатной температуре оказывается равной только $\approx 10^{-2} \text{ cm}^{-3}$ и $\rho_i \approx 10^8$ Ом м. Но уже при температуре в 600К удельное сопротивление алмаза становится того же порядка, что и у германия при комнатной температуре.

Очевидно, что электронный газ в зоне проводимости для собственного полупроводника невырожден. Используя этот факт, подсчитаем концентрацию свободных электронов. Химический потенциал в невырожденном полупроводнике вообще располагается в запрещенной зоне хотя бы на расстоянии нескольких kT от дна и потолка соответствующих зон. При этом возможна другая аппроксимация для функции распределения Ферми-Дирака:

$$f(E) = \left(exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) + 1\right)^{-1} \approx exp\left(\frac{E_F-E}{kT}\right)$$

Таким образом, для концентрации электронов в зоне проводимости

$$n = \int_{0}^{\infty} D(E) \cdot f(E) dE \approx \frac{\sqrt{2} (m^{*})^{3/2}}{\pi^{2} \hbar^{3}} \cdot exp \frac{E_{F}}{kT} \cdot \int_{0}^{\infty} \sqrt{E} \cdot exp \left(-\frac{E}{kT}\right) dE =$$

$$= \frac{\sqrt{2} (m^{*}kT)^{3/2}}{\pi^{2} \hbar^{3}} \cdot exp \frac{E_{F}}{kT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{(\pi m^{*}kT)^{3/2}}{\sqrt{2} (\pi \hbar)^{3}} \cdot exp \frac{E_{F}}{kT} = N_{C}^{*} \cdot exp \frac{E_{F}}{kT},$$

$$= \frac{\sqrt{2} (m^{*}kT)^{3/2}}{\pi^{2} \hbar^{3}} \cdot exp \frac{E_{F}}{kT} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{(\pi m^{*}kT)^{3/2}}{\sqrt{2} (\pi \hbar)^{3}} \cdot exp \frac{E_{F}}{kT} = N_{C}^{*} \cdot exp \frac{E_{F}}{kT},$$

где введенная величина N $_{C}^{*} = \frac{(\pi m^{*} k T)^{3}}{\sqrt{2} (\pi \hbar)^{3}}$ - эффективная плотность состояний в

зоне (в данном случае, в зоне проводимости). Заметим, что данная величина зависит от температуры и определяет характер электронного газа в зоне проводимости. Для того, чтобы электронный газ был невырожден необходимо выполнения условия n << N ^{*}_C. В случае сильного вырождения (этот результат был уже получен) можно записать концентрацию через ту же величину:

$$n = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot N \frac{*}{c} \cdot \left(\frac{E_F}{kT}\right)^{3/2}$$

Рассмотрим теперь более подробно поведение электронов в валентной зоне, в которой возникли свободные уровни вследствие перехода части электронов в зону проводимости. Под действием внешнего поля электроны валентной зоны теперь имеют возможность переходить на свободные уровни и создавать в кристалле электрический ток. Определим мгновенную силу этого тока.

Сила тока, создаваемого одним электроном, движущимся со скоростью v_i , равна

$$I_i = -e v_i$$

Результирующая сила мгновенного тока, создаваемого всеми электронами валентной зоны, равна

$$I = -e \sum_{i} v_{i}$$

где суммирование проводится по всем состояниям, занятыми электронами. Очевидно, что для зоны, заполненной электронами полностью, I = 0, т.к. любому электрону, имеющему скорость $+ v_i$, можно сопоставить электрон со скоростью $- v_i$.

Теперь представим, что в валентной зоне заняты все состояния, кроме одного, характеризующегося скоростью v_s. Суммарная сила тока в такой зоне равна

$$I = -e \sum_{i \neq s} v_i = -e \sum_i v_i + e v_s$$

Т.к. первое слагаемое правой части равно нулю, то

$$I = e v_s$$

Таким образом, суммарная сила тока всех электронов валентной зоны, имеющей одно вакантное состояние, эквивалентна силе тока, обусловленного движением в ней одной частицы с положительным зарядом (по величине равном заряду электрона), помещенной в это состояние. Такую фиктивную частицу называют дыркой. Соответственно, перемещение электронов в валентной зоне по освободившимся состояниям можно представить как движение дырочного газа. По данным представлениям имеет смысл говорить об эффективной плотности дырочных состояний в зоне. Для концентрации невырожденного дырочного газа имеем

$$\mathbf{p} = \mathbf{N} \mathbf{v} \cdot \mathbf{e} \mathbf{x} \mathbf{p} \left(- \frac{\mathbf{E}_{g} + \mathbf{E}_{F}}{\mathbf{k} \mathbf{T}} \right)$$

Где N $_{V}^{*} = \frac{\left(\pi m_{p}^{*} k T\right)^{3/2}}{\sqrt{2} (\pi \hbar)^{3}}$ - эффективная плотность дырочных состояний. Здесь m $_{p}^{*}$

- эффективная масса дырки, которая, вообще говоря, не равна эффективной массе электрона m^{*}_n. Заметим весьма важное свойство концентраций носителей в невырожденном полупроводнике: произведение концентраций при данной температуре является величиной, независящей от положения уровня Ферми:

$$n p = \frac{\left(\pi k T\right)^{3}}{2\left(\pi \hbar\right)^{6}} \cdot \left(m_{n}^{*} m_{p}^{*}\right)^{3/2} e x p \left(-\frac{E_{g}}{k T}\right)$$

Данная формула показывает, что при фиксированной температуре произведение концентраций электронов и дырок для данного полупроводника является величиной постоянной. В этом состоит закон действующих масс в применении к газу свободных носителей в полупроводниках.

После данных концептуальных определений, поясняющих фактически статистику подвижных носителей в невырожденном случае, возможно вычисление химического потенциала в собственном полупроводнике. Отправным очевидным выражением в такой системе служит равенство концентраций свободных электронов и дырок в соответствующих зонах

$$n_i = p_i$$

Подставляя полученные формулы, имеем

$$N_{C}^{*} \cdot exp \frac{E_{F}}{kT} = N_{V}^{*} \cdot exp \left(-\frac{E_{g} + E_{F}}{kT}\right)$$

Выражая химический потенциал из данного соотношения, окончательно получаем:

$$E_{F} = -\frac{E_{g}}{2} + \frac{3}{4} \cdot kT \cdot \ln \frac{m_{p}^{*}}{m_{n}^{*}}$$

Это выражение и определяет положение уровня Ферми в собственных полупроводниках. При абсолютном нуле температуры, как видно

$$E_{F} = -\frac{E_{g}}{2},$$

т.е. уровень Ферми располагается как раз посредине запрещенной зоны (Напомню, что энергия во всех формулах отсчитывается от дна зоны проводимости для электронов и от потолка валентной зоны для дырок). С повышением температуры химический потенциал смещается вверх к дну зоны проводимости, если $m_p^* > m_n^*$, или вниз к потолку валентной зоны, если $m_p^* < m_n^*$. Однако в большинстве случаев, когда эффективные массы не слишком сильно различаются в неузкозонных полупроводниках это смещение настолько незначительно, что им можно пренебречь и считать, что уровень Ферми в собственных полупроводниках располагается посредине запрещенной зоны. Подставляя теперь выражение для химического потенциала в выражение для концентрации свободных электронов (или дырок) в невырожденном случае, получим важный электрофизический параметр полупроводникового материала - собственную концентрацию носителей:

$$n_{i} = p_{i} = \frac{(\pi k T)^{3/2}}{\sqrt{2}(\pi \hbar)^{3}} \cdot (m_{n}^{*} m_{p}^{*})^{3/4} exp\left(-\frac{E_{g}}{2 k T}\right)$$

Из записанного выражения видно, что равновесная концентрация свободных носителей заряда в собственном полупроводнике определяется шириной температурой полупроводника. запрещенной ЗОНЫ И Причем данная зависимость весьма резкая. Так, уменьшение E c 1.1eB (Si) до 0.08eB (серое олово) приводит к увеличению концентрации на 9 порядков; увеличение температуры Ge со 100К до 600К повышает n на 17 порядков. Таким образом, очевидной становится экспоненциальная зависимость собственной концентрации свободных носителей от ширины запрещенной зоны, которая (если быть точными) пропорциональна $exp\left(-\frac{E_g}{2 k T}\right)$ - своего рода вероятности

перехода с уровня Ферми $\rm E_{\ F}$ = $\rm E_{\ g}$ / 2 .

Последняя формула позволяет сформулировать закон действующих масс в наиболее простом и прозрачном виде

$$np = n_i^2$$

Хотелось бы еще раз отметить, что говоря здесь о величинах n, p, n_i, p_i имеются ввиду равновесные концентрации свободных носителей, отвечающие условию термодинамического равновесия системы.

В качестве примера в таблице приведены основные электрофизические свойства и характеристики зонной структуры трех типичных собственных полупроводников при комнатной температуре:

Кристалл	E_g , eV	n_i , cm ⁻³	р _і , Ом м	m_n^* / m	$m \frac{*}{p} / m$
InSb	0.17	$1.4 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{-5}$	0.015	0.18
Ge	0.66	$3 \cdot 10^{13}$	0.48	0.56	0.59
Si	1.12	$\sim 10^{10}$	$2 \cdot 10^{3}$	1.08	0.37

<u>Задача 1</u>

При какой температуре эффективная плотность состояний в зоне проводимости в GaAs ($E_g = 1.4 \text{ eV}$, $m_n^* = 0.068 \cdot \text{m}$) равна $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$? Оценить собственную концентрацию носителей в данном полупроводнике при данной температуре.

<u>Задача 2</u>

Определить ширину запрещенной зоны в полупроводнике, в котором эффективные массы свободных электрона и дырки равны массе покоя электрона, а собственная концентрация носителей при комнатной температуре составляет 10¹⁰ с m⁻³. Результат вывести в электрон-вольтах.

<u>Задача 3</u>

Вычислить эффективную плотность электронных состояний в двухмерной системе. Использовать результат для определения концентрации невырожденного двумерного электронного газа в поверхностной зоне при комнатной температуре, если эффективная масса носителя равна массе покоя электрона и $E_F = -0.1 \text{ eV}$

п.8 Примесные полупроводники.

Полупроводники любой степени чистоты содержат всегда примесные атомы, создающие свои собственные энергетические уровни, получившие

название примесных уровней. Эти уровни могут располагаться как в разрешенной, так и в запрещенной зонах полупроводника (второй случай встречается чаще). На практике примесь вводится сознательно для придания полупроводнику необходимых свойств. На этом тезисе стоит заострить внимание, поскольку без легирования немыслима современная полупроводниковая технология и вообще электроника полупроводников. При прочих равных условиях только изменением концентраций примесей различного вида возможно пространственная модуляция электрофизических параметров структур, и самое главное, возможно изменение концентрации свободных носителей заряда.

Основные типы примесных уровней - донорные и акцепторные. Примесный атом при этом может располагаться как в узле кристаллической решетки, так и в междоузлье. Донорные состояния образуются как правило при легировании полупроводникового материала более низкой валентности примесью в узле более высокой валентности, или при легировании примесью в междоузлье, имеющей низкий потенциал ионизации. Типичными примерами являются пятивалентные атомы (N, P, As) в кристаллах четырехвалентных элементов (Si, Ge) в случае размещения примеси в узлах и атомы щелочных металлов практически в любых полупроводниках.

Предположим, что в кристалле германия часть собственных атомов замещена атомами пятивалентного мышьяка. Пятый электрон мышьяка в образовании связи не участвует. Он продолжает двигаться в поле примесного атома, ослабленного в германии в $\varepsilon = 16$, образуя водородоподобное состояние. Вследствие ослабления поля радиус орбиты электрона увеличивается в 16 раз - боровский радиус:

$$r_0 = \frac{\varepsilon \hbar^2}{m_n^* e^2}$$

Энергия связи электрона в этом состоянии можно примерно вычислить исходя из кулоновского закона взаимодействия:

$$E_{d} = -\frac{e^{2}}{\epsilon r_{0}}$$

Данный закон не учитывает экранирование атомного поля свободными носителями заряда. Однако, можно установить, что энергия связи уменьшается пропорционально ϵ^2 , в данном случае в 256 раз, становясь равной по абсолютной величине 0.01 эВ. При сообщении электрону такой энергии он отрывается от атома и приобретает способность свободно перемещаться в решетке, превращаясь, таким образом, в электрон проводимости.

Вследствие уменьшения энергии активации носителей положение уровня Ферми в примесных полупроводниках может быть существенно отличным по сравнению с его положением в соответствующих собственных полупроводниках. В частности, при абсолютном нуле температуры уровень Ферми располагается посредине между примесным уровнем и дном зоны проводимости в случае донорного уровня или потолком валентной зоны в случае акцепторного уровня. При ненулевой температуре имеются три выделенных диапазона, которые характеризуются различной эффективностью электроактивной примеси.

<u>Область низких температур</u>. При низких температурах средняя энергия тепловых колебаний решетки kT значительно меньше ширины запрещенной зоны, вследствие чего эти колебания не могут обеспечить заметное возбуждение электронов валентной зоны и переброс их в зону проводимости. Но этой энергии может оказаться достаточной для ионизации примесных уровней. Поэтому в области низких температур T << $\frac{|E_d|}{k}$ в примесных полупроводниках происходит возбуждение лишь с примесных уровней. Концентрация свободных носителей заряда в основном пропорциональна $exp(\frac{E_d}{2 \, k \, T})$ (или $exp(\frac{E_a}{2 \, k \, T})$) и по величине превышает собственную концентрацию носителей в этом температурном диапазоне.

<u>Область средних температур (область истощения примесей)</u>. По мере повышения температуры концентрация электронов в зоне проводимости увеличивается, концентрация электронов на донорных уровнях уменьшается и при $T \sim \frac{\left| E_{d} \right|}{k}$ донорные уровни истощаются. Аналогично ведут себя акцепторные уровни в дырочных полупроводниках.

При полном истощении примесей концентрация электронов в зоне проводимости электронного полупроводника становится практически равной концентрации донорной примеси, т.е.

 $n \approx N_d$,

а концентрация дырок в дырочном полупроводнике - концентрации акцепторной примеси

$$p \approx N_a$$

Температура истощения примесей T_s тем выше, чем больше энергия активации примеси и ее концентрация. Для германия, например, содержащего $N_d = 10^{16}$ сm⁻³ и $E_d = -0.01$ eV, температура истощения примеси $T_s \approx 30$ K.

<u>Область высоких температур (область собственной проводимости)</u>. При дальнейшем повышении температуры происходит увеличение концентрации свободных носителей за счет возбуждения собственных уровней, полупроводник все более приближается к состоянию собственного полупроводника, вследствие чего уровень Ферми приближается к положению уровня Ферми в собственном полупроводнике. Но до тех пор, пока концентрация собственных носителей остается много меньше концентрации примеси, суммарная концентрация носителей в полупроводнике

$$n = n_i + N_d \approx N_d$$

Однако при достаточно высоких температурах концентрация собственных носителей может не только достичь величины N_d , но и значительно превзойти ее ($n_i >> N_d$). В этом случае

$$n = n_i + N_d \approx n_i$$

Это соответствует переходу к собственной проводимости полупроводника. Температура T_i такого перехода тем выше, чем больше ширина запрещенной зоны полупроводника и концентрация примеси в нем. Для германия, содержащего $N_d = 10^{16}$ сm⁻³, $T_i = 450$ K.



Задача

Определить радиус орбиты электрона на примесном водородоподобном уровне и энергию связи в полупроводниковой системе с параметрами ε = 12, m^{*} = 0.1m. Радиус вывести в ангстремах, энергию - в электрон-вольтах. Глава 3. Диэлектрические свойства твердых тел.

п1. Поляризуемость и статическая диэлектрическая проницаемость неполярных диэлектриков.

Известно, что для полноты описания электростатического поля в веществе к вектору є надо добавить ещё один вектор (рили р). Поэтому уравнения электростатики надо дополнить ещё одним векторным уравнением. Принципиальный способ получения такого уравнения содержится в самом определении вектора поляризации р. Если известна атомная структура вещества, то в принципе можно рассчитать смещения электронов и атомных ядер, которые они получают при внесении вещества в электрическое поле. После этого можно вычислить вектор поляризации и тем самым получить недостающее уравнение. Ясно, что в зависимости от конкретных структур путем должны получаться весьма разнообразные и таким сложные соотношения. Универсальная связь в общем случае (т.е. при любых значениях напряженности электрического поля) между векторами р и Е, пригодной для всех веществ, не существует. Однако, опираясь на эксперимент, можно получить недостающее уравнение по крайней мере для изотропных неполярных диэлектриков. Опыт показывает, что для обширного класса таких твердых тел и широкого круга явлений связь между векторами р и е линейна и однородна. Такая закономерность объясняется тем, что напряженности макроскопических электрических полей обычно малы по сравнению с напряженностью внутриатомных микрополей. Если среда изотропна, то векторы Р и Е - коллинеарны:

$$\vec{P} = \chi \vec{E}$$
,

где χ - диэлектрическая восприимчивость (в общем случае $\chi = \chi(\rho, T)$). Для вектора электрической индукции имеем:

$$D = \varepsilon E$$
,

где $\varepsilon = 1 + 4 \pi \chi$ - диэлектрическая проницаемость диэлектрика. Этой величиной обычно и характеризуют индивидуальные свойства диэлектрика (макроскопическая величина).

В кристаллах направления векторов Р и Е не совпадают. Соотношение заменяется здесь более общей линейной однородной зависимостью:

$$P_{x} = \chi_{xx} E_{x} + \chi_{xy} E_{y} + \chi_{xz} E_{z}$$

$$P_{y} = \chi_{yx} E_{x} + \chi_{yy} E_{y} + \chi_{yz} E_{z}$$

$$P_{z} = \chi_{zx} E_{x} + \chi_{zy} E_{y} + \chi_{zz} E_{z}$$

или $P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j$ (i, j = x, y, z). χ_{ij} - тензор диэлектрической восприимчивости. Аналогично, $D_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j$ и соответственно, $\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij}$. Данная теория излагается в электростатике.

Поляризация \vec{P} определяется как дипольный момент единицы объема, усредненный по объему элементарной ячейки кристалла. Локальное поле в некоторой точке в системе с изотропным или кубическим распределением атомов может быть получено усреднением полей диполей в наиболее простом виде:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}$$

Записанная формула — формула Лорентца; она утверждает, что поле, действующее на атом равно сумме макроскопического внешнего поля \vec{E} и поля, обусловленного поляризацией всех других атомов образца $\frac{4\pi}{P}$.

Поляризуемость атома определяется через локальное электрическое поле:

$$\vec{p} = \alpha E_{loc}$$

где \vec{p} - дипольный момент атома. Заметим, что α – есть характеристика атома (или иона), в то время как диэлектрическая проницаемость (или восприимчивость) будет зависеть также и от того, как атомы расположены в твердотельной системе.

α – размерная величина: [α] = см³. Поляризация кристалла может быть приближенно записана в виде суммы произведений поляризуемостей атомов (ионов) на соответствующие локальные электрические поля:

$$P = \sum_{j} N_{j} p_{j} = \sum_{j} N_{j} \alpha_{j} E_{loc} (j)$$

Здесь N_j число атомов в единице объема (концентрация), имеющих поляризуемость α_j и $E_{loc}(j)$ - локальное поле, действующее на j-ый атом. Теперь найдем связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостями атомов. Очевидно, что для этого нужно знать зависимость между макроскопическим и локальным электрическими полями. Если локальное поле задается формулой Лорентца, то

$$P = \sum_{j} N_{j} \alpha_{j} \left(E + \frac{4\pi}{3} P \right)$$

Отсюда имеем

$$\chi = \frac{P}{E} = \frac{\sum_{j} N_{j} \alpha_{j}}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum_{j} N_{j} \alpha_{j}}$$

Вспоминая, что $\varepsilon = 1 + 4 \pi \chi$ получаем

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} \sum_{j} N_{j} \alpha_{j}$$
 - Формула Клаузиуса-Мосотти.

п.2 Взаимодействие электронов и экранирование электрического поля в металлах.

Теория электронной обычно формулируется структуры В одноэлектронной модели: каждый электрон рассматривается как независимая частица. движущаяся В поле заданного потенциала, И эффектами взаимодействия между электронами проводимости пренебрегаем. Известно, однако, что взаимодействие вовсе не мало; одна его часть, дальнодействующая, обусловливает кулоновские силы между зарядами, а другую часть составляют так называемые обменные силы, связанные с антисимметрией волновых функций.

Ha было бы первый взгляд можно подумать, что эффекты взаимодействия можно учесть с помощью самосогласованной процедуры Хартри или Хартри-Фока, которая приводит в соответствие атомные с распределением валентных потенциалы заряда электронов. Однако программу последовательным образом отнюдь выполнить нелегко, И приходится прибегать к тем или иным аппроксимациям. Так иногда предполагают, что электрон находящийся в данной ячейке, чувствует только потенциал, обусловленный заряженным ионом одной этой ячейки; все остальные ячейки считаются электрически нейтральными.

Поэтому в последнее время большие усилия были затрачены на исследование задачи многих тел - задачи о газе электронов, взаимодействующих друг с другом по закону Кулона (кулоновский газ). В настоящий момент основные эффекты, обусловленные взаимодействием, хорошо поняты. Большая часть соответствующей теории изложена весьма сложным формальным языком, однако главные результаты удивительно просты, и их можно получить с помощью элементарных соображений.

Рассмотрим поведение газа свободных электронов под действием некоторого нестационарного возмущения. Пусть на электрон, находящийся в момент времени t в точке \bar{r} , действует потенциал

$$\delta U(\vec{r},t) = U \cdot \exp(i\vec{q}\cdot\vec{r}) \cdot \exp(\omega t) \cdot \exp(\alpha t) \qquad (*)$$
Таким образом, накладываем на систему возмущение с частотой ω и волновым вектором \bar{q} , медленно возрастающее с постоянной времени α . Действуя на состояние с волновой функцией $\psi_{\bar{k}}^{(0)} = \exp i\{\bar{k}\,\bar{r} + E(\bar{k})\cdot t/\hbar\}$, возмущение подмешивает к нему другие состояния, так что волновая функция принимает вид:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r},t) = \Psi_{\vec{k}}^{(0)}(\vec{r},t) + b_{\vec{k}+\vec{q}}(t) \cdot \Psi_{\vec{k}+\vec{q}}^{(0)}(\vec{r},t),$$

где $b_{\bar{k}+\bar{q}}(t)$ - коэффициенты, вычисляемые в первом порядке теории возмущений

$$b_{\vec{k}+\vec{q}}(t) = \frac{\int \left(\psi_{\vec{k}+\vec{q}}^{(0)}\right)^* \delta U \psi_{\vec{k}}^{(0)} d\vec{r}}{E\left(\vec{k}\right) - E\left(\vec{k}+\vec{q}\right) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} = \frac{U \cdot \exp\left(i\omega t\right) \cdot \exp\left(\alpha t\right)}{E\left(\vec{k}\right) - E\left(\vec{k}+\vec{q}\right) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} - pesyntat,$$

непосредственно следующий из нестационарного уравнения Шредингера для функции $\psi_{\bar{k}}$, в котором к невозмущенному гамильтониану - оператору кинетической энергии $\mathbf{e}(\bar{k})$ - добавлена величина $\delta \cup$, предполагаемая малой.

Теперь посмотрим, как меняется плотность заряда в результате такого изменения электронных волновых функций. Пусть электроны движутся в своеобразном желе - в однородной среде положительного заряда. Тогда

$$\begin{split} \delta \rho(\vec{r},t) &= e \sum_{\vec{k}} \left\{ \left| \psi_{\vec{k}}(\vec{r},t) \right|^2 - 1 \right\} = e \sum_{\vec{k}} \left[\left\{ exp(-i\vec{k}\vec{r}) + b_{\vec{k}+\vec{q}}^*(t) \cdot exp(-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}) \right\} \times \right. \\ &\times \left\{ exp(i\vec{k}\vec{r}) + b_{\vec{k}+\vec{q}}(t) \cdot exp(i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}) \right\} - 1 \right] \approx \\ &\approx e \sum_{\vec{k}} \left\{ b_{\vec{k}+\vec{q}}(t) \cdot exp(i\vec{q}\vec{r}) + b_{\vec{k}+\vec{q}}^*(t) \cdot exp(-i\vec{q}\vec{r}) \right\} \end{split}$$

Здесь опущен член порядка | b |² и суммирование проводится по всем заполненным состояниям.

Поскольку $\delta \rho$ - вещественная величина, видно что волна (*) создает возмущения двух типов в распределении заряда: одно распространяется вместе с волной, другое сдвинуто по фазе на 180 градусов. Заметим, что энергия возмущения должна быть вещественной, т.е. к волне (*) надо добавить комплексно сопряженное выражение:

$$\delta U^{*}(\vec{r},t) = U \cdot \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{r}) \cdot \exp(-\omega t) \cdot \exp(\alpha t)$$

Тогда оказывается, что изменение плотности заряда следует за полным возмущением без добавления каких-либо лишних фурье-компонент, т.е.

$$\delta \rho = e \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{U}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} + \vec{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} + \frac{U}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} - \vec{q}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right\} \times$$
(**)

 $\times \exp (i \vec{q} \cdot \vec{r}) \cdot \exp (i \omega t) \cdot \exp (\alpha t) +$ компл. сопр.

Чтобы несколько обобщить этот результат, введем функцию $f^{(0)}(\vec{k})$ вероятность того, что в невозмущенном металле состояние с волновой функцией $\psi_{\vec{k}}^{(0)} = \exp i\{\vec{k}\cdot\vec{r} + \mathbf{E}\cdot(\vec{k})\cdot\mathbf{t}/\hbar\}$ заполнено; в ординарном случае данная функция распределения - функция Ферми-Дирака

f⁽⁰⁾(E) =
$$\frac{1}{\exp \frac{E - \mu}{kT} + 1}$$

Заменяя переменную суммирования \bar{k} во втором слагаемом на $\bar{k} + \bar{q}$, можем переписать (**) в следующем виде:

$$\delta \rho = eU \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{f^{(0)}(\vec{k}) - f^{(0)}(\vec{k} + \vec{q})}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} + \vec{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right\} \times$$

$$(***)$$

× exp $(i\overline{q}\overline{r}) \cdot exp (i\omega t) \cdot exp (\alpha t) + компл. сопр.$

причем суммирование ведется теперь по всем состояниям.

Это распределение заряда создает потенциальное поле, действующее на электроны посредством кулоновских сил. Обозначим его через $\delta \Phi(\bar{r},t)$; согласно уравнению Пуассона имеем

$$7^{2}(\delta \Phi) = -4\pi \mathbf{e} \cdot \delta \rho \qquad (****)$$

Используя линейность оператора Лапласа и малость возмущения, можно считать, что бф меняется в пространстве и во времени так же, как и бр, т.е.

$$\delta \Phi(\bar{r},t) = \Phi \cdot \exp(i\bar{q}\bar{r}) \cdot \exp(i\omega t) \cdot \exp(\alpha t) + Kom ππ. comp. (****)$$

$$-q^{2}\Phi = -4\pi e^{2}U\sum_{\vec{k}}\left\{\frac{f^{(0)}(k) - f^{(0)}(k + \vec{q})}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} + \vec{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha}\right\}$$

или

$$\Phi = \left[\frac{4\pi e^{2}}{q^{2}}\sum_{\vec{k}} \left\{\frac{f^{(0)}(\vec{k}) - f^{(0)}(\vec{k} + \vec{q})}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} + \vec{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha}\right\}\right] \cdot U$$

Такова потенциальная энергия связанная с перераспределением заряда, обусловленным действием исходного потенциала δU . Но сам этот новый потенциал $\delta \Phi$ также нужно рассматривать как возмущение, влияющее на распределение электронов. Чтобы расчет был самосогласованным начальное возмущение δU уже должно содержать $\delta \Phi$. Иными словами:

$$\delta U(\vec{r},t) = \delta V(\vec{r},t) + \delta \Phi(\vec{r},t),$$

где $\delta V(\vec{r},t)$ есть истинный внешний потенциал, действующий на систему. Введем этот потенциал в виде

$$\delta \, V \left(\, \vec{r} \, , t \, \right) \, = \, V \, \cdot \exp \, \left(i \vec{q} \, \vec{r} \, \right) \cdot \exp \, \left(i \omega \, t \, \right) \cdot \exp \, \left(\alpha \, t \, \right) \, + \, \text{комп.} \quad \text{conp.}$$

Тогда подстановка в уравнение Пуассона для фурье-амплитуд дает:

$$U = V + \left[\frac{4\pi e^{2}}{q^{2}}\sum_{\bar{k}} \left\{\frac{f^{(0)}(\bar{k}) - f^{(0)}(\bar{k} + \bar{q})}{E(\bar{k}) - E(\bar{k} + \bar{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha}\right\}\right] \cdot U$$

ИЛИ U = $\frac{V}{\epsilon(\bar{q}, \omega)}$

ГДе
$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{f^{(0)}(\vec{k}) - f^{(0)}(\vec{k} + \vec{q})}{E(\vec{k} + \vec{q}) - E(\vec{k}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \right\}$$

Иными словами, эффективный потенциал U (фурье-амплитуда), действующий на электроны, есть не просто приложенный потенциал V, а эта величина, деленная на диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\bar{q},\omega)$, которая зависит от длины волны и частоты приложенного возмущения. Выражение для $\varepsilon(\bar{q},\omega)$, называемое формулой Линдхарда, весьма сложно по структуре и выражает собой весьма важное коллективное свойство свободного электронного газа - экранирование возмущения.

Выше получен результат для одной фурье-компоненты, но поскольку на различных стадиях вычислений (представлении возмущенной волновой функции, пренебрежение слагаемым порядка $|b|^2$ в δ_{ρ}) были линеаризованы уравнения, эффекты происходящие от различных фурье-компонент можно просто просуммировать. Таким образом, если представить δ_{V} в виде интеграла Фурье

$$\delta V(\vec{r},t) = \int \int V(\vec{q},\omega) \cdot \exp(i\vec{q}\vec{r}) \cdot \exp(i\omega t) d\vec{q} d\omega ,$$

то эффективный потенциал, действующий на электроны есть

$$\delta U(\bar{r},t) = \int \int \frac{V(\bar{q},\omega)}{\varepsilon(\bar{q},\omega)} \cdot \exp(i\bar{q}\bar{r}) \cdot \exp(i\omega t) d\bar{q} d\omega$$

п.3 Экранирование электростатического поля в металлах.

Рассмотрим действие статического возмущения, положив $\omega = 0$. Исследуем сначала вид функции $\varepsilon(\bar{q}, 0)$ при значениях волнового вектора (вектора возмущения) \bar{q} вблизи $\bar{q} = 0$. В этом случае в формуле для функции диэлектрического отклика можно приближенно взять

$$\mathbf{E}\left(\mathbf{k} + \bar{\mathbf{q}}\right) - \mathbf{E}\left(\mathbf{k}\right) \approx \bar{\mathbf{q}} \cdot \nabla_{\bar{\mathbf{k}}} \mathbf{E}\left(\mathbf{k}\right),$$

и, поскольку функция $f^{(0)}(\vec{k})$ зависит только от энергии $E(\vec{k})$,

$$\mathbf{f}^{(0)}(\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{q}}) - \mathbf{f}^{(0)}(\vec{\mathbf{k}}) \approx \vec{\mathbf{q}} \cdot \frac{\partial \mathbf{f}^{(0)}}{\partial \mathbf{E}} \nabla_{\vec{\mathbf{k}}} \mathbf{E}(\vec{\mathbf{k}}).$$

В указанных условиях при расчете диэлектрической проницаемости теперь можно заменить суммирование интегрированием (будем помнить, что

теперь сумма в принципе распространяется на все состояния, заполненные и пустые). В результате получаем

$$\varepsilon(\vec{q},0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \int \frac{\vec{q} \cdot \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})}{\vec{q} \cdot \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})} \cdot \left(-\frac{\partial f^{(0)}}{\partial E}\right) d\vec{k} =$$
$$= 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \int \left(-\frac{\partial f^{(0)}}{\partial E}\right) \cdot D(E) dE = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2}$$

где

$$\lambda^2 = 4 \pi e^2 D (E_F)$$

Видно, что $\varepsilon \to \infty$ при $q \to 0$. В соответствии с формулой, определяющей потенциал внутри металла $U = \frac{V}{\varepsilon(\bar{q}, \omega)}$, это означает, что $U \to 0$ при $q \to 0$ и

фиксированном v. Иными словами, внешнее поле с большими длинами волн почти полностью экранируется в результате перераспределения электронов.

Тот же результат можно получить и с помощью более простых соображений в приближении Томаса-Ферми. Пусть потенциал возмущения в некоторой точке \bar{r} есть δU . Тогда функция распределеня электронов поднимется на эту величину по сравнению со своим значением в той точке, где $\delta U = 0$. Но это означает, что уровень Ферми изменится, если электроны не станут уходить из возмущенной области. Фактически именно это и должно произойти, поскольку в состоянии термодинамического равновесия уровень Ферми постоянен в объеме.

Если энергия δU невелика, то можно считать, что слой такой толщины срезается с верха распределения, т.е. локальная концентрация электронов изменяется на величину

$$\delta n(\vec{r}) = -D(E_F) \cdot \delta U(\vec{r})$$

Но изменение концентрации соответствует изменению локальной плотности заряда, которое в свою очередь вызывает изменение потенциала δΦ(r). Последняя величина должна удовлетворять уравнению Пуассона

$$\Delta (\delta \Phi) = -4\pi e^{2} \delta n (\bar{r}) = 4\pi e^{2} D (E_{F}) \cdot \delta U (\bar{r}) = \lambda^{2} \cdot \delta U$$

Если теперь преобразовать по Фурье данное уравнение, то получим записанное ранее выражение для фурье-амплитуд. Вместо суммы по \bar{k} уже стоит величина $D(E_F)$, и снова приходим к выражению для диэлектрической проницаемости при малых возмущениях.

Типичный случай возмущения в твердом теле представляет собой электростатическое поле вокруг заряженной примеси. Задача состоит в исследовании влияния точечного заряда на газ свободных электронов и выяснения вида потенциала, вызванного данным возмущением.

Провести соответствующий расчет проще всего, предположив, что потенциалы $\delta \cup$ и $\delta \Phi$ в записанном уравнении Пуассона одинаковы везде, кроме быть может самого места локализации центра. Уравнению

$$\Delta(\delta \mathbf{U}) = \lambda^2 \cdot \delta \mathbf{U}$$

удовлетворяет решение вида

$$\delta U = \frac{e^2}{r} \cdot exp(-\lambda r),$$

выбранное таким образом, чтобы оно вело себя подобно потенциалу точечного заряда вблизи точки r = 0. Получили экранированный кулоновский потенциал или потенциал Юкавы, экспоненциально спадающий при удалении от центра. Величину $1/\lambda$ называют радиусом экранирования. В соответствии с общим принципом экранирования электроны не "замечают" зараженной примеси, находясь на расстоянии нескольких таких радиусов от нее. В металле этот радиус порядка межатомного расстояния, в полупроводнике он намного больше.

Получим теперь этот же результат с помощью найденного ранее выражения для диэлектрической проницаемости. В данном случае роль внешнего поля δV играет кулоновский потенциал

$$\delta V = \frac{e^2}{r}$$

Хорошо известен фурье-образ этой функции:

 $V(\bar{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2}$

Отметим, что фурье-амплитуда имеет сингулярность при q = 0, что соответствует бесконечной "области действия" кулоновского потенциала.

С помощью выражений для соотношения фурье-амплитуд для полей и статической диэлектрической проницаемости в металле получаем для экранированного потенциала выражение

$$U(\bar{q}) = \frac{4\pi e^{2}}{\lambda^{2} + q^{2}}$$

Это есть не что иное, как фурье-образ уже полученного потенциала Юкавы. Особенность в $\epsilon(\bar{q},0)$ при $\bar{q} \rightarrow 0$ сокращается с особенностью в $V(\bar{q})$, что приводит к исчезновению дальнодействующей части кулоновского потенциала.

п.4 Сингулярность экранирования. Эффект Кона и осцилляции Фриделя.

Формула для статической диэлектрической проницаемости металла справедлива только приближенно (она, в частности дает существенную ошибку в непосредственной близости от точечного заряда или другого сильно

неоднородного поля, где доминируют немалые возмущения). Чтобы исследовать характер экранирования на небольших расстояниях, надо вычислить сумму по всем состояниям, входящую в ε для больших значений \bar{q} . Результат разумеется зависит от вида изоэнергетических поверхностей, т.е. закона дисперсии $E(\bar{k})$. В конкретном случае для модели свободных электронов при абсолютном нуле температуры расчет несложен и выполняется непосредственным интегрированием по \bar{k} - пространству. Ответ гласит:

$$\varepsilon(\vec{q},0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \frac{3n}{2 \cdot E_F} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \cdot \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right\}$$

где к_г - радиус сферы Ферми.

Если представить это выражение формально в виде $\varepsilon(\vec{q}, 0) = 1 + \frac{\lambda^2(q)}{q^2}$, то величина λ окажется функцией от q (рис.), которая при $q \to 0$ стремится к значению $\lambda^2 = 4 \pi e^2 D(E_F)$:



Как видно, эффективная длина экранирования (λ⁻¹) растет с увеличением q. Другими словами, получили очень важный результат: коротко волновые компоненты потенциала экранируются все с бо́льшим и бо́льшим трудом.

Рассмотрим поведение зависимости $\varepsilon(\bar{q}, 0)$ непосредственно при $q = 2 k_F$, когда входящий в выражение логарифм имеет сингулярность. Это свойство отвечает некоторому реальному эффекту. Происхождение сингулярности связано наличием сомножителя $f^{(0)}(\bar{k}) - f^{(0)}(\bar{k} + \bar{q})$ под знаком суммы в исходном выражении. Как следствие нужно рассматривать только те значения \bar{k} , для которых состояние с волновой функцией $\psi_{\bar{k}}^{(0)}$ заполнено, а состояние $\psi_{\bar{k}+\bar{q}}^{(0)}$ пусто, или наоборот. Для небольших значений q такие состояния

принадлежат лишь двум малым областям на поверхности Ферми. С увеличением вектора возмущения эти области постепенно расширяются, так что сумма увеличивается (т.е. на бо́льшее воздействие система отвечает бо́льшей реакцией, но уже меньшей эффективностью). Наконец достигается такое значение q, при котором вся сфера дает вклад в сумму. Очевидно что это имеет место, когда

$$q = q_c = 2k_F$$

При дальнейшем увеличении q в сумме по к никаких новых членов больше не появляется, и поэтому функциональная зависимость суммы от q изменяется, несмотря на то, что каждый член суммы остается непрерывной функцией \bar{q} . Однако вклад от последнего небольшого участка сферы, захватываемого непосредственно перед тем, как q достигает значения $q = 2 k_{E}$, невелик, и в результате особенность оказывается не очень сильной. Сама диэлектрическая проницаемость остается непрерывной, но производная $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon}$ логарифмически $q = q_c$. Этот результат обобщить на расходится при можно случай произвольной поверхности Ферми (т.е. для непараболического закона дисперсии).

В сингулярности экранирования - происхождение эффекта Кона в спектре колебаний решетки. Фонону с волновым вектором q соответствует благодаря движению ионов потенциал с соответствующими фурьекомпонентами. Электроны перераспределяются, экранируя это поле. В результате ионы взаимодействуют друг другом посредством с ЭТОГО экранированного поля, обратно пропорционального ε(q). Таким образом, изменяются силы взаимодействия между ионами и частота колебаний, отвечающая за это взаимодействие, зависит от $\epsilon(\bar{q})$. Наличие хоть и устранимой, но особенности у $\epsilon(\bar{q})$ отражается таким образом, на фононной частоте.

Наличие сингулярности у функции диэлектрического отклика приводит и к другому интересному следствию. Подставим выражение для $\epsilon(\bar{q},0)$ в формулу для фурье-образа экранированного потенциала точечного заряда. Согласно общему алгоритму, получим для потенциала на расстоянии г следующее выражение:

$$U(\bar{r}) = 4\pi e^{2} \int \left\{ q^{2} + 4\pi e^{2} \cdot \frac{3n}{2 \cdot E_{F}} \left[\frac{1}{2} + \frac{4k_{F}^{2} - q^{2}}{8k_{F}q} \cdot \ln \left| \frac{2k_{F} + q}{2k_{F} - q} \right| \right] \right\}^{-1} exp(-i\bar{q}\cdot\bar{r})d\bar{q}$$

Без всякого расчета можно проверить, что наличие сингулярности при $q = q_c$ приведет к появлению особого вклада в потенциал $U(\vec{r})$. Вместо плавной экспоненциальной функции получим в результате потенциал, содержащую

осциллирующую добавку с волновым числом 2 k_F - осцилляции Фриделя. На больших расстояниях от центра для плотности избыточного заряда найдем:

$$\delta \rho \sim \frac{\cos(2k_F r + \eta_\ell)}{r^3}$$

Интересно, что по соседству с точечным зарядом электроны не просто скучиваются: имеются области, В которой избыточная плотность отрицательная, т.е. электроны от туда выталкиваются. Это обстоятельство понимания явлений. имеет большое значение ДЛЯ связанных co взаимодействием между примесями.

п.5 Диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Макроскопическая диэлектрическая проницаемость металла стремится к бесконечности при $q \rightarrow 0$ вследствие того, что металл обладает высокой проводимостью. В полупроводнике или изоляторе, однако проводимость мала; если не учитывать теплового возбуждения носителей заряда, ее можно считать равной нулю. Следовательно, статическая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\bar{q}, 0)$ должна оставаться конечной для больших длин волн.

Аналитически это объясняется наличием запрещенной зоной между заполненными и пустыми состояниями. Таким образом, знаменатель в сумме, имеющий вид $E(\bar{k} + \bar{q}) - E(\bar{k})$, не дает особенности при $\bar{q} = 0$.

Чтобы вычислить $\varepsilon(\bar{q},0)$ для реального полупроводника, нужно задать конкретную модель зонной структуры. Здесь уже нельзя использовать простой расчет, примененный для металла, т.к. невозмущенные волновые функции $\psi_{\bar{k}}^{(0)}$ больше не являются просто плоскими волнами. Но оказывается, для того, чтобы получить правильную формулу, достаточно ввести в полученный ранее результат квадрат матричного элемента плоской волны $\exp(i\bar{q}\bar{r})$. В итоге имеем

$$\epsilon(\vec{q},\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \sum_{\vec{k},\vec{g}} \frac{\left| \int \psi_{\vec{k}}^{(0)*} \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{r})\psi_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{g}}^{(0)}d\vec{r} \right|^2 \left\{ f^{(0)}(\vec{k}) - f^{(0)}(\vec{k}+\vec{q}+\vec{g}) \right\}}{E(\vec{k}+\vec{q}+\vec{g}) - E(\vec{k}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha}$$

Расчет по данной формуле $\epsilon(\bar{q}, 0)$ достаточно сложен. Поэтому приведем конечный результат:

$$\varepsilon(\bar{q},0) = 1 + \frac{\operatorname{const}(q)}{\operatorname{E}_{g}^{2}},$$

т.е. статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника при $\bar{q} \rightarrow 0$ остается конечной величиной. Последняя должна представлять собой не что иное, как макроскопическую диэлектрическую проницаемость твердого тела. Достаточно очевидна зависимость от ширины запрещенной зоны. Чем меньше

энергетическая щель, тем больше поляризуемость среды, т.е. тем больше величина є.

Таким образом, электростатическое поле вокруг примеси В полупроводнике экранировано не так как в металле: просто потенциал становится равным $\frac{e^2}{2}$. Конечно, если в среде имеется некоторое количество свободных носителей заряда (например, электронов в зоне проводимости с концентрацией при конечной температуре для невырожденного n_o полупроводника), то можно учесть экранирование классическим образом, введя радиус Дебая $\ell = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{4 \pi e^2 n_0}}$. При этом потенциал точечного заряда имеет

вид:

$$U(r) = \frac{e^2}{\epsilon r} \cdot exp(-r / \ell)$$

Разумеется, экспоненциальное затухание потенциала сказывается на больших расстояниях, поскольку радиус экранирования для невырожденных полупроводников измеряется тысячами ангстрем.

п.6 Плазменные колебания.

Рассмотрим теперь нестационарные эффекты, когда частота ω внешнего возмущающего поля отлична от нуля. При этом возникают несколько важных явлений. Прежде всего бросается в глаза случай, когда в выражениях

$$\begin{split} & \epsilon(\vec{q},\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \sum_{\vec{k}} \frac{f^{(0)}(\vec{k}) - f^{(0)}(\vec{k} + \vec{q})}{E(\vec{k} + \vec{q}) - E(\vec{k}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \qquad \text{ИЛИ} \\ & \epsilon(\vec{q},\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \sum_{\vec{k},\vec{g}} \frac{\left| \int \psi_{\vec{k}}^{(0)*} \exp(-i\vec{q}\cdot\vec{r})\psi_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{g}}^{(0)}d\vec{r} \right|^2 \left\{ f^{(0)}(\vec{k}) - f^{(0)}(\vec{k} + \vec{q} + \vec{g}) \right\}}{E(\vec{k} + \vec{q} + \vec{g}) - E(\vec{k}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \end{split}$$

величина $\hbar\omega$ совпадает с разностью энергий для какой-нибудь пары состояний, связанных возмущением, т.е. когда при некотором значении \bar{k} , относящемся к заполненным уровням, выполняется равенство

$$\mathbf{E}\left(\mathbf{k} + \bar{\mathbf{q}} + \bar{\mathbf{g}}\right) - \mathbf{E}\left(\mathbf{k}\right) = \hbar \boldsymbol{\omega}$$

В этом случае сама функция $\epsilon(\bar{q}, \omega)$ имеет сингулярность; точнее, мнимая часть і $\hbar \alpha$ становится доминирующей. Это соответствует просто оптическому поглощению (или испусканию) электронами с переходом электрона из состояния \bar{k} в состояние $\bar{k} + \bar{q} + \bar{g}$. Это так называемые одночастичные возбуждения системы. Допустим теперь, что величина $\hbar\omega$ велика - намного больше любой энергетической разности в знаменателе выражения для $\epsilon(\bar{q},\omega)$ (далее будем рассматривать выражение для свободного электронного газа). Фигурирующую там сумму можно преобразовать к виду

$$\varepsilon(\vec{q},\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \sum_{\vec{k}} \frac{2f^{(0)}(\vec{k}) \cdot \left\{ \vec{E}(\vec{k}) - \vec{E}(\vec{k} + \vec{q}) \right\}}{\left(\hbar\omega\right)^2 - \left\{ \vec{E}(\vec{k}) - \vec{E}(\vec{k} + \vec{q}) \right\}^2}$$

При этом в качестве знаменателя можно взять просто $(\hbar \omega)^2$, а числитель разложить по степеням \bar{q} . Первые два члена исчезают, и соответственно получаем

$$\varepsilon(\vec{q},\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \cdot \sum_{\vec{k}} \frac{f^{(0)}(\vec{k})}{(\hbar\omega)^2} \cdot \left(-q^2 \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right) = 1 - \frac{4\pi e^2 n}{m \cdot \omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

где ω_{p} - плазменная частота.

Из полученной формулы видно, что $\epsilon \to 0$ при $\omega \to \omega_{p}$. Но при $\epsilon \to 0$ имеем

$$U = \frac{V}{\varepsilon} \to \infty$$

Другими словами, бесконечно малое внешнее поле V вызывает бесконечно большое эффективное поле U - система самовозбуждается. Частота резонанса соответствует свободным колебаниям электронного газа, кванты которых называют плазмонами.

п.7 Структурные фазовые переходы I и II рода.

кристаллов может существовать Огромное число В нескольких кристаллических фазах. Как правило, такие фазы оказываются устойчивыми в определенном интервале температур и давлений, а переход из одной фазы в другую сопровождается значительными, порой скачкообразными, изменениями объема и энтропии кристалла. При этом происходят смещения различных структурных элементов на расстояния порядка размера элементарной ячейки и никаких ограничений на изменение симметрии кристалла не накладывается. Температурный гистерезис фазового перехода, различие т.е. между температурами перехода при охлаждении и нагревании кристалла, может достигать сотен градусов и свидетельствует о возможности возникновения метастабильных устойчивых состояний: сравнительно одна ИЗ кристаллических фаз может существовать в области температур и давлений, где более устойчивой является другая фаза.

Температурный гистерезис $\Delta T = T_2 - T_1$ зависит от скорости изменения температуры. В условиях полного термодинамического равновесия в системе,

которое практически никогда не реализуется в реальных условиях эксперимента (при бесконечно медленном изменении температуры), фазовый переход имел бы место при температуре т, соответствующей условию равенства удельных термодинамических потенциалов. Структурные фазовые переходы такого типа называют переходами І рода. Далее будем рассматривать в основном фазовые переходы в кристаллах, связанные со сравнительно небольшими искажениями кристаллической решетки, приводящими тем не менее к изменению симметрии кристалла. В случае, когда эти искажения происходят непрерывным образом имеет место фазовый переход II рода; существенно, что в этом случае состояние кристалла изменяется непрерывно, плавно. Если в точке фазового перехода I рода положения атомов изменяются скачком, то вблизи фазового перехода II рода искажение структуры и каждой элементарной ячейки может быть сколь угодно малым. Фазовые переходы II рода имеют температурного гистерезиса, не сопровождаются не объема и энтропии, а группы симметрии фаз скачкообразным изменением обладают "преемственностью": с понижением температуры искажение кристаллической структуры в точке фазового перехода приводит к тому, что кристалл теряет некоторые элементы симметрии более упорядоченной (обычно, высокотемпературной) фазы.



Рассмотрим особенности структурных фазовых переходов на примере центрированной прямоугольной двумерной решетки. Предположим, что при некоторой температуре одна подрешетка смещается относительно другой в направлении **a**. Будем далее называть исходную фазу симметричной, а новую, искаженую, - несимметричной. Для того, чтобы количественно описывать данный вид преобразования кристалла вводится параметр порядка η - доля трансляции, на которую сместились атомы подрешетки:

Значение $\eta = 0$ отвечает симметричной, а $\eta \neq 0$ - несимметричной фазе. Отметим, что данное определение параметра порядка не единственно возможное и по большей части обусловливается спецификой системы и особенностью фазовых превращений. На рисунке показаны различные варианты температурной зависимости η в области структурного фазового перехода: a) II рода; b) I рода, близких к переходам II рода; c) I рода.



Сушествует важный класс фазовых переходов рода, которые Π сопровождаются кратным изменением объема элементарной ячейки. Если в изображенной модели смещение центральных атомов происходят В противоположных направлениях, происходит изменение трансляционной симметрии. В данном случае объем элементарной ячейки удваивается.

Рассмотренные структурных фазовых модели переходов характеризуются тем, что в точке фазового перехода начинается смещение атомов, приводящее к изменению симметрии кристалла. Поэтому такие фазовыми переходами типа смещения. Изменение переходы называют симметрии кристалла может происходить в результате перераспределения вероятности нахождения атомов в различных положениях равновесия в ячейке. Представим себе, элементарной ЧТО центральные атомы В рассматриваемой решетке совершают хаотическое, тепловое движение в двухямном потенциальном рельефе.



При достаточно высоких температурах оба положения 1 и 2 - равновероятны и соответственно заселены равномерно, т.е. вероятность нахождения атома в каждом из них равна 1/2. Поскольку в среднем атом находится в центре ячейки, симметрия структуры здесь такая же. Фазовый переход при понижении температуры проявляется как возникновение разности вероятностей нахождения частицы в положениях 1 и 2, или, что то же самое, разности количества частиц в этих положениях. В точке фазового перехода становится отличной от нуля величина

$$\eta = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}$$

Величина _п в данном случае более естественным образом, чем в случае фазовых переходов типа смещения, может быть названна параметром порядка. Структурные изменение фазовые переходы, при которых симметрии происходит в результате перераспределения частиц по ранее равновероятным положениям, называют переходами типа порядок-беспорядок. Подчеркнем, что резкой границы между фазовыми переходами типа смещения и типа порядокбеспорядок провести нельзя. Однако, в отношении других свойств, в особенности динамических, такие системы могут заметно различаться. Но в любом случае могут существовать "промежуточные" фазы. Действительно, высота потенциального барьера между ямами в двухямной системе может варьироваться в широких пределах, и, когда она становится сравнимой с kT, наличие барьера перестает быть существенным. Заметим, что и для переходов типа смещения можно определить параметр порядка тем же, по сути дела, способом, который использовался для переходов порядок-беспорядок:

$$\eta = \frac{1}{a \cdot N} \sum_{i} \Delta a$$

где Δa_i - сдвиг центрального атома в i-й элементарной ячейке, N - число элементарных ячеек в кристалле.

п 8. Введение в теорию сегнетоэлектрических фазовых переходов. Переходы типа порядок-беспорядок в модели Изинга.

Сегнетоэлектрическими называются структурные фазовые переходы в двух- или более компонентных системах, результатом которых является спонтанная поляризация кристалла при температуре перехода.

Будем далее называть сегнетоэлектриками типа порядок-беспорядок такие кристаллы, у которых хотя бы одна подрешетка состоит из частиц, имеющих два или более положений равновесия.

Рассматривая потенциальный рельеф, можем отметить, что движение атомов неупорядоченной подрешетки должно характеризоваться следующими особенностями. Эти частицы совершают малые колебания относительно каждого из положений равновесия, а также переходят из одного положения равновесия в другое. При этом частица перемещается сразу на расстояние $2 \cdot d_0$, намного превышающее среднее смещение частицы вблизи каждого из положений равновесия. Элементарную ячейку с ионом, например, единичного заряда, который осуществляет термически активированные перескоки $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1$, можно рассматривать реверсируемый диполь. Действительно, для электрически нейтральной элементарной ячейки дипольный момент имеет вид

$\mathbf{p} = \pm \mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{0}$

если считать, что центральное положение частицы отвечает отсутствию дипольного момента. Таким образом, неупорядоченный кристалл представляет собой систему диполей (говорят также о доменной системе, минимальной структурной единицей которой является такой диполь), случайным образом ориентированных пространстве вдоль одного нескольких В или кристаллографических направлений. Фазовый переход порядоктипа беспорядок заключается в том, что в точке фазового перехода нарушается равновероятность распределения частиц по положениям равновесия. Это означает, что выше точки фазового перехода каждая частица ИЗ неупорядоченной подрешетки проводит в среднем половину времени в положении 1 и половину - в положении 2. Чуть ниже температуры фазового перехода характер движения частиц практически не меняется, однако равновесие нарушается и частица с большей "охотой" выбирает одно из состояний. Это эквивалентно появлению среднего дипольного момента в каждой элементарной ячейке и спонтанной поляризации у всего кристалла в целом. Ясно, что такое нарушение равновесия в точке фазового перехода (точке Кюри) возникает благодаря взаимодействию упорядочивающихся частиц: если энергия конфигураций частиц, при которых они одновременно находятся в положении 1 либо в положении 2, меньше, чем при "антипараллельном" расположении, в системе будет существовать тенденция к возникновению "параллельного" расположения домен и спонтанной поляризации.

Аналогичная ситуация возникает в модели Изинга, применяемой обычно для анализа фазовых переходов в сильно анизотропных ферромагнетиках. Модель эта интересна тем, что в двумерном она допускает точное аналитическое определение термодинамических функций; кроме того, она отражает многие характерные черты фазовых переходов в различных упорядочивающихся системах, в том числе и в сегнетоэлектриках типа порядок-беспорядок.

В трехмерной модели Изинга каждому узлу простой кубической решетки сопоставлена переменная величина $\sigma_{\bar{R}}$, которая может принимать два значения: +1 либо -1. Для магнитного вещества этой переменной можно приписать определенный физический смысл - магнитного момента атома, находящегося в узле решетки; тогда $\sigma_{R} = +1$, если момент направлен вверх, и $\sigma_{R} = -1$, если он направлен вниз. Если в системе отсутствуют другие степени свободы, ее потенциальная энергия для определенной конфигурации переменных (всего возможны 2^N конфигураций, где N - полное число узлов решетки) имеет вид

$$U(\lbrace \sigma \rbrace) = -\frac{1}{2} \sum_{R,R'} J(\bar{R} - \bar{R}') \cdot \sigma_R \sigma_{R'} \qquad (*)$$

 $J(\vec{R} - \vec{R}')$ - определяют взаимодействие пары частиц, расположенных в точках \vec{R} , \vec{R}' .

Определение термодинамических функций модели Изинга с гамильтонианом (*) - известная и до сих пор нерешенная полностью проблема теоретической физики: необходимо вычислить статистическую сумму по всем возможным конфигурациям переменных о

$$Z = \sum_{\sigma_{R1}} \dots \sum_{\sigma_{RN}} exp \left[-\frac{U(\sigma_{R1} \dots \sigma_{RN})}{kT} \right]$$

и далее свободную энергию

$$\mathbf{F} = -\mathbf{k}\mathbf{T}\cdot\mathbf{ln}\ \mathbf{Z}$$

В данном изложении применительно к сегнетоэлектрическому переходу порядок-беспорядок формально кристалл представляет собой электрический аналог магнитной модели Изинга, в узлах которого располагаются теперь не магнитные моменты, а электрические диполи двух противоположных ориентаций.

Взаимодействие диполей убывает с увеличением расстояния между ними. Важной характеристикой взаимодействия упорядочивающихся частиц является эффективный радиус взаимодействия, характеризующий общее число частиц, на положение которых еще влияет ориентация частицы, расположенной в точке R. Его можно определить следующим образом

$$R_{0} = \sqrt{\frac{\left| \sum_{\vec{R} - \vec{R}} \right|^{2} \cdot J(\vec{R} - \vec{R}')}{\sum_{\vec{R} - \vec{R}'} J(\vec{R} - \vec{R}')}}$$

Величину R $_0$ целесообразно определять в безразмерных единицах, относя ее к а - параметру элементарной ячейки: $r_0 = R_0 / a$.

Если система находится в однородном электрическом поле, ее гамильтониан может быть представлен в следующем виде:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{R,R'} J_{R,R'} \cdot \sigma_R \sigma_{R'} - E_z \cdot p_z \cdot \sum_R \sigma_R \quad (**)$$

Для того чтобы определить термодинамические свойства и функцию диэлектрического отклика системы, описываемой гамильтонианом (**), рассмотрим некоторые приближенные методы вычисления термодинамических функций. Отметим прежде всего, что в разупорядоченной системе фазовый переход тира порядок-беспорядок означает появление при некоторой температуре дальнего порядка, т.е. частичного упорядочивания. Степень дальнего порядка можно характеризовать средним значением величины

$$\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = \frac{N_1 - N_2}{N}$$

где N₁, N₂ - число ионов, находящихся в левой и правой яме, N - общее число ионов. В случае, если N₁ = N₂, в системе реализуется состояние, соответствующее полному беспорядку и отсутствию спонтанной поляризации. Дальний порядок возникает, когда N₁ \neq N₂, т.е. в каждом узле решетки как бы появляется постоянный средний диполь; считая его направленным вдоль оси z, имеем

$$\left\langle \mathbf{p}_{z}\right\rangle = \frac{\mathbf{N}_{1} - \mathbf{N}_{2}}{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{p}_{z} = \mathbf{p}_{z} \cdot \left\langle \sigma \right\rangle,$$

спонтанная поляризация всего кристалла

$$P_{SP} = \frac{p_z}{v} \langle \sigma \rangle.$$

Здесь $\langle \sigma \rangle = \eta$ - мера дальнего порядка в системе, v - объем элементарной ячейки. Итак,

ПРИ
$$T > T_C \quad \langle p_z \rangle = 0$$

ПРИ $T < T_C \quad \langle p_z \rangle \neq 0$.

Существует несколько методов приближенного расчета термодинамических функций систем, испытывающих фазовый переход типа

порядок-беспорядок. Наиболее широко используется приближение среднего молекулярного поля (СМП), позволяющее получить качественное (а в некоторых случаях и количественное) описание явления, выразить параметры феноменологической теории через макроскопические характеристики системы.

В этом приближении реальное взаимодействие частиц описывается действующим на каждую частицу средним полем, не зависящим от положения частицы и ее ближайшего окружения. По идее метода это среднее поле зависит от крупномасштабных свойств системы, например, от степени дальнего тем точнее, больше порядка. Приближение СМП оказывается чем эффективный радиус взаимодействия упорядочивающихся частиц: при r₀ >> 1 силы действующие на каждый ион со стороны остальных, будут римерно одинаковы, представляя усредненные вклады от большого числа ионов, находящихся в сфере взаимодействия. Таким образом, суть приближения СМП состоит в пренебрежении флуктуациями результирующей силы, действующей на каждую частицу.

Проведем следующее тождественное преобразование гамильтониана (**). Запишем $\sigma_R = \eta + (\sigma_R - \eta)$, где $\eta = \langle \sigma_R \rangle$ - статистическое среднее значение ориентационной переменной, которая одновременно является параметром порядка. Тогда

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{R,R'} J_{R,R'} \left[\eta^{2} + \eta (\sigma_{R} - \eta) + \eta (\sigma_{R'} - \eta) + (\sigma_{R} - \eta) (\sigma_{R'} - \eta) \right] - E_{z} p_{z} \sum_{R} \sigma_{R} =$$

$$= J_{0} \frac{N \eta^{2}}{2} - \frac{1}{2} \eta \sum_{R,R'} J_{R,R'} (\sigma_{R} + \sigma_{R'}) - \frac{1}{2} \sum_{R,R'} J_{R,R'} (\sigma_{R} - \eta) (\sigma_{R'} - \eta) - E_{z} p_{z} \sum_{R} \sigma_{R} ,$$

$$(***)$$

где через J₀ = \sum J_{R,R} обозначена постоянная, характеризующая

взаимодействие частицы, находящейся в произвольном положении R, со всеми прочими частицами в пределах радиуса взаимодействия r_0 . Выражение (***) отличается от исходного гамильтониана только формой, полученной в результате тождественных преобразований, и является точным; приближение СМП состоит в пренебрежении третьим слагаемым. Структура этого члена показывает, что он характеризует энергию взаимодействия флуктуаций ориентационной переменной, связанную с отклонением ее величины от среднего значения s в различных точках R и R'. Влияние этого слагаемого на термодинамические параметры системы должно быть тем меньше, чем больше эффективный радиус взаимодействия упорядочивающихся частиц, т.е. чем более макроскопичной становится подсистема с размером r_0 .

Итак, в приближении СМП имеем

$$H = J_{0} \frac{N\eta^{2}}{2} - \eta \sum_{R,R'} J_{R,R'}\sigma_{R} - E_{z}p_{z} \sum_{R} \sigma_{R} = J_{0} \frac{N\eta^{2}}{2} - (\eta \cdot J_{0} + E_{z}p_{z}) \sum_{R} \sigma_{R}$$

Тогда для статистической суммы получаем

$$Z = \sum_{\sigma_{R1}} \dots \sum_{\sigma_{RN}} \exp\left[-\frac{1}{kT} \cdot \left(\frac{J_0 N \eta^2}{2} - (\eta J_0 + E_z) \cdot p_z \sum_R \sigma_R\right)\right] =$$

$$= \exp\left[-\frac{J_0 N \cdot \eta^2}{2 \cdot kT}\right] \cdot \left[\exp\left(\frac{\eta J_0 + E_z p_z}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\eta J_0 + E_z p_z}{kT}\right)\right]^N =$$

$$= \left[2 \cdot ch\left(\frac{\eta J_0 + E_z p_z}{kT}\right)\right]^N \exp\left(-\frac{J_0 N \cdot \eta^2}{2 \cdot kT}\right)$$

а свободная энергия системы

$$\mathbf{F} = -\mathbf{k}\mathbf{T}\cdot\mathbf{ln}\ \mathbf{Z} = \frac{\mathbf{J}_{0}\mathbf{N}\cdot\mathbf{\eta}^{2}}{2} - \mathbf{N}\cdot\mathbf{k}\mathbf{T}\cdot\mathbf{ln}\left[2\cdot\mathbf{c}\mathbf{h}\left(\frac{\mathbf{\eta}\mathbf{J}_{0} + \mathbf{E}_{z}\mathbf{p}_{z}}{\mathbf{k}\mathbf{T}}\right)\right]$$

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = J_0 N \eta - J_0 N \cdot th \left(\frac{\eta J_0 + E_z p_z}{kT} \right) = 0 , \quad \text{или} \quad \eta = th \left(\frac{\eta J_0 + E_z p_z}{kT} \right).$$

Выражения для свободной энергии и условие ее экстремума решают задачу анализа термодинамических свойств упорядочивающейся системы в приближении СМП. Подчеркнем еще раз, что это приближение эквивалентно предположению, что поле, действующее на каждую частицу, в точности равно среднему полю, отражающему наиболее вероятный результат взаимодействия частиц при том их распределении, которое этим же полем создается. Поэтому результат для равновесного значения параметра порядка может быть получено и как условие этого самосогласованно устанавливающегося распределения:

$$\eta = \frac{\sum_{\sigma_{R}} \sigma_{R} exp\left[-\frac{H(\eta)}{kT}\right]}{\sum_{\sigma_{R}} exp\left[-\frac{H(\eta)}{kT}\right]}$$

где гамильтониан Н зависит от η.

Наличие фазового перехода в системе следует из того, что при $E_z = 0$ трансцендентное уравнение для равновесного значения параметра порядка имеет нетривиальное решение $\eta \neq 0$ в определенном температурном интервале $T < J_0 / k$. Действительно, при достаточно малых η

$$th\left(\frac{\eta J_{0}}{kT}\right) = \frac{\eta J_{0}}{kT} - \frac{1}{3}\left(\frac{\eta J_{0}}{kT}\right)^{3} + \dots,$$

и упрощенное уравнение имеет следуещее решение:

$$\eta^{2} = \frac{3 \cdot (kT)^{3}}{J_{0}^{3}} \cdot \left(\frac{J_{0}}{kT} - 1\right).$$

Полагая $T_{c} = J_{0} / k$ и учитывая, что вблизи T_{c} можно положить $T = T_{c}$, имеем выражение

$$\eta^2 = \frac{3 \cdot \left(T_C - T\right)}{T_C}.$$

При температуре Кюри в системе возникает дальний порядок. Характерной особенностью фазовых переходов типа порядок-беспорядок бы каким бы слабым было взаимодействие является ΤО, что не упорядочивающихся частиц (т.е. как бы мала ни была постоянная ј,), фазовых переход будет иметь место. При сегнетоэлектрическом фазовым переходе типа порядок-беспорядок в соответствии уже записанном выражении лля спонтанной поляризации

$$P_{SP}^{2} = -\frac{3 \cdot p_{z}^{2}}{v^{2} T_{C}} \cdot (T - T_{C}).$$

Температурная зависимость спонтанной поляризации при сегнетоэлектрическом фазовом переходе типа порядок-беспорядок В зависимостью, приближении СМП совпадает С следующей ИЗ феноменологической теории Ландау для фазовых переходов II рода, где свободная энергия системы непосредственно разлагается по степеням параметра порядка. При этом коэффициенты разложения могут быть получены как функции T, N, p_{z}, J_{0} .

Получим диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектрика в рассматриваемой модели вдоль направления спонтанной поляризации. Очевидно, что

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \frac{\partial P_z}{\partial E_z} = \frac{p_z}{v} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial E_z}, \text{ ИЛИ } \varepsilon = 1 + 4\pi \frac{p_z}{v} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial E_z}$$

Для того, чтобы вычислить производную воспользуемся выражением $\eta(E_z)$

$$\frac{\partial \eta}{\partial E_z} = \frac{p_z}{kT \cdot ch^2 \left(\frac{\eta J_0 + E_z p_z}{kT}\right) - J_0},$$

откуда

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi \cdot p_z^2}{v \cdot \left[kT \cdot ch^2 \left(\frac{\eta J_0 + E_z p_z}{kT} \right) - J_0 \right]}.$$

Видно, что в параэлектрической фазе вблизи точки фазового перехода $T_c = J_0 / k$ при $E_z \rightarrow 0$ гиперболический косинус в данном выражении стремится к единице и

$$\varepsilon = 1 + \frac{4 \pi \cdot p_z}{J_0 v} \cdot \frac{T_C}{T - T_C}$$

Полученная температурная зависимость функции диэлектрического отклика есть закон Кюри-Вейсса с соответствующей константой $C_{C-V} = \frac{4 \pi \cdot p_z^2 T_C}{J_0 v}$.

Для количественной оценки необходимо знать значение J_0 и, следовательно, характер основных сил взаимодействия в системе упорядочивающихся частиц. Среднее электрическое поле, действующее на каждую частицу, может быть представлено в виде

$$E = E_{z} + \eta \cdot \frac{J_{0}}{p_{z}} = E_{z} + \frac{J_{0}v}{p_{z}^{2}} \cdot P_{SP}.$$

По своему смыслу данное выражение есть формула Лоренца, выражающее локальное поле. Коэффициент перед величиной поляризации в электростатике называется фактором Лоренца, который, как уже указывалось, для диполя с кубическим окружением в ионных кристаллах типа NaCl равен 4 π / 3. Легко видеть, что в этом случае

$$\frac{C_{C-V}}{T_{C}} = 3$$

Этот результат является, конечно, весьма приближенным, поскольку диполь-дипольное взаимодействие отнюдь не исчерпывает полное эффективное взаимодействие упорядочивающихся частиц. Для кристаллов, которые относятся к типу порядок-беспорядок, последнее соотношение выполняется лишь по порядку величины:

Сегнетоэлектрик	T _C , K	C _{C – V} , K	C _{C-V} / T _C
порядок-беспорядок			
$\left(\operatorname{CH}_{2}\operatorname{NH}_{2}\operatorname{COOH}\right)_{3}\cdot\operatorname{H}_{2}\operatorname{SO}_{4}$	322	3200	9.9
Триглицин сульфат (ТГС)			
NaNO ₂	433	5000	11.5
KH ₂ PO ₄	123	3600	29.3

В кристаллах типа смещения указанное соотношение не выполняется даже приближенно. Например, в кристаллах $BatiO_3$ $T_C = 400$ K,

 $C_{C-V} = 170000 \text{ K}$ и, соответственно, $C_{C-V} / T_C = 425$, т.е отклонение уже на два порядка.

Еще один характерный признак сегнетоэлектриков типа порядокбеспорядок - полное изменение энтропии кристалла в интервале температур от 0 К (полный порядок) до т_с (полный беспорядок). Энтропия системы может быть найдена путем дифференцирования свободной энергии по температуре. В отсутствие внешнего поля получаем, что изменение энтропии в данном температурном диапазоне R ln2 на моль вещества. Итак, если на элементарную ячейку сегнетоэлектрика приходится одна упорядочивающаяся частица и изменение энтропии 5.7 Дж/(моль К), то данный кристалл - сегнетоэлектрик типа порядок-беспорядок. Учитывая, что речь идет о порядках величин, можно утверждать, что в этом случае должно быть справедливо следующее порядковое равенство

$$\frac{\Delta S}{R} \sim 1$$

Данное соотношение неплохо согласуется с наблядаемыми на эксперименте величинами изменения энтропии сегнетоэлектриков порядок-беспорядок:

TFC
$$\frac{\Delta S}{R} = 1.1$$

N a N O₂ $\frac{\Delta S}{R} = 0.7$
K D₂ PO₄ $\frac{\Delta S}{R} = 0.7$

Глава 4. Магнитные свойства твердых тел.

п.1. Магнитная восприимчивость твердого тела.

Если в магнитное поле поместить какое-либо вещество, то магнитные силовые линии перераспределяются. Под действием поля все вещества намагничиваются. Это означает, что каждый элемент объема тела приобретает момент. магнитный Мерой намагниченности тела служит плотность -Μ (намагниченность). Отличная магнитного момента ОТ нуля намагниченность появляется только под воздействием магнитного поля, и для не слишком сильных полей (малых по сравнению с атомными) линейно по полю

$$\overline{M} = \chi \cdot \overline{H}$$

Безразмерный множитель χ носит название магнитной восприимчивости.

Парамагнетики - это вещества, у которых $\chi > 0$ и, соответственно, вещества с $\chi < 0$ называются диамагнетиками. Все вещества при высокой температурах либо диамагнетики, либо парамагнетики. Макроскопические свойства твердых тел описывают также величиной магнитной проницаемости (ф-я магнитного отклика), определяемая выражением

$$\aleph = 1 + 4\pi\chi$$

У парамагнетиков $\aleph > 1$, у диамагнетиков $\aleph < 1$ (строго $\aleph = 1$ только для вакуума). Соответственно, парамагнетики втягиваются в источник магнитного поля (например, в соленоид), а диамагнетики выталкиваются из него. Магнитная проницаемость есть коэффициент пропорциональности между векторами напряженности магнитного поля и магнитной индукции

 $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}$, ИЛИ $\vec{B} = \aleph \vec{H}$

Отметим, что в природе существуют идеальные диамагнетики для которых магнитная проницаемость равна нулю. Из» = 0 непосредственно следует равенство нулю магнитной индукции, что означает равенство нулю поля в среде. Такое тело полностью выталкивает из себя силовые линии. Данные вещества - сверхпроводники в сверхпроводящем состоянии.

Сравнивая диамагнетики и парамагнетики на атомном уровне обнаруживаем отличие: парамагнетики состоят из атомов или молекул, имеющих магнитные моменты, а диамагнетики - из частиц, магнитные моменты которых равны нулю. Вообще, происхождение магнитного момента свободного атома связано с тремя главными обстоятельствами:

1. наличие спина, которым обладают все электроны;

2. наличие у всех электронов орбитального момента количества движения (определяемого магнитным квантовым числом), связанного с их движением вокруг ядра;

3. изменение орбитального момента при наложении внешнего магнитного поля.

Первые два обстоятельства приводят к образованию парамагнитной составляющей намагниченности, а третье - к диамагнитной состовляющей.

п. 2. Диамагнетизм. Формула Ланжевена.

Явление диамагнетизма связано со стремлением электрических зарядов частично экранировать внутреннюю часть объема твердого тела от действия внешнего магнитного поля. Из теории электромагнитных явлений известен закон электромагнитной индукции, согласно которому при изменении магнитного потока, пронизывающего электрический контур, в контуре возникает индуцированный электрический ток такого направления, что создаваемое им магнитное поле противодействует исходному изменению магнитного потока. Магнитное поле создаваемое индуцированным током, противоположно внешнему магнитному полю, а магнитный момент, связанный с этим током, и есть диамагнитный момент. Отметим, что диамагнетизм (появление наведенного момента) является общим свойством всех веществ, но у парамагнетиков он перекрывается более сильным эффектом ориентации. Даже в нормальных металлах (не сверхпроводящем состоянии) всегда имеется вклад в магнитный момент от электронов проводимости и этот диамагнетизм не разрушается столкновением электронов.

Объяснение явления диамагнетизма атомов и ионов основывается на теореме Лармора, которая утверждает, что в магнитном поле движение электрона вокруг ядра происходит в первом приближении так же, как и в отсутствии поля, но на него дополнительно накладывается общая прецессия с угловой частотой

$$\omega = \frac{eB}{2mc}$$

Магнитный момент контура с током равен по определению произведению силы тока на площадь контура. Если контур круговой (с радиусом ρ), то его площадь равна $\pi \rho^2$. Тогда для магнитного момента имеем

$$\mu = -\frac{\operatorname{Z}e^{2}B}{4\operatorname{m}c^{2}}\left\langle \rho^{2}\right\rangle$$

где $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$ - средний квадрат расстояния электронов от некоторой оси, проходящей через ядро параллельно полю. Средний квадрат расстояния электронов от ядра есть

$$\left\langle \mathbf{r}^{2} \right\rangle = \left\langle \mathbf{x}^{2} \right\rangle + \left\langle \mathbf{y}^{2} \right\rangle + \left\langle \mathbf{z}^{2} \right\rangle$$

Если распределение заряда сферически симметрично, то $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ и

$$\left\langle r^{2} \right\rangle = \frac{3}{2} \left\langle \rho^{2} \right\rangle$$

Учитывая, что м = µ · N (N- концентрация атомов) сразу получим диамагнитную восприимчивость

$$\chi = \frac{N \mu}{B} = -\frac{N Z e^2}{6 m c^2} \left\langle r^2 \right\rangle$$

Это и есть классическая формула Ланжевена. Квантовомеханический подход дает тот же результат. Задача вычисления диамагнитной восприимчивости изолированного атома сводится к расчету среднего квадрата расстояния для распределения электронов в атоме. Экспериментальные значения восприимчивости нейтральных атомов легче всего получить для инертных газов.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
χ, 10 ⁻⁶ см ³ /моль	-1.9	-7.2	-19.4	-28.0	-43.0

обладающих Атомов отличным магнитным OT нуля моментом значительно больше, чем атомов с нулевым моментом, т.е. среди простых веществ диамагнетиков меньшинство. Но большинство тел состоит не из атомов, а из молекул. Довольно часто при соединении в молекулу двух или нескольких парамагнитных атомов, молекула оказывается диамагнитной. Например, в ионном соединении NaCl атомы натрия и хлора парамагнитны, т.к. имеют в своем составе нечетное количество электронов. Возниквовение молекулы сопровождается образованием иона натрия, электронная оболочка которого аналогична электронной оболочке атома инертного атома неона, и иона хлора, чья электронная структура аналогична структуре аргона. Оба иона, тем самым, не имеют магнитных моментов и образуют диамагнитную молекулу. Отметим, что диамагнетиков больше и парамагнитные молекулы редкость. Наиболее известный пример молекула кислорода.

п. 3. Магнитный момент в магнитном поле.

Магнитный момент, образованный эл. токами, является источником магнитного поля. В природе существуют устойчивые магнитные моменты, способные ориентироваться во внешнем магнитном поле. Элементарные магнитные диполи (атомы или молекулы) будем считать устойчивыми, т.е. величины их моментов не зависит от величины внешнего поля.

Свойство магнитной стрелки компаса ориентироваться определенным образом в магнитном поле хорошо известно. Стрелка ориентируется потому, что это энергетически выгодно. Энергия \mathcal{E}_{M} магнитного момента \overline{M} в магнитном поле \overline{H} есть

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathrm{M}} = -\mathrm{M} \cdot \mathrm{H} = -\mathrm{M} \cdot \mathrm{H} \cdot \mathrm{cos}\,\theta$$

Ясно, что при $\theta = 0$ энергия минимальна.

Если магнитный момент отклонен на угол θ от магнитного поля, со стороны магнитного поля действует момент силы, направленный перпендикулярно к плоскости, проходящей через через вектор магнитного поля, в которой в данный момент времени находится магнитный момент. В результате магнитный момент будет вращаться, описывая конус вокруг магнитного поля. Частота обращения - Ларморова частота

$$\omega = \frac{e H}{2 m c} = \gamma H$$

где ү - гиромагнитное отношение.

Однако две данные формулы справедливы для классического магнитного момента в модели микротоков Ампера. В случае квантового магнитного момента надо учесть пространственное квантование. Известно, что магнитный момент атома может находится в 2 · l + 1 состояниях (l - орбитальное или побочное квантовое число). Каждому состоянию соответствует свой магнитный уровень энергии, равный

$$\mathcal{E}_{M}^{m} = -\frac{e\hbar H}{2m_{e}c}m, m = 0, \pm 1, \pm 2, ... \pm \ell$$

Данная система уровней - эквидистантная: расстояние междусоседними уровнями не зависит от m и равно

$$\Delta \boldsymbol{\mathcal{E}} = \boldsymbol{\mathcal{E}}_{M}^{m} - \boldsymbol{\mathcal{E}}_{M}^{m+1} = \frac{e\hbar H}{2m_{e}c}$$

Переход электрона с уровня на уровень происходит с испусканием или поглощением кванта электромагнитной энергии $\hbar \omega = \frac{e \hbar H}{2 m_e c}$. Данная частота совпадает с классической частотой вращения магнитного момента вокруг вектора магнитного поля.

Таким образом, в случае классического магнитного момента в выражении для энергии стоит величина проекции магнитного момента на направление внешнего поля $M \cdot \cos \theta$, а в случае квантового - одно из $2 \cdot \ell + 1$ значений проекций магнитного момента $\frac{e\hbar}{2m_{e}c}m$.

п. 4. Спин и собственный магнитный момент электрона. Фактор Линде.

У квантовой частицы, кроме момента количества движения, обязанного ее движению в пространстве (его называют орбитальным моментом количества движения, хотя ни о какой орбите говорить нельзя), может существовать момент количества движения, присущий самой частице. Этот момент называют собственным моментом или спином. Слово спин (spin) - "веретено", но представление о частице с отличным от нуля спином, как о шарике или волчке конечного радиуса, вращающегося вокруг своей оси ни в коей мере не соответствует действительности. Прежде всего потому, что вообще элементарной частице (например, электрону) не удается приписать конечный радиус. Многочисленные попытки оказались неудачными, так как входили в противоречие с требованиями теории относительности.

Спин элементарной частицы - присущее ей внутреннее свойство, как заряд и масса. Электрон или протон не могут расстаться со своим спином, как не могут потерять часть своих заряда или массы. Для собственного спинового момента количества движения электрона гиромагнитное отношение равно

 $\frac{e}{m_{e}c},$ т.е. вдвое больше, чем для орбитального момента. В дальнейшем буквой

g будем обозначать полное гиромагнитное отношение (в единицах γ), учитывающего и орбитальный и спиновый моменты. Его называют g-фактором или фактором Линде. Теория утверждает, что фактор Линде имеет вид

$$g = 1 + \frac{J(J + 1) - L(L + 1) + S(S + 1)}{2J(J + 1)}$$

где L,S,J - соответственно, орбитальное, спиновое квантовые числа и полный момент электрона. Полный момент может приобретать значения от |L - S| до L + S. Напомню, что L, S, J имеют численные значения в единицах \hbar .

Итак, элементарным магнитным моментом можно считать собственный магнитный момент электрона, связанный со спином элементарной частицы. Его проекция на ось равна (с точностью до знака) магнетону Бора $\mu = \frac{e\hbar}{2 m_e c}$.

п. 5. Парамагнетизм газа магнитных моментов.

Совокупность частиц, поведение которых зависит только от направления их магнитных моментов, газом магнитных моментов (или газом магнитных стрелок). Такой газ - удобная модель для описания свойств парамагнетиков при высоких температурах. Слово "газ" подчеркивает только то обстоятельство, что не учитывается взаимодействие между магнитными моментами.

Чтобы продвинуться дальше придется воспользоваться результатами стат. физики. Зададимся вопросом: каково равновесное (термодинамическое) состояние газа магнитных моментов помещенного во внешнее однородное и постоянное магнитное поле? Очевидно, что поле стремиться ориентировать моменты, направления которых изначально хаотично вследствии теплового

движения. Стат. физика утверждает, что число частиц N (m_J) с определенной проекцией магнитного момента \vec{M} на направление магнитного поля \vec{H} пропорционально $e_{XP}\left(-\frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{M}}{kT}\right)$, где $\boldsymbol{\varepsilon}_{M} = -\vec{M} \cdot \vec{H} = -g\mu H m_{J}$ - энергия магнитного момента \vec{M} в магнитном поле. Коэффициент пропорциональности

магнитного момента м в магнитном поле. Коэффициент пропорциональности выбирается из естественного требования: сумма количеств частиц в единице объема с разными проекциями полного момента должна совпадать с концентрацией

$$\sum_{n_{J}=-J}^{J} N (m_{J}) = N$$

Таким образом,

$$\frac{N(m_J)}{N} = \frac{e x p \left(-\frac{\mu g H}{k T} m_J\right)}{\sum_{m_J = -J}^{J} e x p \left(-\frac{\mu g H}{k T} m_J\right)}$$

Из данного выражения видно, что для газа магнитных моментов состояние термодинамического равновесия означает определенное, зависящее от температуры, распределение частиц по магнитным уровням. В таком контексте имеется некий парадокс, заключающийся в некоторой детерминации хаотического движения. Смысл температуры здесь заключен именно в этой формуле.

При абсолютном нуле все частицы собираются на магнитном уровне с m $_{_{\rm I}}$ = J :

$$N(J) = N; N(m_J \neq J) = 0$$

т.е. магнитные моменты всех частиц параллельны магнитному полю. Параллельны конечно настолько, насколько это допускает квантовая механика.

При формальном стремлении температуры к бесконечности величины N (m $_{\rm I}$) перестают зависеть от m $_{\rm I}$:

$$\frac{N(m_{J})}{N} = \frac{1}{2J+1}$$

т.е. частицы равномерно распределены по всем уровням.

Температура определяет энергию газа. Зная плотность распределения магнитных моментов по уровням можно найти среднюю энергию в состоянии равновесия. Таким образом

$$\boldsymbol{\mathcal{Z}} = -N \,\mu g H \, \frac{\sum_{m_J=-J}^{J} m_J \, e \, x \, p \left(-\frac{\mu g H}{k T} \, m_J \right)}{\sum_{m_J=-J}^{J} e \, x \, p \left(-\frac{\mu g H}{k T} \, m_J \right)}$$

и для каждого значения температуры можно вычислить энергию газа. Рассмотрим подробно простейший случай: J = 1 / 2, g = 2. Зависимость энергии от температуры будет иметь вид

$$\mathcal{E} = -N \mu H \cdot th \frac{\mu H}{k T}.$$

При формальном стремлении температуры к бесконечности энергия стремиться к нулю. В сформированной двухуровневой системе энергия нижнего уровня равна – µ н , а верхнего µ н . При всех конечных температурах энергия отрицательна (вся энергия - потенциальная энергия), т.к. на нижнем уровне больше частиц, чем на верхнем.

Зададим теперь неприличный вопрос. А что будет, если сделать энергию двухуровнего газа больше нуля? Очевидно, для этого надо устроить такое распределение частиц, чтобы на верхнем уровне их было больше, чем на нижнем (это распределение называют инверсным). Такому состоянию системы соответствует отрицательная температура.



 $\boldsymbol{\mathcal{E}}_{o} = -\mathrm{N}\,\mu\mathrm{H} < 0$

Из графика видно, что область отрицательных температур расположена за бесконечно большой положительной - ей соответствует большая энергия. Подчеркнем, что понятие отрицательных температур - абстрактно и возможность их введения связана с конечным числом уровней системы. Настоящая наблюдаемая и измеряемая температура всегда положительна. Отрицательная температура - удобный способ описания неравновесных состояний.

Мы достаточно вольно обращались с температурой, устремляя ее то в ноль то в бесконечность. Но в физике нет абстрактно больших и малых величин. Всегда величину интересующего нас параметра надо обязательно сравнивать с чем-либо. С какой величиной следует сравнивать температуру? Во все формулы этого параграфа температура входит в отношение $\frac{\mu H}{kT}$ (g-фактор можно опустить, т.к. он порядка единицы). Температуру следует считать малой или большой в зависимости от того, $\frac{\mu H}{kT} >> 1$ или $\frac{\mu H}{kT} << 1$. Найдем соотношение в принятых в системе СГС единицах между T и H при условии $\mu H = kT$:

$$T(K) = 5 \cdot 10^{-5} \cdot H (\Theta)$$

В обычных полях и при обычных комнатных температурах (~300 K), как правило, μ H < kT. Только при очень низких гелиевых температурах удается изменить равенство на обратное (при магнитном поле H = 10⁴ Э равенство достигается при T = 0.5 K !).

Физический смысл величины μ н - это расстояние между магнитными уровнями системы. Из приведенных выше оценок следует, что оно обычно мало по сравнению с тепловой энергией. Остальные (не магнитные) уровни атомов или молекул отделены от основного, наинизшего уровня на расстояние ~ 1эВ ≈ 10⁵ К. В обычных условиях эти уровни не возбуждаются (число атомов в возбужденном состоянии пропорционально соответствующему больцмановскому фактору $\exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_n}{kT}\right)$, где $\Delta \varepsilon_n = \varepsilon_n - \varepsilon_0$, ε_n - энергия озбужденного, а ε_0 - основного состояния; при комнатной температуре, т.е. при T = 300 K, если $\Delta \varepsilon_n \approx 1$ эВ, то $\exp\left(-\frac{\Delta \varepsilon_n}{kT}\right) \approx e^{-300} \approx 10^{-130}$! Это дает право

забыть об их существовании и считать атом (молекулу) магнитным моментом (стрелкой) и использовать модель газа магнитных моментов для расчета магнитных свойств конденсированного состояния.

Теперь переходим к главному утверждению этого параграфа. Покажем, что газ магнитных моментов - парамагнетик. Для этого используя энергетическое распределение, вычислим магнитный момент его единицы объема (точнее проекцию магнитного момента на направление магнитного поля):

$$M = N \mu g \frac{\sum_{m_J=-J}^{J} m_J e x p \left(-\frac{\mu g H}{k T} m_J\right)}{\sum_{m_J=-J}^{J} e x p \left(-\frac{\mu g H}{k T} m_J\right)}$$

Теперь воспользуемся тем, что µgH << kT. В знаменателе данной дроби экспоненты можно заменить на единицы, а в числителе надо оставить линейные по полю члены разложения:

$$M = N \frac{(\mu g)^{2} H}{kT} \cdot \frac{1}{2 \cdot J + 1} \sum_{m_{T} = -J}^{J} m_{J}^{2} .$$

Величина $\sum_{m_J=-J}^{J} m_J^2 = \frac{1}{3} J (J + 1) (2J + 1)$. Поэтому

$$\mathbf{M} = \mathbf{N} \frac{(\mu g)^2}{3 \cdot kT} \cdot \mathbf{J} (\mathbf{J} + 1) \cdot \mathbf{H}$$

и, соответственно магнитная восприимчивость

$$\chi = N \frac{(\mu g)^2}{3 \cdot kT} \cdot J(J + 1)$$

положительна, т.е. действительно газ магнитных моментов (т.е. совокупность частиц с ненулевым магнитным моментом) парамагнитен. Полученный температурный закон есть закон Кюри.

Пьер Кюри в 1895 г. установил, что парамагнитная восприимчивость уменьшается обратно пропорционально температуре. Эта зависимость хорошо выполняется при достаточно высоких температурах для всех парамагнетиков. При понижении температуры отчетливо наблюдается систематическое отклонение от этого закона - особенно при исследовании твердых и жидких парамегнетиков. Температурную зависимость парамагнитной восприимчивости

удобно изображать в координатах $\frac{1}{\chi}(T)$.



Из графика видно, что для всех приведенных на нем веществ экспериментальные значения линейно зависят от температуры (при высоких T), однако для одних веществ при экстраполяции экспериментальная прямая пересекает ось абсцисс при некоторой положительной температуре, а для других веществ - отрицательной. Таким образом, поведение $\chi = \chi(T)$ в широкой температурной области можно описать формулой, обобщающей закон Кюри,

$$\chi = \frac{C}{T - T_{p}}, \qquad T >> \left| T_{p} \right|$$

носящий название закона Кюри-Вейсса. Величину т_р называют парамагнитной точкой Кюри. То что т_р может быть меньше нуля никак не противоречит тому факту, что отрицательных абсолютных температур быть не может. Если т_р < 0, это означает только, что $\chi(T) < C / T$ при $T >> |T_p|$, в то время как при $T_p > 0$ $\chi(T) > C / T$. Разумеется, константы C и T_p в законе Кюри-Вейсса у различных веществ различны.

Вычисляя магнитную восприимчивость в модели газа магнитных моментов, одновременно получили константу С в законе Кюри. Как видно из формулы, измеряя коэффициент пропорциональности, мы можем определитьзначение магнитного момента молекул газа.

При понижении температуры становятся заметными отклонения от закона Кюри. Это естественно, т.к. при выводе не учитывались взаимодействие атомных моментов друг с другом.

п. 6. Парамагнетизм Паули

Изучая парамагнетизм и диамагнетизм, исходили из того, что вещества состоят из атомов, ионов или молекул. Но есть большой и очень важный класс веществ - твердых тел - металлы (стоит вспомнить, что подавляющее количество элементов, и следовательно, простых веществ в физическом смысле - металлы), состоящие из заряженных атомных остовов и электронов. Можно даже сказать, что металл - это зарядово гомогенная ионная решетка, "омываемая" электронной жидкостью. Это, на первый взгляд очень примитивное представление, при достаточно серьезном анализе оказывается вполне правильным. Более того, оно даже допускает упрощение. Можно не думать о ионах, которые удерживают электроны в металле, а считать, что электроны находятся в своеобразном потенциальном ящике в количестве одиндва на атом. При этом существенно, что можно пренебречь взаимодействием этих электронов (электронов проводимости) между собой. В статистической физике вырожденных газов, каким является электронный газ в металле, доказывается, что чем более плотным он является, тем он более идеален.

На первый взгляд, металл обязательно должен быть парамагнетиком. Действительно, электроны проводимости - типичный газ магнитных моментов. Число электронов в единице объема огромно: $N = 10^{22} \div 10^{23}$ см⁻³. Магнитный момент каждого электрона по атомным маштабам очень велик - он равен магнетону Бора. Правда ионные остовы металла должны быть диамагнитными, т.к. после отделения валентных электронов их электронная структура в общих чертах повторяет электронные оболочки атомов инертных газов (Здесь нужно отметить, что металлы переходных элементов и, в частности, металлы группы железа, составляют исключение). Диамагнетизм ионов, казалось бы, не может перекрывать парамагнетизм электронов проводимости. Тем не менее, среди металлов встречаются не только парамагнетики, но и диамагнетики.

Есть еще один, весьма важный экспериментальный факт, не позволяющий непосредственно распространить выводы, полученные при рассмотрении газа магнитных моментов, на электроны проводимости: магнитная восприимчивость металла практически не зависит от температуры. Все дело в том, что электронный газ в металле - квантовый газ.

Как известно, все частицы делятся на два класса - фермионы и бозоны. Отличие фермионов от бозонов - специфическое квантовое свойство, обусловленное различным поведением волновой функции при перестановке частиц. Выясним, когда специфические квантовые свойства должны проявляться в газе частиц массы m - важный параметр, определяющий волновые свойства частиц. Пусть число частиц газа в единице объема есть N, а температура газа T. Легко сообразить, что среднее расстояние между частицами газа d = N^{-1/3} и не зависит от температуры. Согласно классической физике средняя энергия частиц газа $\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT$. Отсюда средний импульс есть $\langle p \rangle = \sqrt{3 kT m}$. Теперь вспомним соотношение неопределенности. До тех пор, пока неопределенность физической величины (в данном случае, координаты и импульса) мала по сравнению со средним ее значением, о квантовых свойствах системы можно не думать: она ведет себя как классическая. Но если это условие не выполняется, необходимо исследовать систему, пользуясь квантовыми законами.

Среднее расстояние между частицами показывает, с какой точностью отдельной частицы, т.е. координату определяет можно задать неопределенность $\Delta x : \Delta x \approx d = N^{-1/3}$. Следовательно, согласно соотношению неопределенностей у импульса каждой частицы есть неопределенность др, не меньшая чем $\hbar / d = \hbar N^{1/3}$. С понижением температуры уменьшается, а при некоторой температуре T_0 такой, что $kT_0 = \frac{\hbar^2 N^{2/3}}{m}$ оказывается порядка Δp . Таким образом, при T>> T₀ газ можно считать классическим, при T \leq T₀ необходимо учитывать законы квантовой механики. Газ при Т \leq T₀ называют вырожденным, причем если частицы газа фермионы - ферми-газом, если бозоны - бозе-газом.

Вычислим T₀ для газа магнитных моментов - к примеру кислорода. Для молекул кислорода при нормальных условиях $m = 0.5 \cdot 10^{-22}$ г и N = $2.7 \cdot 10^{19}$ см⁻³, получим T₀ $\approx 10^{-3}$ к. Раньше, чем проявятся его квантовые свойства, кислород превратится в жидкость (при 90 К) и затвердеет (при 54 К). В жидких же и твердых неметаллических парамагнетиках при низких температурах, как уже отмечалось, сказывается взаимодействие между частицами, и модель газа невзаимодействующих магнитных моментов перестает быть справедливой.

Совершенно другая картина возникает, когда обращаемся к электронному газу в металле. При N = 10^{23} см⁻³ и m $\approx 10^{-27}$ г величина температуры $T_0 \approx 10^5$ к, т.е. всегда (при любой конечной температуре, при которой еще можно говорить о конденсированном состоянии) металл содержит квантовый электронный газ. Поскольку в обычных условиях температура Т значительно меньше T_0 , надо прежде всего рассмотреть предельный случай - поведение электронного газа при абсолютном нуле.

Напомню, что состояние электрона в твердом теле и в частности свободного электрона в металле характеризуется его импульсом \bar{p} (или его проекциями) и проекцией спина $s_z = \pm \frac{1}{2}$. Если магнитное поле равно нулю, то энергия электрона не зависит от направления спина, а определяется только импульсом:

$$E = \frac{\bar{p}^2}{2m^*}$$
, или $E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m^*}$ - уравнение сферы (или

шара) в координатах проекций импульса.

Построим систему координат, на осях которых отложим проекции импульса - импульсное или фазовое пространство. Зависимость импульса от энергии изобразится в этом пространстве сферой радиуса $\sqrt{2 \text{ m}^*\text{E}}$. Теперь как и ранее представим себе, что все импульсное пространство разбито на маленькие клеточки. Каждая клеточка отвечает определенному значению импульса и содержит максимум два электрона с различными ориентациями спина. Количество таких клеточек с учетом спина есть количество электронных состояний. Число состояний dN с импульсами электронов между р и p + dp пропорционально объему шарового слоя толщиной dp, т.е. $4\pi p^2 dp$. Функцию dN

 $D(E) = \frac{dN}{dE}$ - называют плотностью состояний. Площадь под кривой определяет число состояний с энергией, меньшей Е. Так как согласно принципу Паули каждое состояние может быть занято только одним электроном, то при T=0 К электроны заполнят все состояния вплоть до состояний с некоторой максимальной энергией - энергией Ферми E_F.

Энергия Ферми определяется из условия нормировки, т.е. чтобы до нее поместились все N электронов металла. Это означает, что для определения энергии Ферми надо проинтегрировать функцию плотности состояний от 0 до Е _г и прировнять результат к N:

$$N = \int_{0}^{E_{F}} D(E) dE$$

Отсюда

$$E_{\rm F} = \left(3\pi^2 N\right)^{2/3} \cdot \frac{\hbar^2}{2m_{\rm e}}.$$

Отметим, что энергия Ферми с точностью до несущественного множителя совпадает с величиной k T₀.

Очевидно, что в ферми-газе при абсолютном нуле температуры не прекращается движение частиц (говорят, что свободные электроны в металле имеют температуру $T_F = \frac{E_F}{k}$ К). Принцип Паули "сильнее" стремления системы перейти при T=0 К в состояние с наименьшей энергией. Средняя энергия свободных электронов конечна и практически не зависит от температуры.

Теперь вернемся к рассмотрению магнитных свойств электронов проводимости. Когда магнитное поле н ≠ 0, энергии электронов со спином по

полю и против поля отличаются друг от друга. Схематически отмечая направление спина стрелкой (по полю - вверх, против - вниз), имеем:

$$E_{\uparrow} = \frac{p^2}{2m_e} - \mu H , \quad E_{\downarrow} = \frac{p^2}{2m_e} + \mu H$$

Здесь, как и ранее, $\mu = \frac{e\hbar}{2m_e}$.

Как в этом случае заполняют N электронов свои состояния? На рис. изображено распределение электронов по энергиям, когда магнитное поле включено.



Электронов со спином по магнитному полю несколько больше, чем электронов с противоположно направленными спинами $N_{\uparrow} > N_{\downarrow}$, т.к. энергия $E_{\uparrow} < E_{\downarrow}$. В результате электронный газ оказывается намагниченным. Для вычисления магнитного момента электронного газа надо найти разность количеств электронов со спинами по полю и против:

$$M = \mu \left(N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \right)$$

Для этого надо вычислить эти количества. Это сделать нетрудно, если заметить, что плотность состояний с данной ориентацией спина $D_{\uparrow}(E)$ (или $D_{\downarrow}(E)$) отличается от D только множителем 1/2 и началом отсчета энергии. Простой расчет, основанный на том, что энергия (Н практически при любом достижимом магнитном поле мала по сравнению с энергией Ферми (равенство данных энергий наступает при значениях магнитных полей н $\approx 10^8$ Э; самые

грандиозные магниты когда-либо произведенные на Земле создают поля, не превышающие 5 · 10⁵ Э), показывает, что

$$M = \mu^{2} \cdot \left(\frac{dN}{dE_{F}}\right)_{H=0} \cdot H ,$$

и, соответственно, магнитная восприимчивость

$$\chi_{p} = \frac{3\mu^{2}}{2} \frac{N}{E_{F}}$$

Парамагнетизм вырожденного электронного газа носит название парамагнетизма Паули.

Сравнивая последнее выражение с классической формулой, видим, что главное отличие заключается в замене kT на E_E. Так как всегда E_E>>kT, то становится ясно, что учет квантовых эффектов - принципа Паули уменьшил парамагнитной восприимчивости по существенно величину сравнению с ее классическим значением. Очевидно, что из-за вырождения в свойствах электронного газа температура не играет столь существенной роли, как в классических газах. В частности, парамагнитная восприимчивость Более температуры. того, парамагнитная практически не зависит OT восприимчивость ферми-газа того же порядка, диамагнитная что И восприимчивость конденсированного состояния.

п. 7. Диамагнетизм Ландау

Говоря о диамагнетизме, отмечалось, что данное явление - общее свойство любых веществ, и в частности, конденсированного состояния. Зададимся теперь вопросом: не является ли электронный газ в металлах исключением? Подозрение основано на таком рассуждении. Вывод формулы для диамагнитной восприимчивости основывался на двух обстоятельствах: на теореме Лармора и на устойчивости орбит. Свободные электроны не имеют устойчивых орбит и к ним не применима теорема Лармора (Теорема Лармора не относится к движению свободных электронов, т.к. в этом случае силу Лоренца, возникающая в магнитном поле, нельзя рассматривать как малое возмущение и нет другой силы, по сравнению с которой она была бы мала). И все же электронный газ в металле обладает наряду с парамагнитной И состовляющей намагниченности, диамагнитной так называемым диамагнетизмом Ландау. Вывести формулу для диамагнитной восприимчивости электронного газа - достаточно трудоемкое занятие, поэтому приведем ее без вывода:

$$\chi_{\rm L} = -\frac{1}{3}\chi_{\rm p}$$
Откуда же взялся диамагнетизм у электронного газа? У свободных электроннов в металле дискретных стационарных состояний при H = 0 нет. Но они появляются в присутствии поля. Говорят, что движение электронов в магнитном поле квантуется. Природа квантования движения электронов в магнитном поле проста. Под действием силы Лоренца электрон вращается вокруг силовых линий поля с частотой обращения $\omega_c = \frac{eH}{m_e c}$ - циклотронной

частотой, которая в два раза превосходит Ларморову частоту. Кроме того, электрон, конечно, движется вдоль поля. Это движение, как известно, не затронуто действием силы Лоренца. При этом энергия электрона есть сумма энергий поступательного и вращательного движения. Как частный случай возможных видов осциляций, электрон совершает В направлении перпендикулярно магнитному полю колебания с циклотронной частотой. Из квантовой механики известно, что если частица оказывается локализованной хотя бы по одной степени свободы (а именно так следует квалифицировать движение электрона) энергия этой частицы может принимать лишь дискретные значения

$$E = \hbar \omega_{c} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_{H}^{2}}{2 m_{e}},$$

где $p_{\rm \, H}$ - проекция импульса $\bar{p}\,$ на $\bar{\rm H}\,$.

Если учесть существование собственного магнитного момента у электрона, то дискретный энергетический спектр расщепится на две системы уровней:

$$E_{\uparrow} = \hbar \omega_{c} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_{H}^{2}}{2 m_{e}} - \mu H$$
$$E_{\downarrow} = \hbar \omega_{c} \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_{H}^{2}}{2 m_{e}} + \mu H$$

Данное расщепление приводит к проявлению парамагнетизма Паули (или спиновому парамагнетизму). Таким образом, знание уровней энергии электронов позволяет вычислить его магнитный момент и определить магнитную восприимчивость. Если не учитывать магнитных моментов электронов, то электронный газ диамагнитен:

$$\chi_{\rm L} = -\frac{1}{12} \cdot \frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 c^2} \cdot \frac{N}{E_{\rm F}} = -\frac{1}{3} \chi_{\rm p}$$

Если учесть и диамагнетизм и парамагнетизм электронного газа, то придем к формуле для суммарной магнитной восприимчивости свободного электронного газа:

$$\chi_{e} = \chi_{p} + \chi_{L} = \frac{2}{3}\chi_{p} = \mu^{2}\frac{N}{E_{F}}$$

 $\chi_e > 0$, т.е. парамагнетизм, как и положено, превалирует. Чем же объяснить тот экспериментальный факт, что некоторые металлы диамагнитны? Конечно, еще не учтено влияние остовной подсистемы металла, которая по определению является диамагнетиком. Соответственно, восприимчивость этой подсистемы должна вычитаться из восприимчивости электронного газа. А т.к. χ_e численно мала, то знак магнитной восприимчивости металла может быть и положительным и отрицательным. Эти совершенно правильные соображения, однако, не могут объяснить аномально большого диамагнетизма ряда металлов (например, висмута).

Для полного объяснения магнитных свойств электронного газа необходимо учесть факт, не отраженный в модели Зомерфельда. В реальности электроны проводимости движутся не в пустоте, а периодическом поле, создаваемом ионами кристаллической решетки. Рассматривая данное движение, было установлено, что все же существует возможность описания состояния электронов в кристалле как свободного электронного газа в рамках модели эффективной массы:

$$m^{*} = \frac{\hbar^{2}}{\frac{d^{2} E(\bar{k})}{dk^{2}}}$$

В данной модели оказываются справедливыми все соотношения, полученные ранее, если заменить массу покоя электрона на эффективную массу. В частности,

$$E = \frac{p^2}{2m^*}$$

Как изменятся выписанные выше формулы из-за замены $m_e \rightarrow m^*$? Так как величина магнетона Бора μ в эту замену не включается (собственный магнитный момент электрона не связан с движением электрона в решетке), то легко получить

$$E_{F} = (3\pi^{2}N)^{2/3} \cdot \frac{\hbar^{2}}{2m^{*}}, \qquad \chi_{p} = \frac{3\mu^{2}}{2}\frac{N}{E_{F}}$$
$$\chi_{e} = \left[1 - \frac{1}{3}\left(\frac{m_{e}}{m^{*}}\right)^{2}\right] \cdot \chi_{p}$$

Эффективная масса электрона бывает меньше массы покоя иногда во много раз. Эти металлы заведомо диамагнитны. Этим и объясняется большой диамагнетизм висмута.

Парамагнетики	χ, 10-6	Диамагнетики	χ, 10-6
Азот	0.001	Водород	-0.005
Кислород (газ)	0.151	Вода	-0.716
Алюминий	1.830	Медь	-0.820
Вольфрам	14.01	Стекло	-1.002
Платина	28.65	Хлорид натрия	-1.002
Кислород (жидкость)	270.6	Кварц	-1.202
		Висмут	-14.01

Магнитная восприимчивость некоторых парамагнетиков и диамагнетиков

п. 8. Ядерный парамагнетизм.

Магнитные моменты ядер, состоящие из нуклонов-фермионов, значительно меньше, чем магнитный момент электрона. Количественно это соотношение описывается фактором, по порядку величины равным отношению масс: m_e / m_p ~ 10⁻³, где m_e, m_p - массы электрона и протона соответственно. Вследствие этого (споминая, что магнетон Бора обратно пропорционален массе частицы, а восприимчивость прямо пропорциональна магнетону Бора) парамагнитная восприимчивость системы ядер будет по крайней мере в миллион раз меньше, чем восприимчивость системы из того же числа частиц, обладающих электронным парамагнетизмом. Таким образом, магнетизм это главным образом электронный магнетизм.

п. 9. Ферромагнетизм и ферромагнетики. Модель Кюри-Вейсса.

Среди твердых тел есть такие, которые самопроизвольно, под действием внутренных намагничиваются могут сил. И потому служить макроскопическими источниками магнитного поля. Такие твердые тела называются ферромагнетиками, а явление спонтанного намагничивания ферромагнетизмом. Ферромагнетизм существует не при всех температурах. При повышении температуры собственный спонтанный магнитный момент тела уменьшается и при некоторой температуре т_с - температуре Кюри обращается в нуль (конечно, если отсутствует внешнее магнитное поле). Выше температуры Кюри все ферромагнетики становятся парамагнетиками. Таким образом, все ферромагнетики при высокой температуре - парамагнетики, но не все парамагнетики при низкой температуре ферромагнетики. Значения температуры Кюри т_с и плотности спонтанного магнитного момента м_s (при

 $T \rightarrow 0$) являются важными характеристиками материала, определяющие его магнитные свойства, и, разумеется, различные у разных веществ:

Ферромагнетик	Fe	Со	Ni
м _s , Гс	1735	1445	509
т _с , К	1043	1403	631

На рисунке показана температурная зависимость спонтанной намагниченности для никеля.



Исследование физических систем, состоящих из макроскопического числа частиц взаимодействующих друг с другом, - одна из сложнейших задач современной физики вообще и квантовой стат. физики в частности. Хотя существуют достаточно общие методы решения таких задач, едининый рецепт отсутствует. В каждом конкретном случае приходится создавать более или менее адекватную модель, упрощая задачу настолько, чтобы она допускала последовательное математическое решение.

Часто модель описывает ситуацию вобщих чертах, отклоняясь от истины подробностях. Подобный подход обсуждался уже В при описании сегнетоэлектричества среднего или модель самосогласованного молекулярного поля. В применении к ферромагнетизму ее называют моделью Кюри-Вейсса. Предвосхищая события, следует сказать, что самый важный результат этой модели есть объяснение температурного закона Кюри-Вейсса.

Итак, будем исходить из факта существования газа магнитных моментов, ведь каждый ферромагнетик, как уже было сказано, при высокой температуре парамагнетик. Для дальнейшего представим себе кристаллическую решетку, в каждом узле которой находится атом с ненулевым магнитным моментом. Чтобы избежать громозких расчетов, будем считать: J = 1 / 2, $g = 2 \Rightarrow m_J$ имеет два значения +1/2 и -1/2; момент отдельного атома равен магнетону Бору μ . Это не то упрощение, о котором шла речь выше. От этого упрощения легко отказаться и рассматривать газ магнитных моментов с произвольным значением момента количества движения J каждого такого элементарного магнитика.

В большинстве случаев считают, что магнитные моменты атомов, из которых состоит ферромагнетик, имеют не орбитальное, а спиновое происхождение. Следующие рассуждения проясняют ситуацию, почему обычно игнорируется орбитальный магнитный момент.

В атоме электроны движутся в поле с центральной симметрией. Поэтому момент количества движения сохраняется И может служить ИХ характеристикой стационарного состояния атома. В твердом теле поле сил, в котором движутся электроны, не имеет центральной симметрии, момент количества движения не сохраняется, и для характеристики электронного движения приходится использовать другие физические величины. Спин атома слабо связан с орбитальным движением электронов. Поэтому его можно считать хорошим квантовым числом. Взаимодействие спинов друг с другом, а также с орбитальным движением электронов только ориентирует атомные спины в пространстве - величина каждого спина атома при этом не изменяется. энергии Изменение сопряжено большим проигрышем c И поэтому маловероятно. Эти соображения и позволяют пользоваться представлением о газе магнитных моментов, понимая под последними спиновый магнитный момент атома.

Модель Кюри-Вейсса заключается в упрощающем предположении о том, что магнитный момент ориентируется не только внешним магнитным полем, но и совокупным действием всех магнитных моментов, которое сводится к замене магнитного поля \overline{H} эффективным самосогласованным полем:

$$\bar{H}_{eff} = \bar{H} + \alpha \bar{M}$$

Здесь постоянная α связана с наблюдаемыми величинами и определяется из опыта. Используя формулу для подсчета намагниченности системы

$$M = N \mu g \frac{\sum_{m_J = -J}^{J} m_J exp\left(-\frac{\mu g H}{kT} m_J\right)}{\sum_{m_J = -J}^{J} exp\left(-\frac{\mu g H}{kT} m_J\right)}$$

заданные параметры магнитных моментов атомов и вид эффективного поля, находим трансцендентное уравнение для определения плотности магнитного момента ферромагнетика - уравнение Кюри-Вейсса:

$$M = N \mu \cdot th \frac{\mu (H + \alpha M)}{k T}.$$

Дальнейшее содержание параграфа - исследование этого уравнения и его решений. Начнем с самого главного: выясним, описывает ли уравнение Кюри-Вейсса ферромагнетизм, т.е. возникновение спонтанной - в отсутствии внешнего магнитного поля - намагниченности м_s. Для этого проанализируем решение уравнения при H = 0:

$$M_{S} = N \mu \cdot th \frac{\alpha \mu M_{S}}{kT}$$

Обозначим $x = \alpha \frac{\mu M_s}{kT}$, $b = \frac{kT}{\alpha \mu^2 N}$. В этих обозначениях трансцендентное

уравнение можно переписать в виде

$$bx = th x,$$

удобном для графического анализа. Данный анализ показывает, что при b>1 уравнение имеет только одно решение (x=0), а при b<1 - три. Неравенство b>1 означает, что $T > \alpha \frac{\mu^2 N}{k}$. Если $\alpha > 0$, то, следовательно, при высоких температурах спонтанная намагниченность равна нулю $M_s = 0$. Величину $\alpha \frac{\mu^2 N}{k}$ естественно считать равной температуре Кюри T_c , ведь именно при $T = T_c$ исчезает спонтанная намагниченность. Итак,

$$\alpha \frac{\mu^2 N}{k} = T_C$$

Правда, предстоит еще проверить, описывает ли трансцендентное уравнение намагниченности ферромагнетика в поле парамагнетизм газа магнитных моментов при т > $\rm T_{c}$.

Прежде всего выясним, что означает существование трех решений при $T < T_C$. Очевидно, что из них надо выбрать одно. Решение $M_s = 0$ неустойчиво и потому не реализуется, отличные от нуля решения ($M_s \neq 0$) устойчивы. Осуществляется одно из них. О том, какое из двух, пока можно не интересоваться: они отличаются только направлением вектора M_s .

Если бы речь шла об устойчивости положения одной частицы, то устойчивые и неустойчивые состояния можно было бы изобразить с помощью зависимости потенциальной энергии U(x) от координаты. Данный поход уже обсуждался при рассмотрении устойчивости положения иона в двухямном потенциале сегнетоэлектрика типа порядок-беспорядок.

Статистическая физика формулирует строгое правило, позволяющее отличить устойчивое решение уравнения Кюри-Вейсса от неустойчивого. Надо найти то значение M_s , при котором имеет минимум свободная энергия системы. Свободная энергия отличается от просто энергии тем, что данная величина учитывает число способов, которыми данное макроскопическое состояние с заданной энергией реализовано. Устойчивым оказывается то состояние, которое может быть реализовано максимально возможным количеством способов. Для диапазона $T > T_c$ свободная энергия максимальна при $M_s = 0$.

Выясним теперь, как зависит м_s от температуры при т < т_c. Начнем с температур, непосредственно примыкающих к температуре Кюри ($T \le T_c$). При $T = T_c$ плотность магнитного момента м_s = 0. Ясно, что при $T \approx T_c$ магнитный момент очень мал. Это позволяет использовать приближенное выражение для th x :

th
$$x = x - \frac{1}{3}x^{3}$$
, $x << 1$.

Подставляя данное выражение в трансцендентное уравнение, получаем ненулевые решения в виде:

$$x \mid = \sqrt{3(1-b)},$$

или, переходя к физическим переменным:

$$M_{\rm S} = N \mu \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_{\rm C}}\right)} \,.$$

При температурах значительно ниже температуры Кюри (т << т_с) надо воспользоваться значением гиперболического тангенса при больших аргументах:

th
$$x \approx 1 - 2 \cdot exp(-2x)$$
, $x >> 1$

и, соответственно

$$M_{S} = N \mu \left(1 - 2 \cdot exp \left(- \frac{2 \cdot T_{C}}{T} \right) \right), \quad T << T_{C}.$$

Здесь использованное приближение потребовало заменить в экспоненте величину M s ее значением при T = 0 (M s $|_{T=0} = N \mu$).

Из данного анализа видно, что уравнение Кюри-Вейсса описывает полное намагничивание ферромагнетика при T = 0 - все магнитные моменты параллельны. С ростом температуры плотность магнитного момента уменьшается, причем в момент исчезновения, при $T = T_c$, его производная $\frac{dM_s}{dT}$ обращается в бесконечность.

Сравнение полученных асимптотик с экспериментальной кривой (для Ni) показывает, что в общих чертах имеется качественное согласие теоретического результата описания температурной зависимости м_s(т). Однако в данном случае особенно отчетливо несовпадение количественное результатов эксперимента теорией видно при низких температурах: при с т << т спонтанный магнитный момент значительно медленнее стремится к насыщению м _s |_{т=0} = N µ, чем это предсказывает формула.

Теперь вычислим магнитную восприимчивость ферромагнетика выше и ниже температуры Кюри. При вычислениях необходимо считать магнитное бесконечно поскольку формально поле Η малым. магнитной $\frac{dM}{dM}$ при н \rightarrow 0. При т > т_с восприимчивостью χ называется производная dН бесконечно малому полю соответствует бесконечно малая плотность Поэтому в исходном трансцендентном уравнении магнитного момента. $M ~=~ N~\mu~\cdot~th~\frac{\mu\left(\,H~+~\alpha\,M~\right)}{}$ гиперболическую функцию можно заменить на аргумент, т.е.

$$M = \frac{N \mu^{2} (H + \alpha M)}{k T},$$

или

$$M = \frac{N\mu^2}{k(T - T_C)} H , \quad T > T_C , H \to 0.$$

Отсюда

$$\chi = \frac{N \mu^2}{k (T - T_C)} \Pi p \mu T > T_C$$

и видно, что из уравнения Кюри-Вейсса следует температурный закон Кюри-Вейсса, т.е. модель самосогласованного поля правильно описывает парамагнитное состояние ферромагнетика в области высоких температур.

В области низких температур при т < т_с дело обстоит сложнее, т.к. ниже температуры Кюри есть как спонтанный магнитный момент $M_{s}(T) = M(T, H = 0)$, так и наведенный, пропорциональный внешнему магнитному полю:

$$M(T, H) = M_{S}(T) + \chi H$$
, $\mu H << kT$.

В непосредственной близости к точке Кюри и при стремлении Н к нулю оба слагаемых в данном выражении малы. Несложные преобразования, аналогичные выше изложенным (замена гиперболики в выражении для спонтанной намагниченности), приводят к следующему результату

$$\chi = \frac{N \mu^2}{2 \, k \, \cdot \left(T_{\rm C} \, - \, T \right)} \quad \Pi p \mu \quad T < T_{\rm C} \quad \mu \quad T \rightarrow \ T_{\rm C} \ . \label{eq:chi}$$

Зависимость χ от температуры изображена на рисунке. Отметим, что слева от температуры Кюри χ вдвое меньше, чем на том же расстоянии справа.



Теперь соберем вместе выводы, которые можно сделать из анализа решения уравнения Кюри-Вейсса:

1. Предположение о том, что существует внутреннее поле, пропорциональное намагниченности (α>0), позволило объяснить появление

собственной (спонтанной) намагниченности при температурах ниже температуры Кюри.

2. Введенный в теорию параметр α определяет температуру Кюри:

$$T_{\rm C} = \alpha \frac{\mu^2 N}{k}$$

Т.к. $\mu N = M_{S}|_{T=0} = M_{S0}$, то $\alpha = kT_{C} / \mu M_{S0}$. Вычисления по последней формуле показывают, что безразмерный параметр $\alpha >> 1$.

3. Магнитный момент падает с повышением температуры и $-\frac{dM_{s}}{dT}\Big|_{T=T_{c}} = \infty$

4. Магнитная восприимчивость возрастает при приближении к точке Кюри, обращаясь в бесконечность при $T = T_c$. При $T \rightarrow 0$ магнитная восприимчивость χ экспоненциально мала. При высоких температурах уравнение Кюри-Вейсса приводит к закону Кюри-Вейсса.

п. 10. Ферромагнетизм как результат действия обменных сил.

Подвергнем еще раз анализу модель Кюри-Вейсса. Ясно, что ее зерно, ее главное содержание заключено в связи эффективного поля H_{eff} с плотностью магнитного момента. Эта связь, по нашему предположению, учитывает взаимодействие магнитных моментов атомов. Но откуда взялось исходное выражение $\tilde{H}_{eff} = \tilde{H} + \alpha \tilde{M}$? Можно, конечно не задавать этот вопрос. Можно написать "из головы" формулу, исследовать ее следствия, показать, каким образом константы (α, μN), входящие в уравнения, могут быть связаны с величинами, известными из эксперимента (T_c, M_s), убедиться в неплохом согласии предсказываемой зависимости спонтанной намагниченности от температуры с опытными данными и ограничиться этим. Но тогда надо ясно сознавать. ΜЫ тем самым построили не микроскопическую, ЧТО а феноменологическую, т.е. описательную теорию - теорию, которая только описывает феномен

(в данном случае, явление ферромагнетизма), не объясняя его. Надо отдавать себе отчет, что мы не знаем происхождение основного выражения, не знаем, какова природа (физический смысл) множителя α, как он связан с микроскопическими атомными магнитными моментами и их взаимодействием друг с другом. Таким образом, задача этого параграфа - раскрыть физический смысл модели Кюри-Вейсса.

Прежде всего необходимо сказать о силах, действующих между атомными моментами. Моменты взаимодействуют посредством магнитодипольных сил и так называемых обменных сил.

Обменное взаимодействие является следствием фундаментального свойства квантовых систем - свойства неразличимости частиц. Принцип неразличимости одинаковых частиц играет основную роль в квантовой теории систем. Проще всего это свойство продемонстрировать на примере двухчастичной системы. В силу тождественности частиц состояния системы, получающиеся друг из друга просто перестановкой обеих частиц, должны быть физически полностью эквивалентными. Это значит, что в результате такого преобразования волновая функция системы может измениться только на несущественный фазовый множитель. Пусть ψ(ξ₁,ξ₂) - волновая функция системы, причем аргументы условно обозначают совокупности трех координат и проекции спина каждой частицы. При перестановке тогда должно быть выполнено

$$\Psi\left(\xi_{1},\xi_{2}\right) = e^{i\alpha}\Psi\left(\xi_{2},\xi_{1}\right),$$

где α - некоторая вещественная постоянная. В результате повторной перестановки (или, как говорят теоретики, повторного действия оператора перестановки) возвращаемся к исходному состоянию. Между тем исходная

волновая функция оказывается умноженной на $exp(2i\alpha)$. Отсюда следует, что $e^{2i\alpha} = 1$ или $e^{i\alpha} = \pm 1$. Таким образом,

$$\Psi\left(\xi_{1},\xi_{2}\right) = \pm \Psi\left(\xi_{2},\xi_{1}\right).$$

Пришли к важному результату, что имеется всего две возможности в волновая функция либо симметрична, состоянии системы: либо антисимметрична. Очевидно, что волновые функции всех состояний одной и же системы должны иметь одинаковую симметрию (следствие той суперпозиции состояний). Этот результат непосредственно обощается на произвольного числа системы, состоящие ИЗ одинаковых частиц. Действительно, в силу одинаковости частиц ясно, что если какая-либо их пара обладает свойством описываться, скажем, симметричными волновыми функциями, то и всякая другая пара таких же частиц будет обладать тем же Свойство описываться либо симметричными, свойством. либо антисимметричными волновыми функциями зависит от рода частиц: фермионы обладают антисимметричной волновой функцией, а бозоны - симметричной. Следует отметить, что определенная симметрия должна быть для полной волновой функции, учитывающей как орбитальное, так и спиновое состояние системы. В частности, для двухэлектронной системы

$$\Psi\left(\xi_{1},\xi_{2}\right) = S\left(\sigma_{1},\sigma_{2}\right) \cdot \varphi\left(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}\right).$$

Спиновая конфигурация может быть симметричной при полном спине равном единице или антисимметричной при полном нулевом спине. Но полная волновая - антисимметрична. Следовательно, симметричной спиновой функции соответствует антисимметричная орбитальная, и наобпрот.

Симметричные и антисимметричные функции φ_s и φ_a описывают разные орбитальные движения электронов и поэтому им отвечают разные энергии. Реализуется ситуация с меньшей энергией. Какая энергия окажется меньше, зависит от конкретной задачи. Например, в молекуле водорода минимальная энергия соответствует симметричной волновой функции, описывающей орбитальное движение. Именно поэтому электронный спин у н₂ равен нулю.

Получаемому результату - зависимости энергии системы электронов от симметрии волновой функции, а фактически, - от спина, - можно придать форму, которая позволит говорить о своеобразном взаимодействии между электронами, которое называется обменным. С учетом спина системы гамильтониан имеет вид:

$$H_{s} = \overline{E} - A \overline{s}_{1} \overline{s}_{2}$$

где A - размость между энергиями симметричного и антисимметричного орбитального состояния системы: A = E_a - E_s. При A<0 выгодно "антипараллельное" расположение спинов, а при A>0 - "параллельное".

Параметр А называют обменным интегралом, а второе слагаемое в выражении гамильтониана - обменной энергией.

Термин обменное взаимодействие подчеркивает, что структура спинового гамильтониана такова, будто между двумя электронами существует специфическое силовое взаимодействие, величина которого зависит от взаимного расположения спинов электронов. Мерой интенсивности служит обменный интеграл.

Подчеркнем несколько важных свойств обменного взаимодействия.

1. Обменное взаимодействие изотропно.

2. Интенсивность обменного взаимодействия А определяется величиной электростатической энергии электронов и поэтому не мала в отличии от магнитодипольного взаимодействия.

3. Знак обменного интеграла может быть и положительным, и отрицательным. Когда речь идет о внутриатомном обменном взаимодействии, чаще всего A>0; при межатомном взаимодействии чаще встречаются ситуации с A<0, хотя случаи A>0 не просто существуют, но и служат объяснением наиболее яркого магнитного свойства конденсированного состояния - ферромагнетизма.

Итак, именно обменные силы ответственны за ферромагнетизм. Обобщенный гамильтониан кристалла, между двумя любыми атомами которого существует обменное взаимодействие имеет вид:

$$H_{S} = \overline{E} - \sum_{i,k} A_{ik} \overline{s}_{i} \overline{s}_{k}$$

Здесь суммирование ведется по всем атомам кристалла. Входящие в сумму обменные интегралы очень быстро (экспоненциально) уменьшаются с расстоянием. Поэтому, хотя формально любой атом кристалла связан обменным взаимодействием со всеми атомами, существенна связь только соседних атомов. Это соображение позволяет упростить гамильтониан системы:

$$H_{s} = \overline{E} - \frac{1}{2}A\sum_{i} \overline{s}_{i}\sum_{k=i-1}^{i+1} \overline{s}_{k}$$

При абсолютном нуле температуры все магнитные моменты, а следовательно и спины, параллельны друг другу: м_{s0} = N µ. Когда все спины параллельны то зависящая от ориентации спинов обменная энергия равна:

$$E_{SS} = -\frac{zANs^2}{2},$$

где z - координационное число. При T=0 энергия кристалла должна быть наименьшей из всех возможных. Это конечно относится и к его спиновой части. Видно,что для того чтобы параллельное расположение спинов соответствовало наименьшей энергии, необходимо, чтобы обменный интеграл был положительным, т.е.

А>0 - условие ферромагнетизма.

В отсутствии внешнего магнитного поля H_{eff} = αM_s . Свяжем теперь данную величину с энергией системы. Согласно общей формуле для приращения энегии момента в магнитном поле имеем:

 $d \boldsymbol{\mathcal{E}}_{M} = -H dM$ (если векторы параллельны)

Чтобы эта формула имела место и для эффективного поля, нам следует считать, что

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{M}} = -\frac{1}{2} \alpha \mathrm{M} \frac{2}{\mathrm{S}} \mathrm{V}$$

В модели Кюри-Вейсса свободная энергия системы однозначно определена намагниченностью. В действительности же, она существенно зависит от микроскопического распределения спинов отдельных атомов. Пренебрежение этим обстоятельством и есть главное упрощение в модели самосогласованного поля. Последняя формула помогает привязать модель Кюри-Вейсса к реальным обменным силам, обеспечивающим существование ферромагнетизма. Для этого сравним данное выражение с результатом, полученным из спинового гамильтониана. обе формулы совпадают, если принять

$$\alpha = \frac{z}{4} \cdot \frac{A}{\mu^2 N} = \frac{z}{4} \cdot \frac{A}{\mu M_{S0}} \text{ ИЛИ } kT_C = \frac{z}{4} A$$

Данные выражения - главный результат этого параграфа. Обменный интеграл А - микроскопический параметр, значение которого определяется структурой атома, расстоянием атомов друг от друга, т.е. размером элементарной ячейки. Вычислив его мы узнаем одну из основных макроскопических характеристик ферромагнетика - его температуру Кюри.

Глава 5. Введение в теорию неупорядоченных сред.

п1. Неупорядоченные среды. Определение и классификация.

Теория твердого тела основана на представлении о дальнем порядке в расположении атомов кристаллической решетки. Между тем, реальные кристаллы содержат, как правило, содержат в достаточно большом количестве точечные дефекты (собственные и примесные), дислокации и комплексы, которые хаотически распределены в объеме и у поверхности. Еще более неупорядоченными системами являются аморфные тела, где атомы вещества не образуют периодическую структуру, и неупорядоченные сплавы (твердые растворы), в которых атомы компонентов сплава нестехиометричено размещены по узлам решетки.

Макроскопическая система частиц называется неупорядоченной, если в расположении частиц отсутствует дальний порядок. Такие системы не находятся в термодинамическом равновесии: минимуму свободной энергии

при т $\rightarrow 0$ отвечало бы строго периодическое распределение атомов. Однако, соответствующие времена установления равновесия, формирования выделенной, а поэтому чрезвычайно маловероятной конфигурации могут измеряться многими годами. Вследствие этого имеет смысл рассматривать состояния неполного равновесия, в которых атомная структура метастабильна, а о равновесии говорят применительно к элементарным возбуждениям (квазичастицам) того или иного типа.

В ряде случаев роль нарушений дальнего порядка довольно мала. Так обстоит дело в слабо легированных полупроводниках и в большинстве металлов. Критерий "малости" состоит в том, что изменение средней энергии носителя заряда ΔE , связанное с нарушением дальнего порядка, должно быть мало по сравнению с самой этой энергией. Данная величина в металлах - порядка энергии Ферми E_F , в невырожденных полупроводниках, обусловленное взаимодействием электронов с атомами заряженной примеси, убывает с уменьшением ее концентрации. Следовательно, заведомо существует область, в которой

 $\Delta E \ll kT$

(1)

Для типичных металлов возможное взаимодействие носителя заряда с дефектами многократно ослаблено экранированием. Таким образом критерий $\Delta E << E_F$ выполнен почти всегда.

Исключая рассмотренные выше случаи, в укажем различные варианты неупорядоченных сред: жидкости; аморфные и стеклообразные вещества; легированные полупроводники, в которых не выполнено неравенство (1); поверхность полупроводника - двумерный аналог сильнолегированного полупроводника; неупорядоченные сплавы; дисперсные системы (например, пористые тела); фрактальные структуры и некоторые другие системы. Дисперсные среды и фракталы фактически также могут рассматриваться как симбиоз трехмерных и дробноразмерных структур с двумерным дефектом поверхностью. Поэтому исследование поверхности взаимодействующей с объемом системы позволит выяснить особенности наиболее типичных неупорядоченных структур, к которым в настоящее время проявлен интерес. Например, при изучении свойств приповерхностных слоев полупроводника следует рассматривать суммарные неоднородности, образуемые наложением возможных нерегулярностей электронной и атомной структуры поверхности и объема, которые, как правило, носят самосогласованный характер. Для выяснения параметров и количественных характеристик неупорядоченных сред рассмотрим наиболее общий подход в рамках теории перколяции (протекания). Данный подход оказался весьма перспективным, поскольку наблюдаемые параметры неупрядоченной системы суть кинетические коэффициенты в уравнении непрерывности, частным случаем которого является уравнение электропроводности.

п. 2. Основные понятия теории протекания. Порог протекания.

В теории протекания (percolation) изучается связность большого числа элементов, связанных друг с другом случайным образом. Краткий обзор основных понятий теории протекания начнем с простейшей задачи - задачи связей (bond problem). Представим себе периодическую решетку, плоскую или объемную, в которой ближайшие узлы соединены между собой некоторыми связями, например проводниками электрического тока. Пусть все связи случайным образом распределены по двум возможным состояниям: каждая связь может быть разорванной или целой, причем вероятность x, что произвольно выбранная связь цела, не зависит от состояния других связей. Протекание тока через подобную систему возможно только при условии, что относительная доля целых связей не слишком мала. Если в первоначальной проводящей решетке с N связями постепенно увеличивать число разорванных связей N - N $_m$, при некотором критическом значении N $_C$ (N) (при переходе N $_m \rightarrow N_C$ (N)) проводимость системы обратится в нуль. Это происходит, когда перерезается последний путь, связывающий электроды.

Поскольку конфигурация нетронутых и разорванных связей случайна, критическое значение $N_c(N)$ является случайной величиной, среднее значение которой и дисперсия зависят от размеров системы (т.е. от величины N). Однако при увеличении полного числа связей N дисперсия $\delta(N)$ уменьшается, приближаясь к нулю при $N \rightarrow \infty$, а среднее по различным конфигурациям критическое относительное количество целых связей стремиться к конечному пределу. Другими словами, существует отличная от нуля величина

$$x_{C} = \lim_{N \to \infty} \frac{N_{C}(N)}{N}$$

Данная предельная величина является достоверной, характеризует проводящую структуру и называется порогом протекания.

Если вместо разрыва связей перекрываются узлы решетки, то возникает другая решеточная задача теории протекания - задача узлов (site problem). Порог протекания в задаче узлов определяется так же, как в задаче связей. Поскольку блокировка одного узла эквивалентна разрыву всех связей, входящих в узел, для прекращения протекания требуется выключить долю узлов, относительно меньшую, чем доля связей. Отсюда следует, что для порогов протекания в задачах узлов и связей для одной системы $x_c^{(b)}$ и $x_c^{(s)}$ выполняется неравенство $1 - x_c^{(b)} \ge 1 - x_c^{(s)}$ или

$$\mathbf{x}_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{b})} \leq \mathbf{x}_{\mathrm{C}}^{(\mathrm{s})}$$

Величина порога протекания зависит от размерности и типа кристаллической решетки. Как правило, значения x_с можно найти путем компьютерных расчетов методом Монте-Карло, и лишь для некоторых плоских решеток задача решается аналитически. Результаты расчетов приведены в таблице.

Тип решетки	Z	x (b)	Z x c ^(b)	f	x (s) x C	f x c ^(s)
Плоские:						
шестиугольная	3	0.65	2.0	0.61	0.7	0.43
квадратная	4	0.5	2.0	0.79	0.59	0.47
треугольная	6	0.35	2.1	0.91	0.5	0.46
Объемные:						
типа алмаза	4	0.39	1.6	0.34	0.43	0.15
простая кубическая	6	0.25	1.5	0.52	0.31	0.16
ОЦК	8	0.18	1.4	0.68	0.25	0.17
ГЦК	12	0.12	1.4	0.74	0.20	0.15

Можно заметить, что порог протекания задачи связей определяется главным образом размерностью решетки и числом ближайших соседей z - координационным числом: произведение $z \ge c^{(b)}$ приблизительно равно одному и тому же числу 2 для всех простейших двумерных решеток и 1.5 - для объемных. В задаче узлов порог протекания можно связать с плотностью упаковки (коэффициент заполнения) регулярной решетки f. Расчеты показывают, что значение произведения $f \ge c^{(s)}$ равно приблизительно 0.5 для всех приведенных плоских решеток и 0.16 - для объемных. Таким образом, зная величины z и f, можно легко оценить пороги протекания в любых структурах.

Разумеется, изложенная простейшая модель не учитывает всех особенностей неупорядоченных сред. В частности, предположение о двух состояниях связи или узла (проводящее и непроводящее) может быть достаточно грубым и, строго говоря, не отвечает действительности. Для более реалистичного анализа необходимо определение распределения потенциала в изучаемой структуре.

п3. Хаотический потенциал в полупроводнике

Неупорядоченно расположенные в полупроводнике атомы заряженной примеси создают хаотический электростатический потенциал. Для оценки характерных амплитуды и масштаба данного потенциала выберем внутри

образца объем с произвольным линейным размером R. Очевидно, что в выделенной подсистеме находится в среднем

$$\langle N \rangle = N_0 R^3 \tag{2}$$

доноров. Если примесь распределена некоррелированно, то среднеквадратичное отклонение от $\langle N \rangle$ равно просто квадратному корню из этой величины. Дисперсия электростатической потенциальной энергии $\delta \cup$ получается умножением $\sqrt{\langle N \rangle}$ на кулоновскую энергию пробного заряда на расстоянии порядка R от центра:

$$\delta U \sim \frac{e^2}{\epsilon R} \sqrt{N_0 R^3} = \frac{e^2}{\epsilon} \sqrt{N_0 R}$$
(3)

Величина δU в выражении (3) неограниченно возрастает при увеличении размеров подсистемы, что не отвечает действительности. В реальности необходимо учесть экранирование свободными носителями, благодаря чему взаимодействие сохраняется на ограниченном расстоянии. В приближении линейного экранирования (т.е., в случае близости плотности электронов в экранирующем облаке к среднему значению) характерный размер подсистемы порядка радиуса экранирования R₀. Условие линейности выполнено, если в пределах подсистемы имеется много электронов. Подставляя в (2) типичные для полупроводников с $\varepsilon \sim 100$ величины R₀ $\sim 10^{-5}$ см, N₀ = 10^{17} см⁻³ (считаем примесь полностью ионизованной, т.е. средняя плотность электронов равна уровню легирования), получаем внутри выбранного объема в среднем ~ 100 электронов.

Оценивая теперь хаотический потенциал с учетом экранирования, в выражении для взаимодействия получаем множитель вида exp(- R / R₀). Вследствие сильной зависимости, основной вклад в неоднородности потенциала дают флуктуации с масштабом порядка радиуса экранирования R₀ и амплитудой

$$\delta U \sim \frac{e^2}{\epsilon} \sqrt{N_0 R_0}$$
 (4)

Расчет по формуле (4) показывает, что величина δU составляет несколько единиц миллиэлектрон-вольт, т.е. характерные неоднородности потенциала малы по сравнению с kT при комнатной температуре.

Не менее важным является определение пространственного характера хаотического потенциала в легированном полупроводнике. Из условия линейности экранирования вытекает, что масштаб потенциала R_0 велик по сравнению со средним расстоянием между примесными атомами $N_0^{-1/3}$, т.е. случайный потенциал является крупномасштабным. Поскольку флуктуации потенциала значительно меньше его среднего значения, сравнимое с kT, для

случайной функции $U(\bar{r})$ можно применить распределение Гаусса, которое обычно справедливо для макроскопической подсистемы:

$$f(U) = \frac{1}{\delta U \sqrt{\pi}} \cdot exp\left(-\frac{U^2}{\delta U^2}\right) \qquad ()$$

Однако, потенциальный рельеф дна зоны проводимости (или потолка валентной зоны) полупроводников, легированных только донорами (или только акцепторами), практически проявляется В большинстве не экспериментов. Значительное усиление неоднородностей потенциала в сильно легированных полупроводниках происходит при компенсации. В случае сильной компенсации вырожденного полупроводника его уровень Ферми оказывается "погруженным" в хаотический потенциал. В системе возникают обедненные свободными носителями заряда пространственные фрагменты, в пределах которых экранирование нелинейно. Величина неоднородности потенциала при фактическом равенстве концентраций доноров и акцепторов ограничена половиной ширины запрещенной 30НЫ. Таким образом. приращение энергии свободного носителя теперь может быть порядка его средней энергии и критерий *ле* ~ kT (или ∆Е ~ Е , ВЫПОЛНЕН, Т.е. неупорядоченной средой В указанном смысле является сильно компенсированный полупроводник.

В приповерхностных слоях полупроводника при полном истощении свободными носителями экранирование также нелинейно. Здесь заряды разделены пространственно вследствие существования поверхностных состояний и эффективное экранирование заряженной примеси в ОПЗ может быть обусловлено подвижным поверхностным зарядом. В случае собственных делокализованных состояний на поверхности полупроводника двумерный электронный газ способен сгладить возможные неоднородности потенциала на границе раздела. При дискретном характере поверхностного заряда (случай примесных состояний) возникает ситуация, почти полностью аналогичная выше рассмотренной системы сильно компенсированного полупроводника. Если заряженные дефекты в ОПЗ и на поверхности распределены независимо, то применим тот же метод оценки хаотического потенциала. Разница состоит в том, что в данном случае, неоднородности потенциала могут быть обострены существованием естественного размерного эффекта в ОПЗ полупроводника.

п.4. Плотность электронных состояний в неупорядоченном полупроводнике.

Вычислим плотность состояний в случайном потенциале $U(\bar{r})$ распределенному по известному закону (закону Гаусса). Пусть энергия электрона ε отсчитывается от дна зоны проводимости - среднего уровня хаотического потенциала для всего образца. Локальная плотность состояний электрона в точке \bar{r} , очевидно, равна $D(\varepsilon, \bar{r}) = D_0(\varepsilon, U(\bar{r}))$, где функция $D_0(\varepsilon)$ характеризует плотность состояний в зоне без учета хаотического потенциала. Зависимость от координаты возникает через зависимость локальной плотности состояний от потенциала.

Для получения плотности состояний в сильно легированном полупроводнике нужно усреднить локальную плотность $D_0(\varepsilon - U(\bar{r}))$ по объему твердого тела. Для объема, в котором потенциал имеет значение в интервале от U до U+dU, определяется функцией распределения f(U) и равна f(U)dU. Соответственно для плотности состояний имеем

$$D(\boldsymbol{\mathcal{E}}) = \int_{-\infty}^{+\infty} D_{0}(\boldsymbol{\mathcal{E}} - U(\vec{r})) \cdot f(U) dU$$

Функция распределения f(U) - распределение Гаусса, плотность состояний при стандартном параболическом законе дисперсии электронов равна

$$D_{0}(\boldsymbol{\mathcal{E}}) = \frac{\sqrt{2} \cdot (m^{*})^{3/2}}{\pi^{2} \hbar^{3}} \cdot \sqrt{\boldsymbol{\mathcal{E}}}$$

Вводя безразмерные единицы $y = U / \delta U$, $x = \epsilon / \delta U$, получаем

D (
$$\mathcal{E}$$
) = $\frac{\sqrt{2} \cdot (m^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \cdot \sqrt{\delta U} \cdot G_0(x)$, ГДе
G₀(x) = $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{x} (x - y)^{1/2} \exp(-y^2) dy$

Данный интеграл с переменным верхним пределом имеет вид, приведенный на рисунке:



Рассмотрим полученную функцию плотности состояний в крайних случаях больших и малых энергий.

Высоко над краем зоны проводимости, т.е. $\varepsilon >> \delta U$, в частности в случае сильно легированного полупроводника вблизи уровня Ферми $\varepsilon \sim \varepsilon_F$, можно заменить верхний предел интегрирования на бесконечность и разложить выражение $(x - y)^{1/2}$ по степеням у. Вклад в интеграл вносят только четные члены разложения, нулевое слагаемое дает плотность состояний D₀, второй вносит поправку порядка $(\delta U / \varepsilon)^2$. Таким образом, хаотический потенциал в сильно легированном полупроводнике мало изменяет плотность делокализованных электронных состояний вблизи уровня Ферми, которой определяется электропроводность и многие другие физические величины.

Для глубоколежащих состояний $\varepsilon < 0$, $|\varepsilon| >> \delta U$ основной вклад в интеграл вносит область интегрирования вблизи верхнего предела, где подинтегральное выражение экспоненциально мало, и для плотности состояний получаем асимптотическую формулу:

$$D(\boldsymbol{\mathcal{E}}) = \frac{\left(m*\right)^{3/2} \delta U^{1/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{\delta U}{\boldsymbol{\mathcal{E}}}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\boldsymbol{\mathcal{E}}^2}{\delta U^2}\right)$$

Здесь плотность состояний экспоненциально убывает в глубь запрещенной зоны, образуя своеобразный "хвост" плотности состояний с энергетической длиной, равной амплитуде характерной хаотического Данный потенциала δU. XBOCT состоит ИЗ электронных состояний, локализованных в потенциальных ямах хаотического потенциала в местах сгущения доноров.

Заканчивая рассмотрения электронного спектра сильно легированного полупроводника, обсудим спектр неосновных носителей. Хотя в вырожденных полупроводниках неосновных носителей мало, состояния вблизи края соответствующей играют существенную зоны роль В оптических И неравновесных явлениях. Хаотический потенциал в сильно легированных полупроводниках формируется основными носителями и примесями, их создающими (например, электронами и донорами в полупроводниках п-типа), но воздействуют и на неосновные носители (дырки), создавая, в частности, хвост плотности их состояний, подобный рассмотренному выше для основных носителей. В отличие от электронов, хвост плотности дырочных состояний в сильно легированном полупроводнике n-типа образован не сгущением, а разряжением доноров. Поскольку при нулевой концентрации доноров энергия дырок конечна, хвост состояний дырок имеет конечную длину. Существенных изменений свойств полупроводника при этом не наблюдается.

Если же эффективная масса неосновных носителей мала по сравнению с массой основных, условия наличия уровня в потенциальных ямах может нарушаться, поэтому в типичных ямах с глубиной ~80 и масшабом ~ R₀ могут

вообще отсутствовать уровни неосновных носителей. Хвост плотности состояний неосновных носителей, образованный в этом случае относительно редкими большими разряжениями примеси, значительно меньше, чем для основных носителей. Энергетическая зависимость плотности состояний в хвосте отличается от полученной ранее

$$D(\boldsymbol{\mathcal{E}}) \sim exp\left[-\left(\frac{\boldsymbol{\mathcal{E}}}{\boldsymbol{\mathcal{E}}_{0}}\right)^{1/2}\right]$$

где ε_0 - основное состояние в типичной яме. Описанная ситуация имеет место во многих сильно легированных полупроводниках р-типа, например в антимониде индия InSb, в которых эффективная масса дырок существенно больше, чем электронов.