

§10. Нормальные колебания

Из-за сильного взаимодействия между структурными частицами твёрдого тела колебания, возникшие в одной части кристалла, передаются соседним частицам и в кристалле возникает коллективное движение. Такое коллективное движение всех связанных между собой частиц кристалла называется *нормальным колебанием*. Использование этого подхода к рассмотрению динамики частиц твёрдого тела существенно упрощает описание их движений. Мы убедимся в этом ниже.

Но сначала выясним некоторые свойства нормальных колебаний. Решим следующую задачу: сколько различных значений может принимать волновое число (и, значит, частота) в системе нормальных колебаний, устанавливающихся в одномерной решётке конечной длины ?

Пусть длина решётки $L = Na$, она содержит $(N + 1)$ частицу, расположенных на расстоянии a друг от друга, крайние частицы при этом ($n = 0$ и $n = N$) закреплены и не могут перемещаться. Как показано в Гл.2 § 9, любая волна, распространяющаяся в такой цепочке атомов, может быть представлена в виде суперпозиции волн вида (2.9.3). Эту формулу для данной задачи мы запишем так:

$$U_{n,q} = A_q e^{i w_q t} \cdot \sin qna . \quad (2.10.1)$$

Покажем, что волновое число q может принимать лишь конечное число дискретных значений.

Действительно, в силу закрепления концов цепочки $U_{0,q} = U_{N,q} = 0$. На основании (2.10.1) это возможно, если волновое число принимает конечное число значений, а именно:

$$q = \frac{p}{L}; \frac{2p}{L}; \dots; \frac{Np}{L} . \quad (2.10.2)$$

Значение $q = \frac{p}{L}$ соответствует волне

$$U_{n, \frac{p}{L}} \sim \sin \frac{p}{L} na ,$$

и при $n = 0$ и $n = N$

$$U_{0, \frac{p}{L}} \equiv U_{N, \frac{p}{L}} \equiv 0 ,$$

где учтено, что $L = na$. Максимум смещения получается при $n = \frac{N}{2}$, то есть посередине цепочки. Решению

$$q = \frac{Np}{L} = \frac{Np}{na} = \frac{p}{a} = q_{\max},$$

соответствует смещение

$$U_{N, q_{\max}} \sim \sin \frac{p}{a} na = \sin pn,$$

то есть вообще не допускает никакого смещения для любой (n) частицы цепочки. Таким образом, имеется ($N-1$) допустимых значений волнового числа q . Число этих допустимых значений q равно числу частиц, способных смещаться. Так как волновое число q может принимать лишь ограниченный набор значений, то и частота (в соответствии с законом дисперсии) то же может принимать лишь ($N-1$) дискретных значений соответственно числу степеней свободы цепочки (именно по этой причине в формуле (2.10.1) у частоты стоит индекс q : ω_q).

Поскольку каждая частица участвует во всех допустимых движениях, то общее решение задачи можно получить на основании принципа суперпозиции:

$$U_n = \sum_q A_q e^{i(\omega_q t + qna)}. \quad (2.10.3)$$

Запишем это выражение по-другому:

$$U_n = \sum_q Q_q e^{iqna},$$

где величина $Q_q = A_q e^{i\omega_q t}$ называется *нормальной координатой*, соответственно $m\dot{Q}_q = P_q$ - *нормальным импульсом*.

Составим уравнение для нормальной координаты Q_q :

$$\frac{dQ_q}{dt} = \dot{Q}_q \text{ и } \frac{d^2 Q_q}{dt^2} = \ddot{Q}_q = -\omega_q^2 A_q e^{i\omega_q t} = -\omega_q^2 Q_q,$$

откуда

$$\ddot{Q}_q + \omega_q^2 Q_q = 0. \quad (2.10.4)$$

Уравнение (2.10.4) внешне подобно уравнению для гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ω_q . Таким образом, наша исходная задача о связанных колебаниях частиц линейной цепочки свелась к задаче нахождения колебаний независимых осцилляторов. А эта задача имеет строгое решение как в классической, так и в квантовой механике.

При квантово-механическом рассмотрении необходимо составить и решить уравнение Шредингера. Для этого нормальным координатам Q_{qi} и импульсам P_{qi} (индекс i относится к проекциям на оси координат,) следует сопоставить операторы:

$$\hat{Q}_{qi} \text{ и } \hat{P}_{qi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_{qi}},$$

и уравнение Шредингера запишется так:

$$\hat{H}\Psi = \sum_{qi} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial Q_{qi}^2} + \frac{1}{2} m \omega_q^2 Q_{qi}^2 \right] \Psi = E\Psi, \quad (2.10.5)$$

где $\Psi = \prod_{qi} \Psi_{qi}$ и $E = \sum_{qi} E_{qi}$, причём, уравнение (2.10.5) имеет решение, если

$$E_{qi} = \hbar \omega_{qi} \left(n_{qi} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.10.6)$$

Формулы (2.10.5) и (2.10.6) относятся к квантовой механике и определяют состояния квантового гармонического осциллятора. Формула (2.10.6) содержит представление о нулевых колебаниях и нулевой энергии при $n_{qi} = 0$ - энергетически наинизшем состоянии осциллятора. Именно эта формула имеется в виду, когда утверждают, что даже при $T = 0K$ движение не прекращается.

Следует отметить, что так называемые *нормальные осцилляторы* не имеют ничего общего с реальными атомами. Каждому осцилятору сопоставляется одно из нормальных колебаний решётки, в котором участвуют все реальные атомы кристалла, совершая его с одной и той же частотой ω_{qi} .

Минимальная порция энергии, которую может поглотить или испустить решётка при тепловых колебаниях, соответствует переходу возбуждаемого нормального колебания с данного энергетического уровня на близлежащий соседний уровень и равна:

$$E_{\phi} = \hbar \omega_q. \quad (2.10.7)$$

Эту порцию, или квант энергии тепловых колебаний решётки называют фононом.

По аналогии с газом *фотонов* вводится газ *фононов*, квантов нормальных колебаний решётки. Фононы-бозоны и описываются функцией распределения Бозе-Эйнштейна (см. Гл.1, §12):

$$r_{B-\varnothing} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}} - 1} . \quad (2.10.8)$$

В зависимости от степени возбуждения нормального колебания оно может «испускать» то или иное число одинаковых фононов. Так, если нормальное колебание возбуждено до третьего уровня, то его энергия равна

$$E_{q,3} = \left(3 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_q .$$

Это означает, что данное нормальное колебание «породило» три одинаковых фонона с энергией $\hbar\omega_q$ каждый. Так как функция распределения $r_{B-\varnothing}$ выражает среднее число фононов, обладающих энергией $\hbar\omega_q$, поэтому, умножая r на $\hbar\omega_q$, получим среднюю энергию возбуждённого нормального колебания, имеющего частоту ω_q :

$$\bar{E}_{n,k} = \hbar\omega_q \left(\exp \frac{\hbar\omega_q}{k_B T} - 1 \right)^{-1} . \quad (2.10.9)$$

Рассмотрим энергетический спектр фононов, распределение нормальных колебаний по частотам. Решим эту задачу на примере линейной цепочки атомов.

В одномерной решётке конечной длины $L = Na$ должно укладываться целое число любых разрешимых полуволин:

$$L = n \frac{l_n}{2} ,$$

где $n = 1, 2, \dots, N$ - число полуволин с длиной волны l_n . Очевидно, что число нормальных колебаний Z с длиной волны l_n равно n :

$$Z = n = \frac{L}{l_n/2} = \frac{2L}{l_n} .$$

Для трёхмерного кристалла, в котором можно ввести три независимых направления распространения волн, число нормальных колебаний, обладающих длиной волны l_n , рассчитывается так :

$$Z = \left(\frac{2L}{l_n} \right)^3 = \frac{8V}{l_n^3},$$

где $V = L^3$. Более точный расчёт даёт

$$Z = \frac{4pV}{l^3}.$$

Так как

$$\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{2\pi v}{2\pi\nu} = \frac{2\pi v}{\omega},$$

то

$$Z = \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^3.$$

На интервал частоты $d\omega$ приходится стоячих волн

$$dZ = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega = g(\omega) d\omega. \quad (2.10.10)$$

Функция

$$g(\omega) = \frac{dZ}{d\omega} = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 \quad (2.10.11)$$

определяет плотность заполнения спектрального участка $d\omega$ нормальными колебаниями, а, следовательно, и частотный спектр этих колебаний. Функция (2.10.11) называется функцией распределения нормальных колебаний по частотам. Ниже мы применим полученные результаты для объяснения ряда свойств твёрдых тел.

§11. Теплоёмкость и теплопроводность кристаллической решётки

Теплоёмкость является важной физической характеристикой вещественных тел. Её значение непосредственно связано со структурой тела, с характером взаимодействия его частиц, с их нормальными колебаниями.

Впервые теплоёмкость твёрдых тел экспериментально была измерена в 1818 г. французскими физиками П. Дюлонгом и А. Пти. Классическая теория теплоёмкости основывалась на теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы:

на одну степень свободы в среднем приходится энергии $\frac{1}{2}k_B T$, где k_B - постоянная

Больцмана, T - абсолютная температура кристалла. Так как атом (ион, молекула) рассматривается как классический гармонический осциллятор, то его средняя энергия теплового движения равна $k_B T$. Если взять один моль вещества, содержащего N_0 атомов (N_0 - число Авогадро), то их средняя энергия теплового движения равна $3N_0 k_B T$,

откуда молярная теплоёмкость (по определению) равна $3N_0 k_B = 3R$, где R - универсальная газовая постоянная. Получается, что теплоёмкость твёрдых тел не должна зависеть от температуры. Для многих твёрдых тел это подтверждается, но в пределах комнатных температур.

Исследование тепловых свойств при низких температурах показало, что теплоёмкость убывает пропорционально T^3 при понижении температуры. Классическая теория не могла объяснить такого поведения теплоёмкости твёрдых тел. Возникшее затруднение в толковании зависимости теплоёмкости от температуры удалось преодолеть, опираясь на квантовые представления.

В 1905 году А. Эйнштейн предложил следующую модель твёрдого тела: все атомы тела колеблются с одной и той же частотой, но вместо классической теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы необходимо использовать формулу Планка (которая для энергии колебаний частиц твёрдого тела совпадает с формулой (2.10.9)). Составляя выражение для теплоёмкости

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T},$$

легко установить, что теплоёмкость оказывается функцией температуры. Однако вместо степенного закона изменения теплоёмкости, что показывает эксперимент, теория А. Эйнштейна даёт экспоненциальный закон её изменения. Вместе с тем, в согласии с принципом соответствия*, при высоких температурах формула Эйнштейна снова приводит к закону Дюлонга и Пти.

* Принцип соответствия один из основополагающих принципов современной физики – утверждает, что более общая физическая теория содержит в себе как предельный случай предшествующую теорию.

В 1912 году американский физик П. Дебай подошёл к решению данной задачи, предложив другую модель твёрдого тела: твёрдое тело- это непрерывная среда, в которой могут возникать всевозможные колебания вплоть до некоторой максимальной частоты ω_D - частоты Дебая. Дискретность строения твёрдого тела Дебай учитывает тем, что полное число нормальных колебаний, возникающих в твёрдом теле, приравнивает к $3N$, где N - число одноатомных частиц тела, цифра 3 учитывает число степеней свободы отдельной частицы.

Рассмотрим эту теорию подробнее. Энергия тепловых колебаний частиц решётки складывается из энергии нормальных колебаний этих частиц (см.гл.2,§10). Число нормальных колебаний, приходящаяся на интервал частот $d\omega$, равно:

$$dZ = g(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega. \quad (2.10.10)$$

Умножая это число на среднюю энергию $\bar{E}_{н.к}$ нормального колебания (формула 2.10.9), получим суммарную энергию нормальных колебаний (иначе их называют «модами»), заключённых в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$, получим

$$dE_{пеш} = \bar{E}_{н.к} g(\omega)d\omega = \frac{3V\hbar\omega^3 d\omega}{2\pi^2 v^3 \left(\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1 \right)}. \quad (2.11.1)$$

Проинтегрировав это выражение в пределах от 0 до ω_D , получим энергию тепловых колебаний решётки твёрдого тела во всём дозволённом интервале частот:

$$E_{пеш} = \int_0^{\omega_D} \bar{E}_{н.к} g(\omega)d\omega.$$

По определению

$$C = \frac{\partial E_{пеш}}{\partial T},$$

и производя дифференцирование, получим искомую величину. Но мы применим метод качественной оценки.

В области низких температур (по сравнению с температурой Дебая, которая определяется из соотношения $\hbar\omega_D = k_B T_D$), когда $T \ll T_D$, возбуждаются в основном низкочастотные нормальные колебания (моды), кванты энергии которых $\hbar\omega \ll k_B T$. В этом случае среднюю энергию мод можно определить следующим об-

разом: экспоненту в выражении для $\bar{E}_{n,k}$ можно разложить в ряд Тейлора и, ограничиваясь двумя членами разложения, получим:

$$\bar{E}_{n,k} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \approx \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} \approx k_B T.$$

Следовательно, в области низких температур средняя энергия моды пропорциональна абсолютной температуре решётки T . Этот рост обусловлен тем, что с повышением температуры происходит увеличение степени возбуждения нормального колебания, которое и приводит к росту его средней энергии.

Помимо этого, в области низких температур повышение температуры вызывает возбуждение новых мод с более высокими частотами. Их можно вычислить, используя формулу (2.10.10) и считая, что при температуре T возбуждаются все нормальные ко-

лебания вплоть до частоты $\omega = \frac{k_B T}{\hbar}$.

Итак,

$$Z = \int_0^{\frac{k_B T}{\hbar}} g(\omega) d\omega \approx \int_0^{\frac{k_B T}{\hbar}} \omega^2 d\omega \sim T^3.$$

Число возбуждаемых нормальных колебаний растёт пропорционально T^3 .

Таким образом, в области низких температур энергия кристалла с повышением температуры увеличивается вследствие действия двух механизмов: 1) роста средней энергии $\bar{E}_{n,k}$ каждой моды из-за повышения степени его возбуждения; 2) роста числа возбуждённых мод. В целом с повышением температуры энергия решётки растёт пропорционально T^4 , а теплоёмкость - T^3 , то есть мы получаем закон Дебая, наблюдающийся экспериментально.

Рассмотрим теперь область высоких температур $T \gg T_D$. Как указывалось выше, при температуре Дебая возбуждаются все возможные моды и дальнейшее повышение температуры не может привести к увеличению их числа. Поэтому в области высоких температур изменение энергии твёрдого тела может происходить только за счёт повышения их средней энергии $\bar{E}_{n,k}$. А так как $\bar{E}_{n,k}$ пропорциональна температуре, то и изменение энергии тела в целом с ростом температуры должно происходить пропорционально первой степени температуры

$$E_{\text{реш}} \sim T,$$

следовательно теплоёмкость тела не должна зависеть от температуры. Мы получили закон Дюлонга и Пти.

По сути дела слова «мода» и «фонон» в наших рассуждениях оказываются эквивалентными. Поэтому мы получим предыдущие результаты, если будем считать, что при $T \ll T_D$ концентрация фононов пропорциональна T^3 , а при $T \gg T_D$ их кон-

центрация пропорциональна T . Нам потребуются эти оценки при рассмотрении задачи о теплопроводности кристаллической решётки.

Рассмотрим теплопроводность, обусловленную участием в этом процессе лишь структурных частиц решётки. Значительно сложнее теплопроводность осуществляется в металлах, в которых, наряду с рассматриваемым механизмом процесса, существенную роль играют свободные электроны – электроны проводимости. Их вклад мы рассмотрим отдельно.

В гармоническом приближении кристалл можно рассматривать как полость, заполненную невзаимодействующими фононами. Только в ангармоническом приближении вводится взаимодействие фононов при столкновении. Говорят о фонон - фононном рассеянии, основной характеристикой которого является эффективное сечение рас-

сеяния фононов S_ϕ . Поскольку ангармоничность определяется коэффициентом b (см.гл.2, §6), то можно считать, что и эффективное сечение фонон - фононного рассеяния будет пропорционально этой величине. Положим, что $S_\phi \sim b^2$. Введём по общему правилу молекулярно - кинетической теории длину свободного пробега фононов (рассматривая их как «частицы», вернее как «квазичастицы» (см.гл.2,§12,13):

$$l_\phi = \frac{1}{n_\phi S_\phi} \sim \frac{1}{n_\phi b^2},$$

где n_ϕ - концентрация фононов, для которой выше мы установили зависимость от температуры.

Отождествляя фононы с частицами газа, воспользуемся формулой для теплопроводности:

$$k = \frac{1}{3} l n c,$$

где $l \equiv l_\phi$ - длина свободного пробега фононов, n - скорость движения фононов (совпадающая со скоростью звука в твёрдом теле, о чём говорилось в гл.2 §9), c – теплоёмкость единицы объёма газа фононов.

Таким образом, для коэффициента теплопроводности решётки (обусловленной фононным газом) получаем:

$$k \sim \frac{cn}{n_\phi b^2}. \quad (2.11.2)$$

Формула (2.11.2) удовлетворительно подтверждается на опыте как при высоких, так и при низких температурах. И это несмотря на то приближение, с которым было получено соотношение (2.11.2). Очевидно в нашей модели правильно отражено то, что соответствует действительности.

Чтобы закончить рассмотрение вопроса о теплопроводности твёрдых тел, нужно коснуться роли в этом процессе свободных электронов металлов. Мы сделаем это в главе 4, §2.

§12. Дефекты кристаллической решётки, их классификация

Практически всякий кристалл, хотя бы в небольших количествах, содержит инородные примеси. Так, например, самые чистые кристаллы германия или кремния содержат в 1см^3 $10^9 - 10^{11}$ инородных атомов. Дефектом кристаллической решётки является также нарушение правильного чередования структурных элементов этой решётки. Даже если кристалл не содержит других дефектов, то при $T \neq 0\text{К}$ в нём всегда будут распространяться тепловые колебания, называемые фононами, которые также считаются дефектами. Нельзя сказать, что дефект кристаллической решётки всегда является её недостатком – дефектом. Ниже мы узнаем, что многие свойства твёрдого тела обусловлены именно дефектностью его строения. Отсюда следует важность изучения дефектов решётки.

Все дефекты кристаллического строения можно условно разделить по геометрическому признаку на три группы: 1) точечные, 2) линейные и 3) объёмные дефекты.

§12.1. Точечные дефекты решётки

К точечным дефектам относятся следующие нарушения кристаллической решётки: 1) фононы, 2) электроны и дырки, 3) поляроны, 4) экситоны, 5) дефекты по Шоттки, 6) дефекты по Френкелю, 7) диполоны и др. комплексы из дефектов, 8) примесные чужеродные атомы или ионы. Дадим краткое описание этих дефектов.

Фононы. Согласно квантовой механике, даже при температуре $T = 0\text{К}$ структурные элементы кристаллической решётки обладают отличной от нуля энергией (нулевой энергией) и совершают так называемые нулевые колебания (см. §10 гл.2). При нагревании структурные элементы кристалла начинают совершать более сильные колебания. Возбуждённое состояние структурных частиц не остаётся на месте нагрева, а передаётся вдоль кристаллической решётки в виде волн возбуждения. По квантовой теории рассмотрение всякого волнообразного процесса можно заменить рассмотрением эквивалентной совокупности частиц. Эти частицы называют квазичастицами. Волнам возбуждения сопоставляются квазичастицы – фононы. Подобно фотонам, они обладают энергией, количеством движения. Так как фононы возникают в нагретом кристалле, то они являются его дефектом. С помощью фононов удаётся правильно объяснить такие свойства кристаллической решётки, как теплоёмкость, теплопроводность (см. §11 гл.2). Рассматривая фононы как совокупность частиц, движущихся в кристал-

лической решётке, следует ожидать их влияния и на другие свойства решётки, например, электропроводность. Фононы могут рождаться в кристалле в результате нагревания обычным способом, а также при облучении γ -квантами, потоком заряженных частиц и т.д. По своим статистическим свойствам фононы – это бозоны, со всеми вытекающими отсюда свойствами.

Электроны и дырки. В результате возбуждения структурных элементов решётки возможен отрыв от них электронов. Освободившиеся электроны будут двигаться по кристаллической решётке, вызывая своим полем её деформацию. Вследствие этого изменяются свойства решётки. Поэтому свободные электроны можно считать дефектом кристалла. Рождение свободных электронов можно осуществить любым физическим воздействием: нагреванием, деформацией, облучением элементарными частицами и т.д. Электроны – это фермионы, они подчиняются принципу Паули и другим свойствам частиц с полуцелым спином. Освободившаяся связь у структурной частицы решётки после ухода электрона также является дефектом кристаллической решётки. Она получила название дырки. Дырка в результате воздействия фононного газа может переместиться. В действительности происходит переход электрона от соседних структурных элементов на эту свободную связь. Однако, такое перемещение связанных электронов происходит по иным законам, нежели движение свободных электронов. Поэтому выгоднее вместо истинного движения связанных электронов вводить в рассмотрение движение свободных дырок. Дырки являются фермионами, но в отличие от реальных частиц они являются квазичастицами. Для их описания вводят понятие энергии, количества движения, эффективной массы. Несмотря на то, что движение дырки обусловлено движением действительного электрона, эффективная масса дырки, её подвижность не совпадает с массой и подвижностью свободного электрона. Объяснение этому будет дано ниже (гл.3). В зависимости от чисто квантовых условий масса и подвижность дырки может оказаться больше или меньше массы и подвижности свободного электрона. Это очень важно иметь ввиду при объяснении свойств полупроводников.

Поляроны. В диэлектрических средах свободный электрон оказывает поляризующее действие на окружающие его ионы. В результате этого вокруг электрона образуется поляризационная «яма». Электрон уже не свободен – поляризованные ионы препятствуют свободному движению электрона. За ним перемещается поляризованная область кристалла. В результате такого тормозного воздействия подвижность электрона изменяется. Электрон в диэлектрической среде вместе с окружающими его ионами образует квазичастицу – полярон. Впервые идею о полароне высказали наши учёные Я. Френкель и Л. Ландау, теоретическую разработку теории поларона осуществил С. Пеккар. Полярон является фермионом. Он может превратиться в свободный электрон, если получит каким-либо образом добавочную энергию. Тогда, придя в более быстрое движение, он покинет окружающие его поляризованные им ионы. Другие же ионы, мимо которых он будет проходить, не смогут поляризоваться, так как на этот процесс требуется определённое время. Но при замедлении движения он снова может быть захвачен поляризованной областью – «потенциальной ямой».

Экситоны. Возникшие в кристалле электроны и дырки обладают эффективными электрическими зарядами. Благодаря кулоновскому воздействию электрон и дырка могут оказаться связанными. Электрон будет перемещаться по окружающим дырку структурным частицам решётки. Возникает нечто похожее на водородный атом. Обнаружено, что у такого дефекта спектр действительно напоминает водородный спектр. Экспериментально изучил экситоны ленинградский физик Е. Гросс (1951г.). Теоретически существование экситонов предсказал Я. Френкель.

Экситоны позволяют понять многие явления, происходящие в кристаллах. Например, перенос энергии из одной области в другую и освобождение её при распаде экситона. Экситон позволил понять бестоковый внутренний фотоэффект. Обычно при облучении кристалла возникали свободные носители зарядов. Однако были получены экспериментальные факты, противоречащие этой простой теории внутреннего фотоэффекта: несмотря на освещение фотоэлемента, ток в электрической цепи отсутствовал. Возникшее затруднение было разрешено благодаря привлечению для объяснения явления экситонов: электрон локализовался возле дырки и возник бестоковый дефект решётки – экситон. Только при последующем прогреве кристалла экситоны разрушались и в цепи обнаруживался ток.. Академик Е. Гросс сравнивал роль экситона в познании свойств кристалла с ролью атома водорода в спектроскопии.

Дефект по Шоттки. Структурная частица решётки взаимодействует с окружающими частицами. В результате тепловой флуктуации, при которой на одном из ионов сосредотачивается энергия больше той, что соответствует равносному тепловому движению, ион имеет вероятность порвать свои силовые связи с ближайшими соседями и покинуть узел решётки. Если внутреннему иону при этом приходится порвать все

связи, например в решётке $NaCl$ шесть связей, то поверхностному иону в той же самой решётке при полном испарении – лишь пять связей (рис.22), а при переходе в новую атомную плоскость – не более четырёх. Очевидно, более вероятен выход из равновесного положения именно поверхностного иона: при его переходе совершается наименьшая работа (гл.2, §7). Покинувший своё место ион окажется над поверхностью кристалла и явится началом построения нового слоя решётки, новой атомной плоскости. Образовавшееся свободное место в узле кристаллической решётки начнёт диффундировать внутрь её, благодаря последовательному перескоку ионов в свободное место. Узел, свободный от иона, называется вакансией или дефектом по Шоттки. Число вакансий зависит от температуры кристалла и определяется по формуле

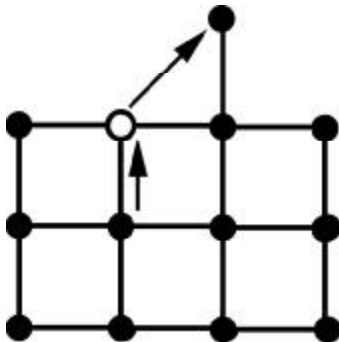


Рис. 22.

$$n = Const \cdot \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right),$$

где W - энергия, необходимая для образования вакансий, k_B - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Можно рассчитать, что при $300K$ и $W \approx 1-2эВ$ число вакансий в $1см^3$ кристалла порядка $10^{12} - 10^{14}$. Если же кристалл нагреть до $T = 1000K$, то число вакансий становится равным $10^{17} - 10^{18} см^{-3}$. Вблизи температуры плавления $n \sim 10^{20} см^{-3}$.

Если вещество состоит из ионов двух сортов, например, щёлочно-галогидные кристаллы, то возникают вакансии в обеих подрешётках. Кристалл в равновесном состоянии в целом должен быть электро-нейтральным. Поэтому в веществах типа $NaCl$ число вакансий разного знака должно быть одинаково. Вакансия обладает эффективным электрическим зарядом по знаку противоположным тому, какой имел ион, покинувший узел решётки. Это вытекает из условия электронейтральности кристалла: число узлов, занятых положительными ионами, должно равняться числу узлов, принадлежащих отрицательным ионам. При выходе поверхностного иона в новую атомную плоскость на единицу увеличивается число узлов одной подрешётки кристалла, вакансия, обладая противоположным зарядом, увеличивает число мест, занятых зарядами иного знака. Дефекты по Шоттки экспериментально обнаружены с помощью рентгеноструктурного анализа, оптических наблюдений, при изучении прохождения тока через кристалл.

Так, например, в ионных кристаллах

$NaCl, KCl$, обычно являющихся диэлектриками, проводимость, возникающая при нагревании, осуществляется при помощи движения вакансий. Экспериментально установлено, что ионная проводимость щёлочно-галогидных кристаллов имеет характер, изображённый на рис.23.

Наличие на графике двух участков свидетельствует о том, что при нагревании в решётке возникают новые дополнительные носители зарядов. Это приводит к увеличению проводимости.

Под действием рентгеновского облучения или обстрела элементарными частицами в кристалле возникают свободные электроны и дырки. Блуждая по кристаллу, эти дефекты решётки могут встретить разноимённые с ними

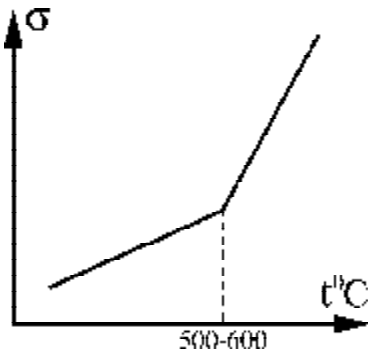


Рис.23.

вакансии, например, в $NaCl$: электрон – вакансию иона хлора, дырка – вакансию иона натрия. В результате кулоновского воздействия электрона или дырки с соответствующими вакансиями, благодаря тому, что последние обладают эффективными зарядами, возникают сложные дефекты, так называемые центры окраски. Они получили такое название потому, что некоторые кристаллы при возникновении в них таких дефектов приобретают видимую окраску. Так как часть вакансий оказывается связанной, то при окрашивании кристаллов уменьшается их электропроводность.

Дефекты по Шоттки оказывают влияние и на другие свойства твёрдого тела.

Расчёт их концентрации $n(T)$ дан в Прил.7.

Дефекты по Френкелю. Если размеры иона таковы, что он может поместиться в междузельном пространстве и при этом на образование такого дефекта требуется меньше энергии, чем на образование дефекта по Шоттки, то в кристаллической решётке могут возникать дефекты другого сорта. Выйдя из своего положения равновесия, ион перейдёт в междузельное пространство (рис.24).

Возникают сразу и междузельный ион и его вакансия. Это и есть дефект по Френкелю. Концентрация таких дефектов растёт с увеличением температуры кристалла (см. Прил. 8). Экспериментально установлено, что в щёлочно-галогидных кристал-

лах преимущественно образуются дефекты по Шоттки, а в серебряно-галогенидных ($AgCl$ и др.) дефекты по Френкелю. В металлических кристаллах существуют и те и другие дефекты. Экспериментально вопрос о том, какой тип дефекта возникает в данном кристалле решается, например, путём измерения плотности кристалла. При образовании дефекта по Шоттки объём кристалла увеличивается, т.к. эти дефекты образуются на поверхности кристалла. При образовании дефекта по Френкелю плотность кристалла не изменяется. Дефекты по Френкелю влияют на свойства твёрдого тела подобно дефектам по Шоттки.

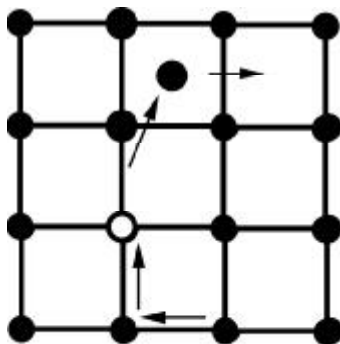


Рис.24.

Комплексные дефекты. Так как вакансии и межузельные ионы обладают электрическими зарядами, то между ними возможно кулоновское взаимодействие с образованием точечного дефекта – *комплекса*. Простейшими комплексами являются парные образования из одиночных разноимённых вакансий – **диполоны**. Компоненты этого комплекса могут находиться на расстоянии не более нескольких постоянных решётки. В противном случае связь между ними окажется очень слабой и они разрушаются. Эти дефекты играют важную роль в диффузионных процессах решётки. Они электрически нейтральны, поэтому для их движения требуется меньше энергии, чем для движения двух изолированных вакансий. Значительная роль такого комплекса в электропроводности при высоких температурах. Хотя при этих температурах они энергетически неустойчивы, но при движении разноимённых вакансий возникают временные комплексы, способствующие более быстрой диффузии одиночных вакансий. Они участвуют в образовании сложных центров окраски, в диэлектрических потерях, в ряде кинетических процессов, происходящих в кристаллах.*

При наличии большого количества вакансий внутри решётки им энергетически выгодно образовать скопления – полости (подобно тому, как пузырьки воздуха под водой слипаются в один большой пузырь). Быстрота соединения вакансий, в частности, определяется наличием в кристалле диполонов.

Примесные ионы и атомы. К дефектам кристаллической решётки относятся примеси чужеродных ионов или атомов.

Примесные ионы или атомы могут располагаться в узлах кристаллической решётки (в этом случае имеем примесь замещения) или в межузельном пространстве (примесь внедрения). Даже ничтожно малое количество примеси может существенно изменить свойства кристаллической решётки. Всё это хорошо видно на примере изменения электропроводности полупроводников. Примеси резко изменяют механические свойства кристаллической решётки, на этом основано легирование сталей. Если примесь имеет иную валентность чем ионы кристалла, то в случае замещения она нарушит его электронейтральность. Например, двухвалентный ион свинца, заняв вакантный узел

в решётке $NaCl$, имеет один избыточный заряд по сравнению с зарядом иона Na^+ .

* Детальному изучению свойств этого дефекта (в частности, дал ему «имя») посвятил свою научную деятельность автор данного пособия.

Для восстановления электронейтральности решётки в ней должна возникнуть ещё одна дополнительная вакансия щелочного металла с отрицательным зарядом. Таким образом, общее число положительных и отрицательных зарядов в решётке с учётом зарядов вакансий снова станет одинаковым.

Так как ионная проводимость осуществляется движением вакансий, то внесение иновалентной примеси приводит, как правило, к изменению ионной проводимости. Такая примесь может образовывать с вакансиями сложные комплексы, влияя тем самым на число свободных вакансий. А это, в свою очередь, изменяет характер ионной проводимости. Примесные ионы влияют и на оптические свойства твёрдых тел: изменяют природу центров окраски. Обычно примесный ион имеет иные размеры, чем собственный ион решётки. Поэтому вокруг примесного иона решётка сильно деформируется, что приводит к изменению её тепловых свойств, так как фононы испытывают дополнительное сопротивление со стороны искажённого участка. В металлах примесные ионы оказывают добавочное сопротивление движению электронов.

§ 12.2. Линейные дефекты решётки

К линейным дефектам кристаллической решётки относятся дислокации. Рассмотрим два простейших типа дислокаций: краевую (линейную) и винтовую. Краевая дислокация возникает, если внутри кристалла имеется незаконченная атомная плоскость (рис.25а, 26а). В случае образования так называемой винтовой дислокации (рис.26) атомные плоскости постепенно переходят одна в другую, оказываясь лишь приблизительно параллельными. Кристалл по сути дела представляет собой одну атомную плоскость, изогнутую по винтовой поверхности.

Установлено, что дислокация играет важную роль в процессе роста кристаллов, в образовании точечных дефектов, в тепловых и механических явлениях. Например, остаточную деформацию сдвига можно объяснить с помощью перемещения дислокации. В реальном кристалле она возникает при напряжениях на несколько порядков

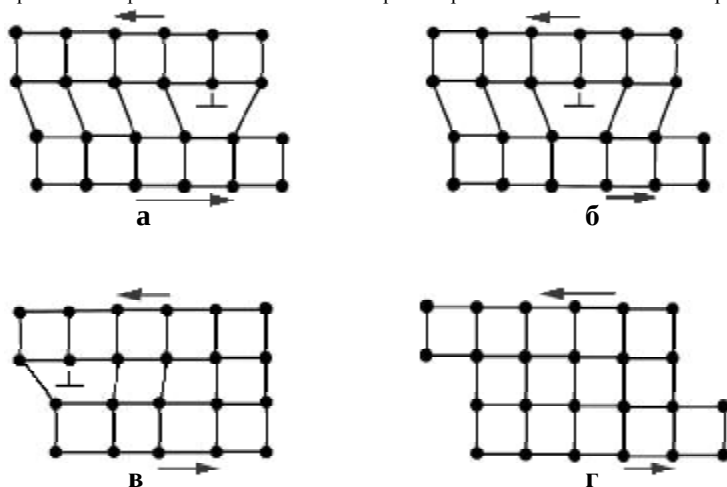


Рис.25.

ниже сдвиговой прочности идеальных кристаллов. Процесс переползания линейной дислокации и образования остаточной деформации сдвига изображён на рис.25. Последовательное пересоединение связей осуществляется небольшими перемещениями ионов. Именно поэтому для переползания дислокации требуются небольшие напряжения. Наличие дислокаций меняет и электрические свойства решётки, так как они создают добавочное сопротивление движению электронов и вакансий. В месте нахождения дислокаций кристаллическая решётка особенно сильно нарушена. Поэтому к дислокациям перемещаются другие дефекты кристаллической решётки: примесные ионы и пр. С другой стороны, при облучении или нагревании кристаллической решётки возможно разрушение дислокаций и существенное изменение её свойств.

Дислокации возникают как при выращивании, так и при деформации кристаллов. Они возникают также в местах скопления вакансий и других нарушений решётки.

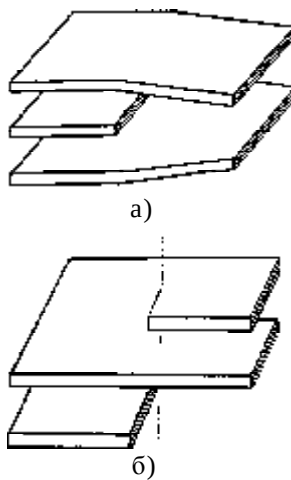


Рис.26.

§ 12.3. Объёмные дефекты решётки

Обычно кристаллическое тело не является монокристаллом, а состоит из множества кристаллических зёрен, блоков, соприкасающихся по многим поверхностям. Тело имеет поликристаллическую структуру. Поверхности отдельных блоков являются пространственными (объёмными) дефектами кристаллического строения. Они существенно изменяют все физические свойства твёрдого тела. Например, при ковке искусственно нарушается целостность кристаллической решётки, создаются дополнительные поверхности, в результате этого металл приобретает большие упругие свойства. Упругость здесь обусловлена проявлением огромных поверхностных сил, возникающих на гранях кристаллических блоков. К объёмным дефектам относятся и другие нарушения кристаллического строения, например, скопления вакансий, дислокаций.

Из краткого рассмотрения свойств дефектов кристаллической решётки следует чрезвычайно интересный вывод: почти все свойства твёрдых тел обусловлены их дефектностью. Поэтому важно знать условия зарождения и взаимодействия дефектов, их влияние на определённые физические свойства твёрдого тела. Ниже при изучении полупроводников и магнитных свойств вещества мы вернёмся к дефектам, пополним их состав и дадим их моделям «зонные изображения».

§13. Описание энергетического состояния кристалла при помощи «газа» квазичастиц

В силу сложного взаимодействия структурных частиц твёрдого тела учёные вынуждены использовать приближённые методы решения физических задач. Одним из них является метод квазичастиц (в главе 4, §3 будет описан ещё один метод приближённого решения задач физики твёрдого тела – метод эффективной массы).

Впервые название «квазичастица» ввёл в 1940г. советский физик – теоретик Л. Ландау при создании теории сверхтекучести гелия.

Выше в §10 данной главы было показано, как вводится в теории квазичастица «фонон». Подобна схема введения и других квазичастиц.

Анализируя содержание §10 можно установить, что метод квазичастиц применим к слабо возбуждённому состоянию твёрдого тела, что является результатом применения гармонического приближения. Сопоставляемые такому состоянию твёрдого тела квазичастицы (в частности, фононы) образуют идеальный газ (мы не учитываем взаимодействие квазичастиц между собой). Важно помнить, что введение независимых квазичастиц (фононов) заменяет описание движения всех частиц твёрдого тела, а не отдельных его частиц. В силу независимости квазичастиц друг от друга (идеальный газ!) энергию слабо возбуждённого состояния твёрдого тела можно составить в виде суммы энергий отдельных квазичастиц:

$$E = \sum_{\vec{p}} e(\vec{p}) n_{\vec{p}}, \quad (2.13.1)$$

где $n_{\vec{p}}$ - число квазичастиц, имеющих импульс (квазиимпульс) $\vec{p}$ и энергию $e(\vec{p})$.

Главным признаком любого сорта квазичастиц является то, что они не существуют вне твёрдого тела. Причём, при фазовых переходах происходит смена или исчезновение квазичастиц.

Если $T \neq 0K$, то энергия «газа» квазичастиц определяется выражением:

$$E = \int e \cdot f(e; T) Z(e) de, \quad (2.13.2)$$

где $f(e; T)$ - функция распределения, равная среднему числу частиц в данном состоянии $(e; T)$; $\frac{1}{V} Z(e)$ - плотность состояний. Величина $Z(e) de$ определяет число состояний системы в интервале энергий от e до $e + de$.

Скорость квазичастиц определяется выражением:

$$\vec{v} = \text{grad}_{\vec{p}} e(\vec{p}). \quad (2.13.3)$$

Поток квазичастиц определяется суммой

$$\vec{j} = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \cdot \text{grad}_{\vec{p}} e(\vec{p}). \quad (2.13.4)$$

Полный импульс газа квазичастиц равен

$$\vec{p} = \sum_{\vec{p}} \vec{p} n_{\vec{p}}. \quad (2.13.5)$$

Перемещаясь по кристаллу, квазичастицы переносят энергию

$$U = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} e(\vec{p}) \text{grad}_{\vec{p}} e(\vec{p}). \quad (2.13.6)$$

В твёрдом теле могут существовать различные типы квазичастиц. В этом случае в формулах (2.13.2) – (2.13.6) нужно ввести суммирование по всем сортам квазичастиц. Нужно иметь при этом ввиду, что области существования разного сорта квазичастиц не всегда совпадают. Полное число фононов в данном состоянии не является постоянной величиной. Однако закон сохранения энергии выполняется строго. А так как число фононов не является константой, то закон сохранения импульса отсутствует в системе фононов. Действительно, при слиянии двух фононов можно записать для закона сохранения энергии:

$$\hbar\omega_{q_1} + \hbar\omega_{q_2} = \hbar\omega_q \quad (2.13.7)$$

и для закона сохранения импульса:

$$\hbar\mathbf{q}_1 + \hbar\mathbf{q}_2 = \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{g} \quad (2.13.8)$$

где второй член справа в (2.13.8) определяет изменения импульса кристаллической решётки. Если столкновение фононов не сопровождается передачей импульса решётке

$$\hbar\mathbf{q}_1 + \hbar\mathbf{q}_2 = \hbar\mathbf{q} \quad (2.13.9)$$

то закон сохранения импульса выполняется. Такие столкновения называются нормальными (N - процесс). В случае выполнения соотношения (2.13.8) – процесс называется процессом переброса (U - процесс). Только благодаря таким процессам осуществляется теплопроводность. Нормальные процессы не создают теплосоппротивления, т.е. в таких процессах не происходит передача энергии от фононов решётке.

Сформулируем ещё раз кратко суть «метода квазичастиц». В твёрдых телах возможны разные коллективные колебания структурных частиц. Этим физическим процессам, носящим волнообразный характер, квантовая теория сопоставляет кванты соответствующих возбуждений. Именно эти физические объекты получили название квазичастиц.

Выясним происхождение этого названия и установим общие свойства квазичастиц.

Главным отличием реальных частиц (электронов, протонов и т.д.) от квазичастиц состоит в том, что реальные частицы могут существовать и в вакууме.

Квазичастицы – кванты возбуждённого состояния макросистемы – существуют только в объёме кристалла и не могут быть вынуты из него. Таким образом, кристалл является выделенной системой отсчёта для квазичастиц, а это означает, что принцип относительности Галилея не выполняется для квазичастиц.

Выше мы рассмотрели свойства одной из квазичастиц – фонона. Было установлено, что только в нормальных N – процессах выполняются и закон сохранения энергии, и закон сохранения импульса. Однако в процессах переброса второй закон в системе фононов уже не выполняется, часть количества движения от фононов передаётся кристаллической решётке, причём это может происходить только определёнными порциями.

У реальных свободных частиц ни энергия, ни импульс не зависят от направления движения частицы. В этом проявляется однородность и изотропность свободного пространства.

Периодическое расположение структурных частиц в кристалле вводит анизотропию в свойствах внутри кристалла. Это проявляется в периодической зависимости энергии и импульса квазичастиц от периода решётки и направления движения, *в зависимости энергии квазичастицы от её импульса*. Эта зависимость называется *законом дисперсии* для данного сорта квазичастиц.

Метод квазичастиц применим в том случае, когда можно пренебречь взаимодействием этих частиц и применять к квазичастицам понятие «идеальный газ», что существенно упрощает энергетическое описание кристалла: энергия кристалла равна сумме энергий квазичастиц, сопоставляемых возбуждённому состоянию кристалла. Однако ряд явлений невозможно объяснить, не учитывая взаимодействия квазичастиц, например, все кинетические процессы обусловлены взаимодействием квазичастиц. (см. Гл.4, §7).

До сих пор мы предполагали, что квазичастицы образуют идеальный газ, т.е. не испытывают силового взаимодействия друг от друга (но принцип Паули – это несиловое взаимодействие!). Однако в действительности взаимодействие квазичастиц должно быть. Это проявляется в теплоёмкости, в существовании диффузии и теплопроводности. в столкновении друг с другом, что приводит к возникновению равновесного состояния.

Если энергия квазичастиц сохраняется в результате взаимодействия, то импульс (квазиимпульс!) может и не сохраняться в процессах «переброса», когда определённая порция импульса взаимодействующих частиц передаётся кристаллической решётке.

Если у реальных частиц взаимопревращения возможны лишь при больших энергиях, то у квазичастиц такие процессы происходят при любых энергиях.

Концентрация квазичастиц изменяется и растёт с ростом температуры.

Благодаря столкновению квазичастиц только и возможно наступление релаксации.

Одной из характеристик квазичастиц, определяющей релаксационные процессы, является длина свободного пробега.

До сих пор нет полной теории участия квазичастиц в фазовых переходах.

Выше отмечалось, что метод квазичастиц позволяет объяснить множество физических явлений, происходящих в твёрдом теле. Естественно, это связано не только с взаимодействием квазичастиц с внешними полями, но и в результате взаимодействия их между собой. Остановимся на этом вопросе ещё раз.

Главная причина рассеяния электронов в процессе электропроводности – столкновение с фононами. Так как фонон – бозон, то он может рождаться и погибать в одиночку. Из энергетических соображений следует, что скорость электрона должна быть больше скорости фонона. А так как скорость электрона, энергия которого близка к энергии Ферми (как известно, только такие электроны участвуют в физических процессах – см. график $\Gamma_{\phi-D}$ рис.8), равна 10^8 см/с, а скорость звука $\sim 10^5$ см/с, то очевидно, что главный механизм взаимодействия между электронами и фононным газом в металле – это рождение и поглощение фононов электронами.

При температуре ниже T_D импульс фононов значительно ниже импульса электронов и требуется несколько соударений для полной передачи импульса от электрона к фонону. При высоких температурах импульсы электронов и фононов – одного порядка, поэтому даже при однократном соударении произойдёт резкое изменение направления движения электрона. Именно это определяет длину свободного пробега электронов в металлах: с понижением T длина свободного пробега электронов возрастает и рассеяние определяется не фононами, а другими дефектами кристаллической решётки.

Помимо фононов квазичастицами в твёрдых телах являются и электроны и «дырки», поляроны, и экситоны. В сильномагнитных веществах магнитные спиновые моменты имеют определённую ориентацию, что и обуславливает постоянный магнитный момент ферромагнетика. В результате флуктуации какой – либо магнитный спиновый момент меняет свою ориентацию. Возникает неравновесное, возбуждённое состояние кри-

сталла. В силу взаимодействия структурных частиц твёрдого тела, возбуждение не остаётся локализованным, а в виде «спиновой волны» распространяется по кристаллу. Этому волновому процессу в квантовой теории сопоставляется квант возбуждения – магنون.

В дальнейшем мы неоднократно будем использовать метод «квазичастиц» и объясним, почему электроны, например, являются в полупроводниках не истинными, а квазичастицами. Представление о «дырках» как квазичастицах также будет обсуждено подробнее.

§ 14. Аморфное состояние вещества

Энергетически выгодным состоянием твёрдого тела является кристаллическое. Однако возможно и другое, аморфное его состояние. Поскольку книга посвящена описанию строения и свойств первого состояния, то очень кратко расскажем об аморфном состоянии.

Оно обладает двумя основными особенностями: 1) в отличие от анизотропии монокристалла, в аморфном состоянии любой образец твёрдого тела обладает изотропией физических свойств; 2) при фазовом переходе первого рода все кристаллические тела плавятся при определённой постоянной температуре, у тел в аморфном состоянии переход «твёрдое тело – жидкость» происходит при постепенно, непрерывно изменяющейся температуре.

Обе особенности имеют одно и то же физическое объяснение: имея ближний порядок в расположении частиц (что сближает аморфное тело с жидкостью), аморфное тело лишено дальнего порядка. Часто аморфные тела называют переохлаждёнными жидкостями с очень большим коэффициентом вязкости.

Аморфное состояние можно получить, если охлаждать жидкость так быстро, что для кристаллизации требовалось бы в несколько раз большее время. Типичным аморфным телом является обыкновенное стекло, поэтому часто аморфное тело называют стеклом. Таковы опал, обсидан, янтарь, смолы и т.д. К аморфным телам относятся высокомолекулярные соединения, или полимеры.

Аморфные тела обладают рядом важных свойств (стекло!), и являются объектами как научного, так и практического интереса.

При наличии кристаллических зародышей возможен переход тела из аморфного состояния в кристаллическое.