

## **Глава 3. ОСНОВЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

---

### **3.1. Классификация твердых кристаллических тел**

В процессе образования твердого тела происходит перераспределение электронов у отдельных атомов, возникают силы, удерживающие атомы на определенном расстоянии друг от друга. Силы, связывающие между собой атомы в твердых телах, почти полностью электрические, роль магнитных и, тем более, гравитационных взаимодействий пренебрежимо мала.

Твердое тело может состоять не только из отдельных атомов (ионов), но и из отдельных молекул. Силы, связывающие между собой молекулы в твердых телах, тоже в основном электрического происхождения. Однако межатомная связь в этом случае отличается от межмолекулярной: образование межатомной связи сопровождается существенной перестройкой электронной оболочки атомов, при межмолекулярном взаимодействии у каждого из атомов в основном сохраняется индивидуальная электронная оболочка. В твердом теле межатомные взаимодействия в основном осуществляются валентными электронами. Существуют три главных вида межатомных связей – ковалентная, ионная и металлическая. Физическая причина возникновения ковалентной и ионной связи нами была объяснена ранее. Напомним лишь, что ковалентная связь возникает в результате обменного взаимодействия электронами между соседними атомами, ионная связь обусловлена кулоновским взаимодействием между разноименно заряженными ионами атомов твердого тела.

Любое научное направление в физике может успешно развиваться, только опираясь на правильные теоретические представления. Для физики твердого тела такой теоретической базой является квантовая механика, основы которой кратко были изложены ранее. Рассмотрим некоторые вопросы физики твердого тела. Цель нашего изложения заключается в объяснении особенностей электропроводности кристаллических твердых тел и возможности использования этих свойств в технике.

В настоящее время все твердые тела по величине электропроводности делятся на четыре группы: металлы, полуметаллы, полупроводники и диэлектрики. По особенностям связей в твердых кристаллических телах их можно разделить на ионные, ковалентные, металлические и молекулярные кристаллы. У ионных кристаллов существует

кулоновская связь, связь между положительными и отрицательными ионами; ковалентные кристаллы возникают в результате наличия ковалентной связи между соседними ионами, когда, допустим, два электрона соседних ионов участвуют в образовании связи, а четыре электрона – в образовании заполненной электронной оболочки, причем они пространственно локализованы вблизи таких ионов и под действием электрического поля в пространстве направленным образом перемещаться не могут, а, следовательно, не могут создавать ток проводимости. Такая кристаллическая решетка, например, может быть образована атомами Si (рис. 3.1.1.).

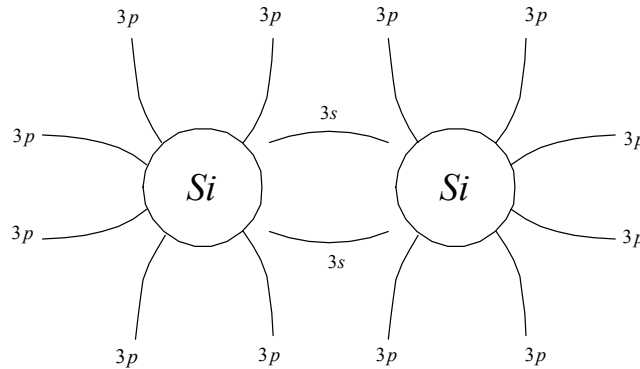


Рис. 3.1.1. Ковалентная связь

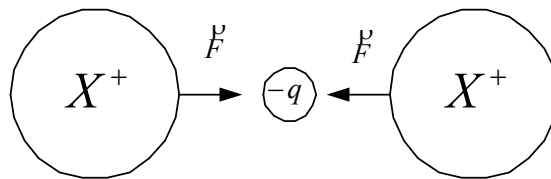


Рис. 3.1.2. Металлическая связь

Металлические кристаллы возникают в результате металлической связи между ионами кристаллической решетки, связь эта осуществляется валентными электронами, т.е. электронами, которые в процессе возникновения кристаллической решетки, оторвались от соответствующих атомов. Теперь бывшие валентные электроны не локализованы в пространстве между соседними ионами кристаллической решетки, а свободно блуждают между ними – это свободные электроны. Связь между соседними ионами, металлическая связь, возникает по-

тому, что в пространстве между ними возникает эффективный отрицательный заряд, который стягивает между собой соседние ионы (рис. 3.1.2).

Молекулярные кристаллы возникают только при низкой температуре под действием сил Ван-дер-Ваальса, т. е. в результате притяжения между соседними электрическими моментами диполей электрически нейтральных молекул (рис. 3.1.3).

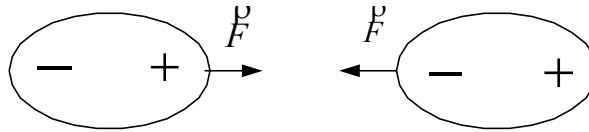


Рис. 3.1.3. Дипольная связь

Энергией связи называется энергия, которая выделяется при конденсации 1 моля вещества из газообразного состояния в твердое. Наиболее сильная связь существует у ионных кристаллов, самая слабая связь - у молекулярных кристаллов. В таблице 3.1.1 приводятся некоторые из свойств кристаллических твердых тел.

Вид кристалла	Энергия связи	Электропроводность	Типичные кристаллы
Ионные	1,0	Незначительная ионная проводимость. Электронная проводимость отсутствует	<i>NaCl</i>
Ковалентные	0,8	Полупроводниковая проводимость. Величина электропроводности зависит от концентрации примесей.	<i>Si</i>
Металлические	0,4	Высокая электропроводность	<i>Ag</i> , <i>Cu</i>
Молекулярные	0,01	Диэлектрик	<i>H<sub>2</sub></i> , <i>N<sub>2</sub></i>

Таблица 3.1.1. Некоторые свойства кристаллических твердых тел

Твердые кристаллические тела могут иметь электронную и неэлектронную проводимость. Проводимость - это важнейшее свойство твердых тел, которое широко используется в технике. Поэтому в дальнейшем все наше внимание сосредоточим на таких веществах,

которые обладают этим свойством, т.е. на ковалентных кристаллах и на металлах. Но прежде чем приступить к описанию этих веществ, рассмотрим некоторые физические особенности каждого из приведенных в таблице 1 типов твердых тел в отдельности, считая, что энергия связи не является исчерпывающей характеристикой твердого состояния, более важной характеристикой является особенность образования связи в каждом типе кристаллической решетки.

### 3.1.1. Ионные кристаллы

Обычно ионные кристаллы образуются из электроположительных и электроотрицательных атомов. Электроположительными называются атомы, легко теряющие электрон, электроотрицательными – атомы, прочно удерживающие присоединенный электрон. Электроположительными являются все атомы щелочных металлов, к электроотрицательным относятся атомы галогенов. Так в процессе образования ионного кристалла  $NaCl$  валентный электрон атома  $Na$  переходит к атому  $Cl$ , в результате возникают два противоположно заряженных иона  $Na^+$  и  $Cl^-$ . У каждого из возникших ионов возникают электронные оболочки, характерные для инертных газов. Наличие таких электронных оболочек у отдельных атомов ионной кристаллической решетки – одна из особенностей таких кристаллов.

Ионы, входящие в состав кристаллической решетки, обладают сферической симметрией. Но радиус сфер у них разный. Так, радиус  $Cl^-$  в кристалле  $NaCl$  почти в два раза больше радиуса  $Na^+$ .

Энергия связи ионных кристаллов в значительной мере определяется взаимным кулоновским притяжением таких заряженных сфер и силами отталкивания между одноименными зарядами ионов. Одновременное действие этих сил и определяет равновесное состояние атомов в кристалле. Валентные электроны электроположительного атома сильно связаны с электроотрицательными атомами, они локализованы вблизи отрицательных ионов и не могут участвовать в направленном переносе заряда в пространстве, т.е. не могут участвовать в образовании тока проводимости. Следовательно, такие кристаллы являются диэлектриками. Однако при высокой температуре атомы в таком кристалле обладают определенной подвижностью, под действием сильного электрического поля возникает электропроводность, вызванная направленным движением положительных и отрицательных ионов. Ионная проводимость во много раз меньше электронной. Частично это объясняется тем, что масса иона значительно больше массы электрона.

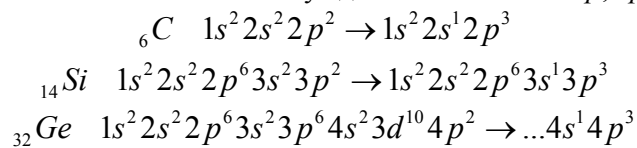
Если обратиться к кристаллу  $NaCl$ , то в этом кристалле более подвижными окажутся ионы  $Na^+$ , у них меньший размер и меньшая масса, чем у ионов  $Cl^-$ . Именно они и вносят основной вклад в перенос ионного заряда, в образование тока проводимости в кристалле.

### 3.1.2. Ковалентные кристаллы

В процессе образования кристаллической решетки твердого тела всегда выделяется энергия. Если бы этого не было, то кристалл не мог бы находиться в устойчивом состоянии – в состоянии с минимальной энергией. Поэтому обратный процесс, процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое происходит при затрате энергии. Эта энергия в случае ковалентных кристаллов идет на разрушение ковалентных связей между соседними атомами.

Типичными ковалентными кристаллами являются кристаллы, образованные атомами 4-ой группы периодической таблицы Менделеева: C, Si, Ge.

В процессе образования кристалла электроны из состояний  $2s$ ,  $3s$ ,  $4s$  переходят соответственно в возбужденные состояния  $2p$ ,  $3p$ ,  $4p$ .



Так, в Ge в результате выделения энергии электроны  $4s$  возбуждаются, при этом один электрон переходит в состояние  $4p$ , другой остается в состоянии  $4s$ , но при этом настолько удаляется от ядра атома, что по отношению к  $3d$  электронам он становится внешним, а электроны  $4s^1$  и  $4p^3$  теперь оказываются валентными. Валентные электроны  $4s^1$  и  $4p^3$  между соседними атомами кристаллической решетки образуют ковалентную связь. Каждая такая связь возникает в направлении наибольшей плотности электронной оболочки спаренных электронов, причем каждый атом решетки взаимодействует только с определенным числом соседних атомов, а не со всеми атомами решетки. Поэтому ковалентная связь является насыщенной, но направление связей не обязательно должно совпадать с направлениями ребер элементарной ячейки кристаллической решетки.

Кроме Si и Ge, среди полупроводников широко используются атомы элементов III и V групп периодической системы элементов. Так, у

${}_{49}\text{In}$  валентными электронами являются электроны  $5s^25p^1$ , а у  ${}_{51}\text{Sb}$  – валентные электроны  $5s^25p^3$ . На первый взгляд кажется, что при переходе валентных электронов от  $\text{In}$  к  $\text{Sb}$  должна возникать ионная, а не ковалентная связь. Однако этого не происходит. Общее число валентных электронов у них 8, поэтому возникают четыре пары электронов, участвующих в образовании 4-х ковалентных связей, как и у  $\text{Si}$  или  $\text{Ge}$ .

Ковалентные кристаллы при очень низких температурах – диэлектрики. Это связано с тем, что каждый валентный электрон за пределы связи, в которой он участвует, выйти не может, т.е. он локализован в пределах определенного микрообъема. Однако с повышением температуры некоторые из связей разрываются, возникают свободные электроны, которые могут участвовать в токе проводимости. Такой кристалл становится полупроводником, но из-за малости концентраций таких электронов электропроводность полупроводника всегда меньше электропроводности металла.

### 3.1.3. Металлические кристаллы

При конденсации атомов из газообразного в жидкое, а затем и в твердое состояние всегда выделяется некоторая энергия. В результате в процессе образования металлического кристалла от атомов отрываются валентные электроны. А так как они не локализованы в пространстве вблизи каких-либо конкретных атомов, то такие электроны теперь принадлежат всем атомам кристалла, т.е. являются свободными. В металле концентрация свободных электронов порядка  $10^{29} \text{ м}^{-3}$ .

Под действием электрического поля внутри металла достаточно большое число электронов может участвовать в направленном переносе заряда, создавая ток проводимости. Так как число таких электронов очень велико, то и электропроводность металла всегда очень высокая. Электроны, участвующие в токе проводимости, называются электронами проводимости. Таким образом, металлическая связь основана на коллективизации валентных электронов всех атомов. Эти электроны, будучи не связанными с конкретными атомами, способны передвигаться по всему объему металла. Валентные электроны, если пренебречь взаимодействиями между ними, образуют нечто вроде электронного газа, подчиняющегося законам квантовой механики. В процессе перемещения свободные электроны некоторое время находятся между соседними атомами, находясь здесь, они создают эффективный отрицательный заряд, к которому притягиваются положительные ионы металла. Когда эффективный заряд убывает, сила притяже-

ния сменяется силой отталкивания между ионами. В результате ионы кристаллической решетки непрерывно колеблются. Таким образом, связь между атомами металла, металлическая связь, носит обменный характер и в этом у нее много общего с ковалентными кристаллами.

### **3.1.4. Молекулярные кристаллы**

Молекулярные кристаллы образованы молекулами, расположенными периодически в объеме твердого тела. Молекулярные кристаллы возникают при низких температурах под действием межмолекулярных связей, в них расстояние между молекулами  $r \gg d$ ,  $d$  – размер молекулы. Этим объясняется чрезвычайно малая величина взаимодействия между молекулами. Впервые такая связь была введена в физику Ван-дер-Ваальсом в 1873 году.

Различают три вида этих сил: ориентационные, индукционные, дисперсионные. Как показывает анализ, потенциальная энергия взаимодействия у них зависит от расстояния по одному и тому же закону:

$$U = \frac{A}{r^6} . \quad (3.1.1)$$

Ориентационные силы возникают между молекулами полярных диэлектриков как результат взаимодействия между молекулами, имеющими постоянные электрические моменты диполей. Индукционные силы возникают из-за того, что одна из молекул, обладающая электрическим моментом диполя, поляризует другую и индуцирует в ней электрический момент диполя. Дисперсионные силы возникают потому, что дипольный момент молекулы быстро и случайным образом меняется во времени, одновременно с ним меняются дипольные моменты соседних молекул.

Поскольку каждая молекула такого кристалла электронейтральна, то молекулярные кристаллы являются диэлектриками, не обнаруживая ни электронной, ни ионной проводимости.

Наиболее сильные взаимодействия из перечисленных – ориентационные и дисперсионные.

## **3.2. Основные особенности классической и квантовой статистики**

Любое твердое тело состоит из огромного числа микрочастиц, находящихся в непрерывном движении. Наиболее простой подход к выявлению физических закономерностей заключается в описании их

коллективных свойств. Этим, наряду с термодинамикой, занимается статистическая физика. Статистическая физика – это раздел физики, в котором изучаются физические свойства макроскопических тел, т.е. систем, состоящих из очень большого числа частиц (электронов, атомов, молекул) с учетом индивидуальных особенностей этих частиц и взаимодействий между ними. Так как твердое тело состоит из огромного числа взаимодействующих частиц, то для выявления особенностей его состояния применяют методы статистической физики, законы которой справедливы для большого массива движущихся частиц. Одним из важнейших свойств твердого тела является его электропроводность. Наибольшей электропроводностью обладают металлические и ковалентные кристаллы. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать в основном два типа кристаллических твердых тел – ковалентные кристаллы и металлы. У них:

- 1) ионы в пространстве располагаются периодически;
- 2) в процессе кристаллизации вещества от каждого из атомов отрываются валентные электроны, в результате в объеме твердого тела возникают либо электронный Ферми-газ (ЭФГ), либо электронная Ферми-жидкость (ЭФЖ).

Понятия ЭФГ, ЭФЖ тесно связаны с понятием свободных электронов, которое было введено в разделе 3.1.

В отсутствие электрического поля свободные электроны движутся хаотически между ионами кристаллической решетки. Электрическое поле положительного заряда ионов в какой-то мере экранирует действие ближайшего свободного электрона на рассматриваемый свободный электрон. Следовательно, в первом приближении можно принять, что свободные электроны не взаимодействуют между собой. Такая система невзаимодействующих между собой электронов называется ЭФГ. По своим физическим свойствам ЭФГ во многом похож на идеальный газ. Основной отличительной особенностью его является наличие у свободного электрона электрического заряда и собственного момента импульса. ЭФЖ – это тот же ЭФГ, но в этой модели свободные электроны взаимодействуют между собой. В настоящее время теория ЭФГ достаточно хорошо разработана количественно, теория ЭФЖ разработана на уровне операторов, пользуясь этой теорией, количественные расчеты выполнить не удастся.

Главные особенности твердого тела определяются степенью различия концентраций свободных электронов и особенностями связи между атомами кристаллической решетки. На величину электропроводности решающим образом влияет концентрация свободных электронов,



которая очень сильно меняется у различных твердых тел. Так, у металлов концентрация свободных электронов порядка  $10^{28}$ – $10^{29}$  м<sup>-3</sup>, у полупроводников –  $10^{20}$ – $10^{22}$  м<sup>-3</sup>, а у диэлектриков –  $10^{12}$ – $10^{14}$  м<sup>-3</sup>. А так как удельная электропроводность твердого тела

$$\sigma = e \cdot n \cdot b, \quad (3.2.1)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $n$  – концентрация свободных электронов,  $b$  – подвижность электронов, то удельные электропроводности металла, полупроводника, диэлектрика отличаются между собой на порядки величин:  $\sigma_m \gg \sigma_{n/n} \gg \sigma_{дизл}$ .

Напомним, что

$$\sigma = \rho^{-1}, \quad b = \frac{\langle v \rangle}{E}, \quad (3.2.2)$$

где  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление,  $\langle v \rangle$  – дрейфовая скорость,  $E$  – напряженность электрического поля в веществе.

Свободные электроны твердого тела образуют систему частиц, обладающую целым рядом специфических свойств. Рассмотрим, в чем же состоит своеобразие свойств такой системы частиц по сравнению со свойствами частиц идеального газа. Указанную задачу, в принципе, можно рассмотреть совершенно строго, пользуясь при этом либо методами квантовой статистики, либо методами квантовой механики. При этом как в том, так и в другом случаях придется использовать теорию вероятности. Так для решения задачи методом квантовой механики необходимо описать движение каждого электрона, для чего необходимо составить столько уравнений Шредингера сколько электронов в системе. Кроме того, необходимо знать реальный потенциал взаимодействия между частицами твердого тела. Такая задача необычайно сложна, с ней может справиться только ЭВМ, да и то в отдаленном будущем. Поэтому в настоящее время для объяснения физических особенностей твердых тел в основном применяют методы физической статистики с использованием законов теории вероятностей. С помощью статистики многих частиц удается в среднем описать особенности движения всех свободных электронов ЭФГ в твердом теле.

С энергетической точки зрения твердое тело будем рассматривать как потенциальную яму, в которой находятся свободные электроны ЭФГ. Каждый из них не связан ни с одним из атомов твердого тела, а принадлежит всей кристаллической решетке в целом. Свободные электроны в твердом теле по своим свойствам отличны от молекул идеального газа, отличны от свободных электронов в вакууме. Формально это проявляется прежде всего в том, что молекулы идеального

газа подчиняются классической статистике Максвелла-Больцмана, а свободные электроны твердого тела подчиняются квантовой статистике Ферми-Дирака.

Сравним теперь основные особенности классической и квантовой статистик.

1. Статистика Максвелла-Больцмана имеет дело с частицами, движение которых в пространстве описывается законами классической физики, состояние частицы однозначно определяется заданием ее координат  $x, y, z$  и проекций импульса на координатные оси  $p_x, p_y, p_z$ . Как координаты, так и одноименные проекции импульсов, в принципе, можно определить одновременно и совершенно точно. Поэтому в природе возможны состояния, бесконечно мало отличающиеся одно от другого координатами, импульсами, энергией. Эти состояния классическая физика считает не совпадающими между собой. Следовательно, любые два физически близкие состояния являются различными, и никаких ограничений на них при этом не накладывается, в том числе и на точность их определения. Больше того, возможно, что  $\Delta p_x \Delta x \rightarrow 0$ , поэтому в пределе может быть так, что  $\Delta p_x = 0$  и  $\Delta x = 0$ , т.е. в одном и том же состоянии могут находиться две и большее число частиц, и эти частицы будут физически различными. Если каждой из таких частиц присвоить свой номер, например, 1, 2, 3, . . . , то теоретически можно проследить за движениями этих частиц в пространстве. По-иному дело обстоит с электронами твердого тела. В общем случае свободные электроны твердого тела обладают и волновыми, и корпускулярными свойствами. Поэтому для них выполняется соотношение неопределенностей, и классический способ описания состояний здесь неприемлем.

2. Введем в рассмотрение понятие фазового пространства координат и импульсов. Фазовым пространством называется пространство, вдоль координатных осей которого откладываются не только геометрические величины, координаты частиц, но и физические величины, например, проекции импульсов на соответствующие координатные оси. Рассмотрим первоначально фазовую плоскость  $p_x - x$ . Разделим все фазовое пространство на равные по величине площади и назовем их ячейками фазовой плоскости (рис. 3.2.1). При этом размер ячейки выберем равной постоянной Планка:

$$\Delta p_x \Delta x = h .$$

Пусть в двух соседних ячейках имеется по одному электрону. Тогда, по определению, эти свободные электроны будут находиться в

различных физических состояниях, если  $\Delta p_x \Delta x > h$ . Если же  $\Delta p_x \Delta x < h$ , то указанные два состояния будут восприниматься как одно и две частицы будут физически неразличимы. Итак, чтобы частицы были физически различимы, необходимо выполнение неравенства

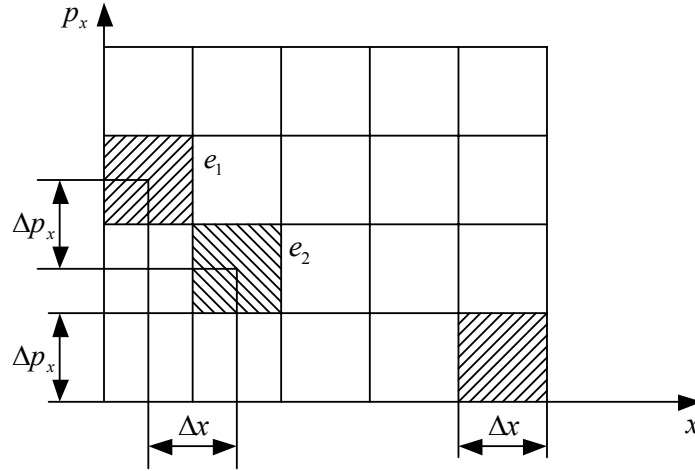
$$\Delta p_x \Delta x \geq h. \quad (3.2.3)$$


Рис. 3.2.1. Фазовые ячейки

Следовательно, минимальный размер площади ячейки двумерного фазового пространства, соответствующий физически различным состояниям, равен  $h$ . Теперь рассмотрим остальные две плоскости фазового пространства, а именно,  $p_y - y$ ,  $p_z - z$ . Для каждой из этих плоскостей минимальная площадь равна  $h$ . Поэтому минимальный объем ячейки шестимерного фазового пространства координат и импульсов, которому соответствуют еще физически различные соседние состояния, будет равен  $h^3$ :

$$d\tau_{\min} = (\Delta p_x \Delta x \Delta p_y \Delta y \Delta p_z \Delta z)_{\min} = (\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z dV)_{\min}. \quad (3.2.4)$$

3. Предположим, что все фазовое пространство разбито на ячейки с минимальным объемом фазового пространства  $d\tau_{\min} = h^3$ . В каждой ячейке может находиться большое число квантовых состояний, заполненных электронами. Такие состояния будут физически неразличимыми и будут восприниматься как одно состояние. Эти состояния являются вырожденными. Условие снятия вырождения – в каждой ячейке

ке должно быть одно состояние с определенными значениями квантовых чисел  $n, l, m, m_s$ , и это состояние должно быть заполнено свободным электроном. Если же не все ячейки заполнены электронами, то, тем более, такие состояния будут невырожденными.

4. Число частиц в фазовом пространстве можно получить умножением коэффициента заполнения каждой ячейки на полное число ячеек, причем коэффициент заполнения ячейки определяется из дополнительных условий.

Итак, если объем ячейки фазового пространства  $d\tau \geq h^3$ , то каждой ячейке будет соответствовать свое квантовое состояние, только в этом случае состояния свободных электронов будут физически различными. Поэтому в квантовой статистике фазовое пространство, в том числе и координатное, дискретно. В классической статистике фазовое пространство непрерывно, классическая статистика никаких ограничений на величину ячейки фазового пространства не накладывает, полагая, что они могут быть сколь угодно малы.

Заполнение состояний свободными электронами в твердом теле происходит в соответствии с принципом Паули, согласно которому в состоянии с полной энергией  $\epsilon$  может находиться не более двух электронов с противоположно направленными собственными моментами импульсов. Поэтому в каждой ячейке фазового пространства может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами.

5. В статистике Максвелла-Больцмана предполагается, что молекулы идеального газа можно, по крайней мере в принципе, различать между собой, перестановка местами двух молекул, находящихся в разных состояниях, приводит к возникновению нового микросостояния. В квантовой статистике Ферми-Дирака предполагается, что все свободные электроны тождественны. Поэтому перестановка электронов, находящихся в разных состояниях, не приводит к появлению нового микросостояния, эти состояния оказываются совпадающими.

### 3.3. Функция распределения Ферми-Дирака

Функция Ферми-Дирака – это такая функция, с помощью которой вычисляется вероятность осуществления состояния частиц с полуцелым спиновым квантовым числом. Так, если параметром состояния является полная энергия, то функция распределения позволяет вычислить вероятность осуществления состояния с полной энергией  $\epsilon$ .

Функция распределения Ферми-Дирака может быть использована для любой системы частиц, у которых спин

$$s = (2k + 1)/2, \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Таковыми частицами, например, являются электроны, нуклоны в ядрах атомов и другие. Если же  $s = k$ , то вероятность возможных состояний такой системы частиц вычисляется с помощью функции распределения Бозе-Эйнштейна. Примером таких частиц, в частности, являются фотоны.

Пусть в объеме находятся частицы с полуцелым спином, например, свободные электроны. Движение хаотическое. Поэтому концентрация электронов в интервале энергий от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$  будет  $dn = f_n d\varepsilon$ , а число возможных состояний в этом интервале энергий  $dz = f_z d\varepsilon$ .

Обозначим концентрацию, приходящуюся на единичный интервал энергий,

$$f_n = \frac{dn}{d\varepsilon},$$

а концентрацию состояний в единичном интервале энергий

$$f_z = \frac{dz}{d\varepsilon}.$$

По определению, функция распределения Ферми-Дирака равна числу электронов, приходящихся на одно квантовое состояние:

$$f_{\phi-\sigma} = \frac{dn}{dz}. \quad (3.3.1)$$

В объеме твердого тела  $V = \text{const}$  все фазовое пространство разделим на отдельные ячейки (рис. 3.3.1).

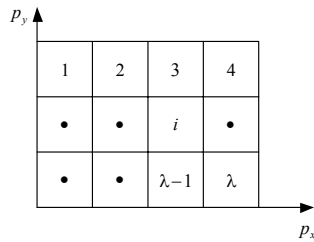


Рис. 3.3.1. Заполнение фазовых ячеек

Так как полное число частиц и полное число состояний соответственно равны

$$N = nV, \quad Z = zV,$$

то после подстановки  $n$  и  $z$  в (3.3.1) получаем:

$$f_{\phi-d} = \frac{dN}{dZ}. \quad (3.3.2)$$

В формуле (3.3.2)  $N$  – большая, но ограниченная величина,  $Z$  – большая и неограниченная величина. Поэтому всегда  $N < Z$ .

Минимальный объем ячейки фазового пространства, соответствующий физически различимым состояниям

$$d\tau_{\min} = h^3 = dpdV,$$

где

$$dp = dp_x dp_y dp_z, \quad dV = dx dy dz.$$

Выберем одну ячейку фазового пространства из общего числа ячеек  $\lambda = \frac{p_x p_y p_z V}{dpdV}$ . В каждой ячейке пространства импульсов, согласно

принципу Паули, может находиться не более двух электронов с противоположно направленными собственными моментами импульса, только в этом случае состояния электронов будут физически различными. Поэтому максимально возможное значение  $f_{p-d}=2$ . Если учесть спиновое квантовое число как еще одну координату фазового пространства, то функция Ферми-Дирака ограничена сверху значением 1. Это ограничение математически выражает "индивидуализм" квантовых частиц с полуцелым спином, заключенный в принципе Паули. Отметим, что функция распределения бозонов (Бозе-распределение) не ограничена сверху: в одной фазовой ячейке может находиться множество бозонов.

Каждой ячейке фазового пространства соответствует  $Z_i$  состояние с энергией  $\varepsilon_i$ ; таким образом каждому номеру ячейки присваивается определенный номер состояния, например,  $i$ -ой ячейке соответствует  $Z_i$ - состояние.

Выделим в объеме  $V$  два вспомогательных объема  $V_1$  и  $V_2$ , мысленно разделив эти объемы вспомогательной перегородкой (рис. 3.3.2).

Состояние макроскопического тела, состоящего из  $N$  частиц, можно определить с помощью термодинамических потенциалов, их изменение определяет направленность протекающего в системе частиц процесса. Если температура и объем все время сохраняются неизменными, то такое состояние характеризуется изохорно-изотермным потенциалом, он еще называется свободной энергией. Для незаряженных частиц свободная энергия

$$F = U - T \cdot S. \quad (3.3.3)$$

Здесь  $U$  – внутренняя энергия системы частиц,  $T$  – температура,  $S$  – энтропия системы частиц,

$$S = k \ln W + S_0, \quad (3.3.4)$$

$W$  – термодинамическая вероятность осуществления данного макроскопического состояния системы частиц,  $k$  – постоянная Больцмана,  $S_0$  – значение энтропии системы частиц при  $T = 0$  К.

$$V = V_1 + V_2, \quad T = const$$

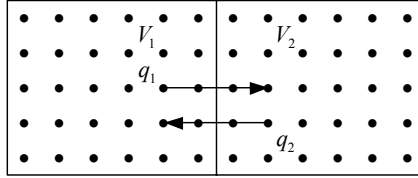


Рис. 3.3.2. Термодинамическое равновесие

Если теперь в объем ввести  $dN$  заряженных частиц с потенциальной энергией  $\varepsilon_n$ , то в системе таких частиц произойдет изменение свободной энергии

$$dF_q = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right) dN + \varepsilon_n \cdot dN - T \cdot dS = \left( \frac{\partial U}{\partial N} + \varepsilon_n \right) dN - T \cdot dS, \quad (3.3.5)$$

где  $\frac{\partial U}{\partial N} + \varepsilon_n = \varepsilon$ ,  $\varepsilon$  – энергия частицы в определенном квантовом состоянии,  $\varepsilon_n = q \cdot \phi$ ,  $\phi$  – потенциал электростатического поля.

Применим эти понятия к системе свободных электронов твердого тела. Пусть в объеме  $V$  находятся свободные электроны, двигающиеся в пределах твердого тела хаотически. В процессе движения некоторое их число переходит границу раздела вспомогательных объемов  $V_1$  и  $V_2$  и попадает в соседний объем. Процесс обмена частицами контактирующих между собой объемов можно характеризовать электрохимическим потенциалом

$$\mu_\varphi = \left( \frac{\partial F_q}{\partial N} \right)_{V,T}. \quad (3.3.6)$$

При термодинамическом равновесии ( $V = const$ ) электрохимические потенциалы в каждом из вспомогательном объеме равны между собой:

$$\mu_{\vartheta 1} = \mu_{\vartheta 2}.$$

Физический смысл этого равенства следующий: работа по переносу одной заряженной частицы из объема  $V_1$  в объем  $V_2$  равна работе по переносу другой заряженной частицы из объема  $V_2$  в объем  $V_1$ . Таким образом, получается, что при термодинамическом равновесии электрохимические потенциалы у системы заряженных частиц в пределах объема всюду одинаковы.

$$\mu_{\vartheta} = \left( \frac{\partial F_{q1}}{\partial N_1} \right)_{V_1, T} = \left( \frac{\partial F_{q2}}{\partial N_2} \right)_{V_2, T}. \quad (3.3.7)$$

После подстановки значения  $F_q$  из (5) в (6), получаем выражение для электрохимического потенциала в наиболее общем виде:

$$\mu = \varepsilon - T \frac{\partial S}{\partial N}, \quad (3.3.8)$$

где  $\varepsilon$  – полная энергия частицы в  $i$ -м состоянии,  $S$  – энтропия системы частиц, вид ее определен в (3.3.4).

Покажем, как электрохимический потенциал зависит от функции Ферми-Дирака. Для этого, прежде всего, найдем закон изменения термодинамической вероятности с изменением числа частиц  $N$  в системе. По определению, термодинамическая вероятность

$$W = \frac{Z!}{(Z-N)!N!}. \quad (3.3.9)$$

Прологарифмируем  $W$ :  $\ln W = \ln(Z!) - \ln((Z-N)!) - \ln(N!)$ .

Так как согласно постановке задачи

$$Z! \gg 1, \quad (Z-N)! \gg 1, \quad N! \gg 1,$$

то для упрощения дальнейших вычислений применим формулу Стирлинга:

$$\ln(Z!) = Z \ln Z; \quad \ln((Z-N)!) = (Z-N) \ln(Z-N); \quad \ln(N!) = N \ln N,$$

после чего получаем

$$\ln W = Z \ln Z - (Z-N) \ln(Z-N) - N \ln N. \quad (3.3.10)$$

Продифференцируем полученное выражение (3.3.10):

$$\begin{aligned} \partial \ln W &= (\ln Z) \partial Z + \frac{Z}{Z} \partial Z - \frac{Z-N}{Z-N} \partial(Z-N) - \\ &- (\ln(Z-N)) \partial(Z-N) - \frac{N}{N} \partial N - (\ln N) \partial N. \end{aligned}$$



Так как общее число состояний при заданной температуре не меняется,  $\partial z = 0$ , то после несложных преобразований имеем:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N} = \ln \left( \frac{Z}{N} - 1 \right). \quad (3.3.11)$$

Как следует из (3.3.3),

$$\ln W = \frac{S - S_0}{k}.$$

Отсюда

$$\frac{\partial S}{\partial N} = k \frac{\partial \ln W}{\partial N}.$$

Найденное значение  $\frac{\partial S}{\partial N}$  с учетом (3.3.11) и (3.3.2) подставим в (3.3.8):

$$\mu_{\varphi} = \varepsilon - kT \ln \left( \frac{Z}{N} - 1 \right) = \varepsilon - kT \ln (f_{\varphi}^{-1} - 1). \quad (3.3.12)$$

Из (3.3.12) находим выражение для функции Ферми-Дирака:

$$f_{\varphi} = \left( e^{\frac{\varepsilon - \mu_{\varphi}}{kT}} + 1 \right)^{-1}. \quad (3.3.13)$$

Напомним, что в (3.3.13)  $\varepsilon$  – энергия частицы в  $i$ -м состоянии,  $\mu_{\varphi}$  – электрохимический потенциал заряженной частицы.

Из (3.3.13) следует, что при  $T = 0 \text{ K}$  функция Ферми-Дирака имеет вид ступеньки (рис. 3.3.3):

$$f_{\varphi} |_{T=0\text{K}} = \begin{cases} 1 & \varepsilon \leq \mu_{\varphi}, \\ 0 & \varepsilon \geq \mu_{\varphi}. \end{cases}$$

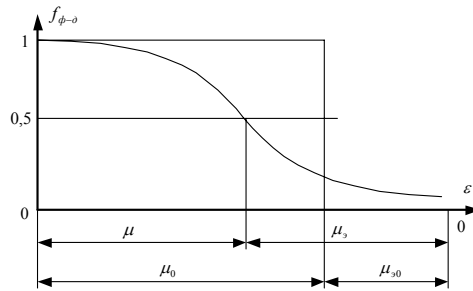


Рис. 3.3.3. Функция Ферми-Дирака

Для конечной температуры распределение "расплывается", появляются свободные состояния при  $\varepsilon < \mu_0$  и занятые при  $\varepsilon > \mu_0$ . Область этого "расплывания" имеет пределы тепловой энергии  $kT$ . Поскольку интегрирование функции распределения по энергии дает полное число частиц, то площадь под кривой Ферми всегда постоянна и не зависит от температуры.

$$\text{Если } \varepsilon - \mu_0 \gg kT, \text{ то } f_{\phi-\delta} = e^{-\frac{\varepsilon - \mu_0}{kT}} = f_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Таким образом, при  $\varepsilon - \mu_0 \gg kT$ , т.е. при достаточно большой энергии, "хвост" функции распределения соответствует функции распределения Максвелла-Больцмана. Значит, в указанном интервале энергий частицы ведут себя как частицы идеального газа. Такой энергией, в частности, обладают термоэлектроны, свободные электроны, вылетевшие за пределы твердого тела. Поэтому для термоэлектронов можно использовать классическую статистику. Но для свободных электронов твердого тела, строго говоря, классическую статистику применять нельзя.

### 3.4. Квазичастицы в кристаллическом твердом теле

Квазичастицами называются наделенные свойствами частиц элементарные возбуждения, возникшие в твердом теле в результате внешних воздействий. В зависимости от особенностей внешних воздействий существуют различные виды квазичастиц: фононы, квазиэлектроны, плазмоны, поляроны, экситоны и другие. В настоящем параграфе будут рассмотрены физические причины возникновения и физические особенности только двух видов квазичастиц, наиболее важных для понимания дальнейшего изложения физики твердого тела. Остальные виды квазичастиц рассматриваются только в специальных разделах курса физики.

#### 3.4.1. Фононы кристаллической решетки

Атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, при  $T > 0$  К участвуют в тепловом движении, совершая непрерывные колебания около положения равновесия. Амплитуда колебаний ионов у большинства кристаллов не превышает 0,01 нм, что составляет (5–7)% от величины среднего расстояния между ионами кристаллической решетки. Но движение ионов при этом оказывается весьма сложным. Дело в том, что колеблющиеся частицы связаны между собой силами взаимодействия. У металлов это проявляется в виде металлической

связи, у молекулярных кристаллов – в виде молекулярной связи, у полупроводников – в виде ковалентной. Между ионами кристаллической решетки одновременно действуют силы притяжения и отталкивания. Если ионы изобразить в виде шариков, а силы взаимодействия заменить силой сжатой или растянутой пружины, то имеется определенное расстояние между ионами, на котором ионы будут находиться в положении равновесия. Грубая модель расположения таких ионов с указанием связей в кристаллической решетке изображена на рис. 3.4.1.

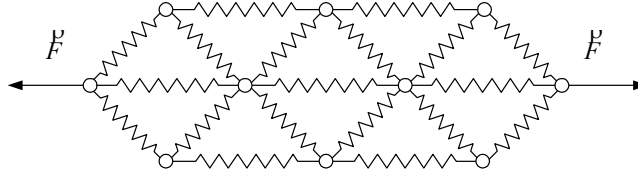


Рис. 3.4.1. Квазиупругая модель кристалла: O – ионы кристаллической решетки;  $\text{---}\text{z}\text{z}\text{z}\text{z}\text{---}$  – сила взаимодействия между ионами кристаллической решетки (условным образом изображена пружина)

Если один из ионов вывести из положения равновесия, например, силой  $F$ , то его перемещение вызовет соответствующее перемещение соседних ионов. Если теперь действие силы  $F$  прекратится, то левый ион (рис. 3.4.1) будет совершать колебания, которые вследствие существующих между ионами связей будут передаваться соседним ионам. В результате в кристалле возникает процесс распространения колебаний, т.е. возникает волна.

В общем случае в кристалле могут возникать как продольные, так и поперечные колебания ионов. Возникшие волны, достигнув поверхности кристалла, отражаются от нее, в кристалле возникает сложная система стоячих волн. Это явление аналогично тому, какое происходит в закрепленной с двух сторон струне (рис. 3.4.2). В ней, как известно, могут возникать стоячие волны определенной длины, поскольку для возникновения стоячей волны необходимо, чтобы на длине струны укладывалось целое число длин полуволи. Собственная частота колебаний, с которой происходят колебания струны, зависит от силы натяжения, упругих свойств струны и ее линейных размеров.

В кристалле также устанавливается набор стоячих волн, причем величина каждой длины волны зависит от размеров кристалла и его упругих свойств. Таким образом, природа тепловых упругих волн в

кристалле аналогична природе звуковых волн, поэтому их еще называют акустическими. Интервал частот тепловых волн очень широк – от 100 Гц до  $10^{13}$  Гц.

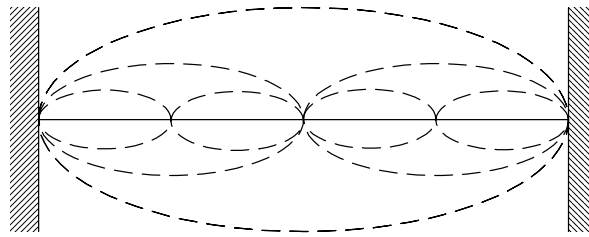


Рис. 3.4.2. Стоячие волны

Предельное значение длин тепловых волн в кристалле можно определить из следующих соображений. Изобразим плоскую модель кристалла, линейный размер которого  $\ell$ . Из рис. 3.4.3а видно, что максимальная длина стоячей волны  $\lambda_{\max} = 2\ell$ . Действительно, для того, чтобы на поверхностях кристалла при наибольшей длине волны  $\lambda_{\max} = 2\ell$  возникли узлы, необходимо, чтобы линейный размер кристалла был бы равен половине наибольшей длины волны.

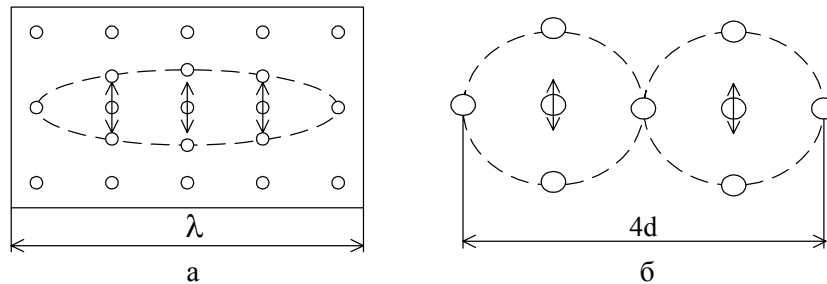


Рис. 3.4.3. Определение максимальной (а) и минимальной (б) длин волн

Минимальная длина волны  $\lambda_{\min}$  может быть определена из рис. 3.4.3б. На нем изображена стоячая волна, которая охватывает 4 межатомных расстояния. Поэтому  $\lambda_{\min} = 4d$ , где  $d$  – постоянная кристаллической решетки. Скорость распространения тепловых волн совпадает со скоростью звука в кристалле, а энергия колебаний распределяется между всеми видами волн. Но, так как короткой длине волны соответ-

ствует наибольшая частота колебаний, то наибольшая энергия приходится на короткие волны.

Как следует из квантовой механики, энергия колебаний ионов должна быть дискретной, т.е. квантована. Квант энергии тепловых колебаний ионов кристаллической решетки называется фононом и равен

$$\varepsilon_{\phi} = h\nu, \quad (3.4.4.1)$$

где  $\nu$  – частота колебаний ионов.

Фононы, т.е. распространяющиеся в кристалле элементарные возбуждения, наделяются свойством частиц и называются квазичастицами. Они являются элементарными носителями движения в системе реальных частиц, входящих в состав кристаллической решетки, и связаны между собой взаимодействием.

В газах частицы одновременно выполняют две функции: они являются элементарными кирпичиками вещества, тем самым выполняя функцию структурной единицы материи, и одновременно являются элементарными носителями движения в этой системе частиц. Таким образом, в газах элементарный носитель движения и структурная единица материи совпадают между собой, образуют единое целое. В твердом теле эти две функции разделены: ионы являются структурными единицами материи, а фононы являются структурными единицами движения, с их помощью переносится колебательная энергия.

В процессе движения в кристалле фононы сталкиваются между собой и при этом рассеиваются. Рассеяние также происходит при столкновении фонона с дефектом кристаллической решетки.

Система не взаимодействующих между собой фононов образует фононный газ, свойства его соответствуют статистике Бозе-Эйнштейна, функция распределения которой

$$f_{Б-Э} = \left( e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right)^{-1}.$$

Если рассматривать распространение волны в кристалле, то процесс распространения колебаний можно представить в виде цепочки ионов, в которой некоторое число ионов отклонилось от положения равновесия (рис. 3.4.4).

Если в направлении между наибольшим сближением ионов движется электрон, то он столкнется с таким сближением и при этом либо отдаст часть своей энергии, либо получит от решетки некоторую ее величину.

На рис. 3.4.4 представлен наглядный образ фонона – кванта энергии теплового колебания ионов кристаллической решетки.

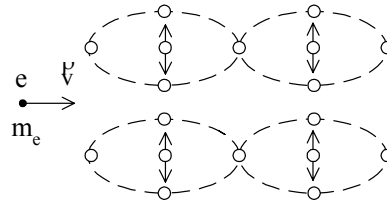


Рис. 3.4.4. Взаимодействие электрона с фононами

Приравняем среднюю энергию колебательного движения, приходящуюся на одну степень свободы, энергии одного фотона:

$$kT = h\nu. \quad (3.4.1.2)$$

В уравнении (3.4.1.2) частота колебаний иона кристаллической решетки зависит от температуры. Тогда максимальной температуре будет соответствовать максимальная частота колебаний:

$$\nu_{\max} = \nu(T_{\max}). \quad (3.4.1.3)$$

Частота колебаний ионов кристаллической решетки охватывает большой интервал частот, но среди возможных частот всегда имеется минимальная частота  $\nu_{\min}$  и максимальная частота  $\nu_{\max}$ . А так как для фононов, обладающих наибольшей энергией, справедлива зависимость (3.4.1.2), то можно записать:

$$\left( \frac{kT}{h\nu} \right)_{\nu_{\max}} = \frac{k\theta}{h\nu_{\max}} = 1, \quad (3.4.1.4)$$

где  $\theta$  – температура Дебая.

$$\theta = \frac{h\nu_{\max}}{k}. \quad (3.4.1.5)$$

Для одномерного кристалла температура Дебая легко вычисляется. Действительно, колебания в кристаллической решетке распространяются со скоростью звука:  $\nu_{\text{зв}} = \lambda_{\min} \cdot \nu_{\max} = \lambda_{\min} / T_{\min}$ ,  $T_{\min}$  – период колебаний. Отсюда

$$\nu_{\max} = \frac{\nu_{\text{зв}}}{\lambda_{\min}} = \frac{\nu_{\text{зв}}}{4d}. \quad (4.3.1.6)$$

После подстановки  $\nu_{\max}$  из (3.4.1.6) в (3.4.1.5) получаем:

$$\theta = \frac{h \nu_{3\theta}}{4 k d}. \quad (3.4.1.7)$$

Для трехмерных кристаллов следует учесть, что колебания ионов можно разложить на 3 составляющие. Тогда  $\theta$  в (3.4.1.7) есть температура Дебая для одной составляющей колебаний, а максимальная энергия фонона с учетом 3-х составляющих колебаний будет равна

$$3 h \nu_{\max} = \theta_{x,y,z}. \quad (3.4.1.8)$$

Отсюда в общем случае температура Дебая равна

$$\theta_{x,y,z} = \frac{3 h \nu_{3\theta}}{4 k d}. \quad (3.4.1.9)$$

В качестве примера вычислим температуру Дебая для кристаллов Cu и NaCl, у которых скорости звука соответственно равны 3550 м/с и 4400 м/с, а постоянные кристаллической решетки 3,60 Å и 5,63 Å. В результате вычислений по формуле (3.4.1.9) получаем значения температур Дебая для Cu  $\theta=354$  К, для NaCl  $\theta=281$  К. Ниже в таблице приведены экспериментальные значения для некоторых веществ.

Вещество	Au	Cu	Ge	NaCl
$\theta_{\text{экс}}, \text{ К}$	170	315	290	280

Анализ таблицы показывает, что в кристаллах имеют место как продольные, так поперечные колебания, причем у Au преобладающими являются продольные, а у Cu – поперечные колебания. При температуре  $T = \theta$  в твердом теле возбуждается весь спектр колебаний с максимальной частотой  $\nu_{\max}$ . Поэтому дальнейшее повышение температуры  $T > \theta$  не вызовет появления колебаний с новыми частотами, дальнейшее нагревание приводит лишь к увеличению амплитуды колебаний и соответствующему увеличению колебательной энергии. При  $T < \theta$  с ростом температуры увеличивается  $\nu_{\max}$ , увеличивается спектр возможных частот колебаний. При  $T > \theta$  кристалл называется горячим, при  $T < \theta$  – холодным. Тогда температура Дебая есть граница раздела между горячим и холодным состояниями, но и в том, и в другом случаях амплитуда колебаний увеличивается с ростом температуры. Рассмотренные колебания ионов называются акустическими. Однако, когда элементарная ячейка кристалла содержит несколько атомов, то наряду с акустическими возникают оптические колебания.

### 3.4.2. Квазиэлектроны кристаллической решетки

Ранее было показано, что движение электрона в вакууме можно представить в виде двух волновых функций, одна из которых отображает волновые свойства материи, другая – корпускулярные:

$$\psi = \psi_0 e^{-i(\omega t - k \hat{p})} = \psi_0 e^{-\frac{i}{\eta}(\varepsilon t - \hat{p} \hat{p})}. \quad (3.4.2.1)$$

Таким образом, каждой движущейся частице с энергией  $\varepsilon$  и импульсом  $\hat{p}$  можно сопоставить некоторый волновой процесс. Из (1) следует, что  $\varepsilon = \eta \omega$  и  $\hat{p} = \eta k$ ,  $\omega$  – круговая частота колебаний волновой функции,  $k$  – волновой вектор,  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ . Эти же представления можно распространить и на свободные электроны в кристаллическом твердом теле. Пусть первоначально свободные электроны не взаимодействуют между собой, т.е. в твердом теле существует ЭФГ. Возможные состояния электронов ЭФГ определяются набором уровней полной энергии. Эти состояния, в принципе, могут быть получены в результате решения уравнения Шредингера. Однако при наличии внешнего воздействия, в частности, при нагревании твердого тела, происходит возбуждение свободных электронов твердого тела, а, следовательно, и изменение у каждого из них полной энергии. Если такие возбуждения достаточно малы, то полная энергия системы свободных электронов будет складываться из энергии их основных состояний и энергии отдельных элементарных возбуждений:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \sum_{i=1}^N \Delta \varepsilon_i. \quad (3.4.2.2)$$

В результате элементарного возбуждения у каждого электрона увеличивается импульс, а стало быть и скорость движения в кристаллической решетке, т.е. элементарное возбуждение каким-то образом связано с изменением динамической характеристики движения частицы – импульса. Возбужденное состояние, возникающее в твердом теле, не остается локализованным, а в результате взаимодействия между частицами распространяется в виде волны. Возбуждения каждого из свободных электронов незначительны по величине. Они называются элементарными и наделяются свойствами частиц. Но так как возбуждения – это не реальные, а воображаемые частицы, то такие элементарные возбуждения называются квазичастицами. Они обладают квазиимпульсом  $\eta k$ , энергией  $\varepsilon = \eta \omega$  и спиновым квантовым числом  $s=1/2$ . Квазичастицы во многом подобны элементарным частицам, но они



никогда не могут возникать в вакууме. Дело в том, что для их возникновения обязательно требуется наличие вещества, состоящего из способных возбуждаться структурных элементов материи. В этом случае квазиэлектроны являются элементарными носителями движения. Квазичастицы (квазиэлектроны) также имеют массу, но для них понятие массы является условным: масса квазичастицы не обладает ни гравитационными, ни инерционными свойствами.

Система невзаимодействующих между собой квазиэлектронов образует ЭФГ, для которого справедлива функция распределения Ферми-Дирака:

$$f_{\Phi-D} = \left( e^{\frac{\varepsilon - \mu_0}{kT}} + 1 \right)^{-1}, \quad (3.4.2.3)$$

где  $\varepsilon$  – энергия квазиэлектрона,  $\mu_0$  – их электрохимический потенциал. Для дальнейшего объяснения физических свойств кристаллического твердого тела необходимо ввести в рассмотрение поверхность Ферми.

Поверхностью Ферми называется поверхность с постоянной полной энергией, равной энергии Ферми, построенная в пространстве квазиимпульсов, отделяющая область занятых электронных состояний от области состояний, в которой при  $T = 0$  К электронов нет. Большинство свойств кристаллического твердого тела определяют электроны, расположенные на поверхности Ферми и в узкой области пространства квазиимпульсов вблизи нее. Каждый металл характеризуется своей поверхностью Ферми, причем форма поверхности весьма разнообразная и, как правило, очень сложная. Но для ЭФГ поверхность Ферми сферическая, что сильно облегчает проведение конкретных расчетов.

Электроны проводимости твердого тела являются квазичастицами. Приставку "квази-" электроны проводимости получили потому, что законы их движения в твердом теле сильно отличаются от законов движения в вакууме. Движение электрона проводимости можно представить себе как движение в сопровождении облака других частиц, поскольку в процессе движения за электроном возникает область эффективного положительного заряда, также перемещающегося вместе с ним. Это приводит к изменению зависимости между энергией и импульсом электрона. У электрона проводимости структурная единица материи, электрон, совпадает со структурной единицей движения, квазиэлектроном. Ввиду сложного вида закона дисперсии  $\varepsilon = \varepsilon(\vec{p})$  для

наглядности квазиэлектроны удобно располагать над поверхностью Ферми в непосредственной близости от нее, тогда свободные уровни полной энергии будут располагаться в объеме, ограниченном поверхностью Ферми.

К возбужденным состояниям свободных электронов металла понятие квазиэлектрона имеет двойное применение. Иногда под словом "свободные электроны" подразумевают квазиэлектроны, тем самым подчеркивая, что электроны в процессе движения возбуждаются. При такой трактовке число квазиэлектронов всегда равно числу свободных электронов и не меняется с изменением температуры. Однако чаще квазиэлектронами называют элементарные возбуждения, которые характеризуются появлением электрона за пределами поверхности Ферми, а освободившееся от электронов уровни полной энергии наделяются свойствами частиц и называются дырками. В этом случае квазичастицы рождаются парами и в пространстве не совпадают между собой. Заметим, что под дырками понимают незаполненное электроном состояние с энергией  $\varepsilon < \varepsilon_F$ ,  $\varepsilon_F$  – энергия Ферми.

### 3.5. Распределение свободных электронов по энергиям

Свободный электрон в твердом теле представляет своеобразное сочетание двух понятий – структурной единицы материи и структурной единицы движения, причем структурная единица движения – элементарное возбуждение электрона, квазиэлектрон. Структурные единицы материи и движения у свободных электронов совпадают, образуя единое целое. Из этого, в частности, следует, что свободный электрон имеет заряд, энергию, квазиимпульс и массу. Но масса эта необычная, она не является носителем инерционных и гравитационных свойств, т.е. она не является ни динамической характеристикой движущейся частицы, ни материальной. Поэтому масса свободного электрона в твердом теле называется эффективной массой, ее физическое содержание мы раскроем в дальнейшем.

Для изучения электрических, магнитных, тепловых и других свойств твердого тела необходимо знать распределение электронов по энергиям. Установим вид распределения при постоянной эффективной массе свободного электрона ( $m^* = \text{const}$ ). Предположим, что свободные электроны не взаимодействуют между собой. Значит, в твердом теле существует ЭФГ. Подсчитаем число возможных состояний свободных электронов в пространстве импульсов.

Число ячеек в объеме 6-мерного фазового пространства координат и импульсов может быть найдено как частное от деления всего объема фазового пространства на минимальный объем ячейки фазового пространства. Среда изотропная, поэтому поверхность Ферми сферическая. Следовательно, любое направление движения свободного электрона является равновероятным. Кроме того, распределение свободных электронов в геометрическом пространстве равномерное. Тогда при выборе фазового пространства можно рассматривать весь объем.

Пусть свободный электрон имеет импульс в интервале от  $\vec{p}$  до  $\vec{p} + d\vec{p}$  (рис. 3.5.1). Распределение электронов по геометрическому объему  $V$  равномерно.

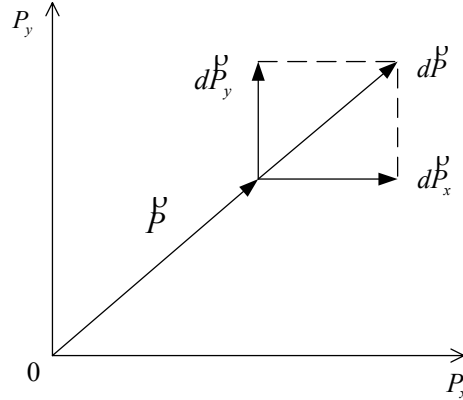


Рис. 3.5.1. Импульсное пространство

Тогда число ячеек в объеме фазового пространства координат-импульсов будет

$$dN_{\text{я}} = \frac{dp_x dp_y dp_z V}{h^3} = \frac{dp^3 \cdot V}{h^3}.$$

Число ячеек в единице объема геометрического пространства в выделенном объеме пространства импульсов  $dp^3 = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$  (рис. 3.5.2)

$$\frac{dN_{\text{я}}}{V} = \frac{dp^3}{h^3}.$$

Тогда число свободных электронов в единице объема геометрического пространства, импульсы которых находятся в интервале от  $\vec{p}$  до  $\vec{p} + d\vec{p}$ , с учетом принципа Паули будет

$$dn = \frac{2d\Gamma_{\text{я}}}{V} f_{\text{Ф-Д}} = 2f_{\text{Ф-Д}} \frac{dp}{h^3},$$

где  $f_{\text{Ф-Д}}$  – вероятность заполнения ячейки свободным электроном, функция Ферми-Дирака.

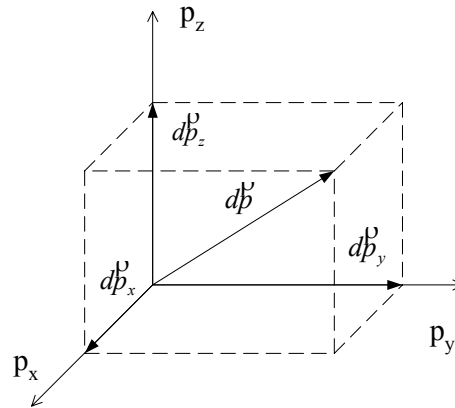


Рис. 3.5.2. Объем в импульсном пространстве

Полученное выражение для концентрации свободных электронов справедливо лишь для заданного направления импульсов. Однако в отсутствие внешних электрических и магнитных полей движение свободных электронов в кристаллической решетке твердого тела хаотично и в любом направлении равновероятно. Таких элементарных объемов в разных направлениях пространства импульсов можно построить бесчисленное множество. Совокупность таких элементарных объемов на одном и том же расстоянии пространства импульсов образует шаровой слой толщиной  $dp$  (рис. 3.5.3).

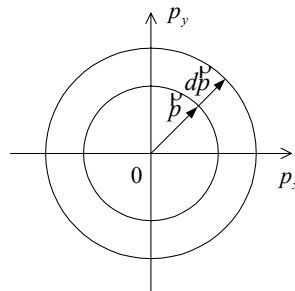


Рис. 3.5.3. Шаровой слой

Объем такого шарового слоя  $dV_p = 4\pi p^2 dp$ , а концентрация ячеек в пределах выделенного шарового слоя пространства импульсов

$$dN_{\text{я}} = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3}.$$

Тогда концентрация свободных электронов в шаровом слое пространства импульсов

$$dn = 2f_{\Phi-D} dN_{\text{я}} = \frac{8\pi p^2 dp}{h^3} f_{\Phi-D}. \quad (3.5.1)$$

Перейдем теперь от пространства импульсов к пространству энергий и найдем концентрацию свободных электронов в интервале энергий от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + d\varepsilon$ . Свободные электроны находятся в электрическом поле кристаллической решетки и потому обладают потенциальной энергией. Кинетическая энергия свободного электрона

$$K = \varepsilon - U = \frac{p^2}{2m^*}$$

или

$$p^2 = 2m^*(\varepsilon - U), \quad (3.5.2)$$

где  $U$  – потенциальная энергия свободного электрона в твердом теле,  $m^*$  – эффективная масса электрона.

Перенесем начало отсчета энергии на дно потенциальной ямы, положив

$$K = \varepsilon > 0.$$

Тогда, как следует из (3.5.2),

$$p^2 = 2m^*\varepsilon, \\ p^2 dp = 2^{\frac{1}{2}} (m^*)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon. \quad (3.5.3)$$

Отсюда после подстановки найденных значений в (3.5.1) имеем:

$$dn = \frac{4\pi (2m^*)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{h^3 \left( 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \right)}. \quad (3.5.4)$$

Следует обратить внимание, что в показатель степени уравнения (3.5.4) входит не  $\mu_0$ , а  $\mu$ . Это связано с тем, что теперь начало отсчета энергии находится на дне потенциальной ямы. Тогда концентрация

свободных электронов в интервале энергий от 0 до  $\infty$  может быть определена после вычисления интеграла

$$n = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{(2m^*)^2 \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)}. \quad (3.5.5)$$

Верхний предел  $\varepsilon = \infty$  выбран из тех соображений, что при  $\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \gg 1$  величина  $\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \gg 1$ , и поэтому без заметной ошибки можно положить  $\varepsilon_{\max} = \infty$ . Если принять, что  $m^* = \text{const}$ , то интеграл (3.5.5) является табличным, и тогда концентрация свободных электронов зависит от температуры, эффективной массы и химического потенциала:

$$n = \frac{8\pi(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{3h^3} \mu^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right). \quad (3.5.6)$$

Пусть  $\frac{kT}{\mu} \ll 1$ . Как станет ясно из дальнейшего, для металлов это условие всегда выполняется. Уравнение (3.5.6) запишем для  $T=0$  К, при этом

$$n = \frac{8\pi(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{3h^3} \cdot \mu_0^{\frac{3}{2}}, \quad \mu_0 = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.5.7)$$

где  $\mu_0$  – химический потенциал при  $T = 0$  К. В качестве примера вычислим химический потенциал Cu. У меди  $n = 8,4 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ,  $m^* = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ . После подстановки значений  $n$  и  $m^*$  в (3.5.7) и последующих вычислений получаем  $\mu_0 = 6,98 \text{ эВ}$ , что хорошо соответствует экспериментальному значению.

Из (3.5.7) находим

$$\frac{8\pi(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{3h^3} = n \mu_0^{-\frac{3}{2}}. \quad (3.5.8)$$

После подстановки (3.5.8) в (3.5.6) получаем

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (3.5.9)$$

Так как второе слагаемое  $\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 \ll 1$ , то после разложения в степенной ряд с большой точностью получаем:

$$\mu = \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu} \right)^2 \right). \quad (3.5.10)$$

Оценим, насколько  $\mu$  отличается от  $\mu_0$ , при  $\mu_0 = 6,98$  эВ и различных температурах. Результаты таких вычислений приведены в таблице.

$T, \text{ К}$	120	600	1200	2400
$kT, \text{ эВ}$	0,01	0,05	0,10	0,20
$\mu, \text{ эВ}$	6,97999	6,97970	6,97880	6,97528

Из результатов вычислений по формуле (3.5.10) следует, что с большой точностью  $\mu = \mu_0$ . Поэтому с целью простоты дальнейших расчетов можно записать:

$$\mu = \mu_0 \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right). \quad (3.5.11)$$

Итак, из приведенной таблицы следует, что изменение химического, а стало быть и электрохимического потенциала настолько незначительно, что ими можно пренебречь.

Распределение концентраций свободных электронов по энергиям получим из (3.5.4):

$$\frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{4\pi(2m^*)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}}{h^3 \left( 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) \right)}. \quad (3.5.12)$$

Графики этой функции приведены на рис. 3.5.4. Заметим, указанное распределение справедливо лишь для ЭФГ только для изотропного твердого тела. Из рис. 3.5.4 следует, что распределение уровней полной энергии свободных электронов в потенциальной яме неравномерно. Наибольшее число занятых уровней находится вблизи энергии Ферми, а вдали от нее число занятых уровней полной энергии резко убывает.

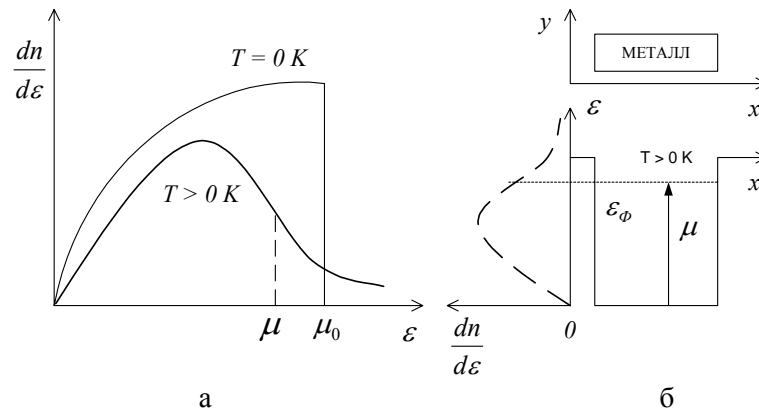


Рис. 3.5.4. Распределение электронов по энергиям

### 3.6. Явление сверхпроводимости

Явление сверхпроводимости впервые было обнаружено в 1911 г. голландским физиком Каммерлинг-Оннесом при исследовании зависимости электрического сопротивления ртути от температуры. В результате проведенных опытов им было установлено, что при температуре  $T = 4,2\text{ K}$  электрическое сопротивление ртути уменьшается практически до нуля. В 1913 г. за исследования физических свойств веществ при низких температурах, а также за разработку способа получения жидкого гелия ему была присуждена Нобелевская премия по физике. Однако разумного физического объяснения этому явлению ни ему, ни другим ученым того времени получить не удалось. Причина возникших трудностей состояла в том, что сверхпроводимость – сугубо квантовое явление, возникающее в результате Бозе-конденсации пар электронов проводимости. Лишь после того, когда это установили, удалось объяснить это явление. В 1957 г. Бардиным, Купером и Шриффером (БКШ) был разработан первоначальный вариант микроскопической теории сверхпроводимости.

Сверхпроводимость довольно распространенное в природе явление: оно наблюдается у чистых металлов, металлических сплавов и соединений, у некоторых полупроводников.

Перечислим важнейшие свойства сверхпроводников.



1. Отсутствие электрического сопротивления протекающему постоянному току при температуре ниже критической  $T_k$ .

2. Выталкивание внешнего магнитного поля из объема сверхпроводника (эффект Мейснера). На рис. 3.6.1а изображено сечение проводника, помещенного во внешнее магнитное поле  $\vec{B}$  при температуре  $T > T_k$ . Видно, что векторные линии индукции магнитного поля  $\vec{B}$  пронизывают сечение проводника. Однако, если температура вещества будет ниже  $T_k$ , то вещество переходит в сверхпроводящее состояние, при этом внешнее магнитное поле уже не проникает в сверхпроводник, происходит выталкивание магнитного поля из сверхпроводника (рис. 3.6.1б).

Значит, при  $T < T_k$  в объеме сверхпроводника магнитное поле отсутствует, а так как  $\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H}$ ,  $\chi_m$  – магнитная восприимчивость вещества, то  $\chi_m = -1$ ,  $\mu = \mu_0(1 + \chi_m) = 0$ . Следовательно, при таких условиях сверхпроводник ведет себя как идеальный диамагнетик.

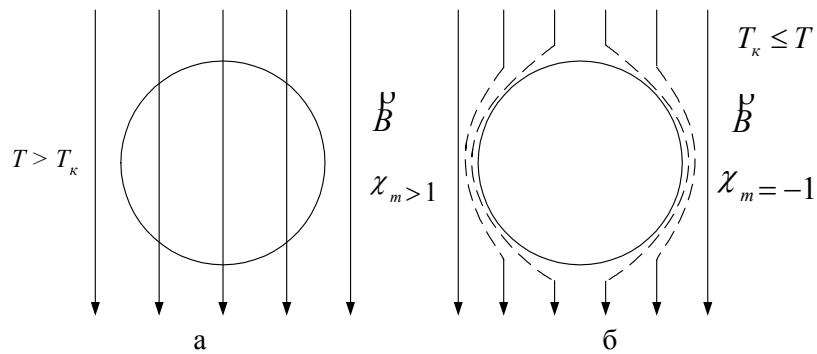


Рис. 3.6.1. Эффект Мессбауэра

3. Существование предельного значения индукции внешнего магнитного поля  $B_K$  и предельного значения плотности тока сверхпроводимости  $j_K$ , при превышении которых сверхпроводимость в веществе исчезает. Согласно теории БКШ, между электронами проводимости действуют не только кулоновские силы отталкивания; при определенных условиях между некоторыми из них возникает сила притяжения. Физическая причина возникновения силы притяжения следующая. Свободный электрон,двигающийся в кристаллической решетке, притягивает к себе положительно заряженные ионы, тем самым несколько сближая их между собой. В результате такого уплотнения в расположе-

нии ионов в пространстве возникает избыточный положительный заряд, коррелированный с движущимся электроном. К такому положительному заряду притягивается другой электрон проводимости. Так, благодаря поляризации положительных зарядов, между электронами возникает сила притяжения. Этот процесс в какой-то мере подобен процессу обменного взаимодействия, благодаря которому возникает ковалентная связь между атомами. Оценки показывают, что сила притяжения между электронами превышает силу отталкивания между ними. В результате в объеме ЭФГ возникает множество связанных в отдельные пары электронов, эти пары называются куперовскими парами (к. п.). У электронов к. п. векторы собственных моментов импульсов антипараллельны, поэтому полный момент импульса к. п. всегда равен нулю, спиновое квантовое число одной к. п.  $s = 0$ . Итак, каждая к. п. является бозоном, для них запрет Паули не выполняется, в частности, в одном и том же состоянии может находиться множество к. п.

Оценим расстояние между соседними к. п. Пусть первоначально температура металла  $T = 0$  К. В металле электрическое поле отсутствует, и электрический ток не протекает. В этом случае все состояния ниже уровня Ферми оказываются заполненными электронами (см. раздел 3.5), а все состояния с энергией выше уровня Ферми будут полностью свободными. Если вещество изотропное, то поверхность Ферми (см. раздел 3.5) в пространстве импульсов будет иметь сферическую форму с радиусом сферы  $p_F$ .

Пусть теперь температура металла выше 0 К, но меньше  $T_k$ . Тогда некоторые электроны, первоначально находившиеся вблизи поверхности Ферми, перейдут на более высокие свободные уровни энергии, расположенные в непосредственной близости к поверхности Ферми. В результате вблизи поверхности Ферми возникает тонкий слой энергетических состояний, частично заполненный электронами. Толщина этого слоя находится в интервале импульсов от  $p_{01} = p_F - \Delta p/2$  до  $p_{02} = p_F + \Delta p/2$ , а интервал энергий электронов в пределах этого слоя при температуре, близкой к  $T_k$ , будет

$$\Delta \varepsilon \approx k T_k \ll \langle \varepsilon \rangle,$$

где  $\langle \varepsilon \rangle$  – средняя кинетическая энергия валентного электрона металла. Пусть два электрона проводимости участвуют в образовании к. п. В отсутствие тока импульсы электронов к. п. равны по величине и противоположны по направлению. Интервал энергий электронов в пределах сферического слоя вблизи поверхности Ферми отличается от энергии Ферми  $\varepsilon_F$  на величину  $kT_k$ :

$$kT_k \approx \frac{p^2}{2m} - \frac{p_\Phi^2}{2m} \approx \frac{p_\Phi + p_\Phi}{2m} \Delta p, \quad (3.6.1)$$

где  $p = p_\Phi + \Delta p \approx p$ ,  $\Delta p$  – толщина сферического слоя в пространстве импульсов вблизи поверхности Ферми,  $\Delta p \ll p_\Phi$ . Из (3.6.1) имеем

$$kT_k = \frac{p_\Phi}{m} \Delta p. \quad (3.6.2)$$

Оценим величину области, в которой локализованы электроны к. п., для чего воспользуемся соотношением неопределенности и соотношением (3.6.2):

$$\Delta x \approx \frac{\eta}{\Delta p} = \frac{\eta p_\Phi}{m k T_k} \quad (3.6.3)$$

Вычисление по формуле (3.6.3) проведем для  $T=5$  К и  $p_\Phi = 1,2 \cdot 10^{-24} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}}$ . В результате получаем, что область локализации к. п. равна порядка  $10^{-7}$  м, а среднее расстояние между электронами проводимости в ЭФГ порядка  $10^{-10}$  м. Следовательно, между электронами в к. п. может находиться значительное число электронов проводимости, хотя и не каждый из них может участвовать в образовании к. п.

При разрыве к. п. возникают два электрона проводимости в состояниях, отделенных друг от друга энергетическим интервалом, причем в нем отсутствуют квантовые состояния (уровни полных энергий). Если теперь  $T < T_k$ , то образовавшиеся из к. п. электроны из-за недостаточной энергии не могут преодолеть возникший потенциальный барьер и перейти в возбужденное состояние на более высокий уровень полной энергии. В результате такие освобожденные электроны вновь вступают в куперовское взаимодействие с другими электронами ЭФГ и создают новые к. п. Ясно, что такой процесс не может привести к возникновению новых состояний в составе Бозе-газа, Бозе-газ по-прежнему ведет себя как единое целое.

Если же  $T > T_k$ , то электроны, образовавшиеся при разрыве куперовской связи, обладают энергией, достаточной для преодоления энергетической щели, Бозе-газ постепенно исчезает. Пусть первоначально при  $T = T_k$  электрическое поле отсутствует, поэтому импульс к. п. равен нулю. Затем создадим в образце электрическое поле напряженностью  $\vec{E}$ . Тогда в этом поле каждый электрон к. п. получит один и тот же дополнительный импульс  $\Delta \vec{p}$ , а полные импульсы электронов к.п. будут  $\vec{p}_1 = \vec{p}_{11} + \Delta \vec{p}$ ,  $\vec{p}_2 = \vec{p}_{12} - \Delta \vec{p}$ . Следовательно, к. п. по-

лучит общий дополнительный импульс  $2\Delta p$ . В результате Бозе-газ начнет перемещаться с определенной скоростью, величина которой определяется величиной импульса

$$2\Delta p = 2mv, \quad v = \frac{\Delta p}{m}.$$

В результате в образце возникает электрический ток  $I$  плотностью  $j$ :

$$j = 2env, \quad (3.5.4)$$

где  $n$  – концентрация,  $v$  – дрейфовая скорость к. п.

Возникший ток сверхпроводимости в проводнике создает электрическое поле самоиндукции  $\vec{E}_c$ , постепенно ослабляющее в проводнике поле  $\vec{E}$ , и в стационарном случае результирующее электрическое поле исчезает, после чего к. п. в проводнике перемещаются с постоянной скоростью  $v$ , создавая при этом ток сверхпроводимости, который, в свою очередь, создает вне сверхпроводника постоянное магнитное поле. В результате совместного действия поля  $\vec{E}$  и электрического поля самоиндукции  $\vec{E}_c$ , ток сверхпроводимости протекает только в тонком слое (10–100 нм) вблизи поверхности сверхпроводника.

К. п. относятся к бозонам, принцип Паули к ним не применим. Поэтому число Бозе-частиц, находящихся в одном состоянии, не ограничено. При сверхнизких температурах бозоны скапливаются в основном состоянии, из которого их довольно трудно перевести в возбужденное состояние. Система Бозе-частиц, или что то же самое, система к. п., обладая устойчивостью к возможности отрыва электрона, под первоначальным действием электрического поля  $\vec{E}$ , а затем и в его отсутствие может перемещаться, не встречая сопротивления в сверхпроводнике. Это означает, что ток сверхпроводимости протекает в отсутствие электрического сопротивления. При критической плотности тока  $j_k \approx 10^{12}$  А/м<sup>2</sup> в таком проводнике может протекать ток порядка 100 А.

Попытаемся понять физическую причину отсутствия электрического сопротивления, используя метод аналогии. Газ, состоящий из к. п., представляет собой бозонный газ; особенностью такого газа является то, что частицы, входящие в его состав, т. е. отдельные к. п., не взаимодействуют между собой и движутся в металле с постоянной скоростью, т. е. движутся в веществе без трения.

В обычном Бозе-газе существует статистическое распределение частиц по энергиям. Что же касается к. п., то все они находятся в од-

ном и том же квантовом состоянии и описываются одной волновой функцией, в которой от числа частиц зависит только ее амплитуда. Поэтому скорость к. п. постоянна. Нечто подобное имеет место и в оптике. Нам известно, что кванты электромагнитной волны, фотоны, являются бозонами. Излучение электромагнитных волн с корпускулярной точки зрения представляет собой поток фотонного газа, обладающего свойствами Бозе-газа. В веществе фотоны движутся с постоянной скоростью. При столкновении с атомами они испытывают либо упругое рассеяние, либо поглощаются. Таким образом, фотонный газ (Бозе-газ) состоит из движущихся с постоянной скоростью частиц. Нечто подобное происходит и с Бозе-газом, состоящим из к. п.

Как видим, материя едина в своих различных проявлениях.

В дальнейшем при изучении сверхпроводящего состояния различных веществ было установлено, что в природе существуют сверхпроводники 1-го и 2-го рода. Теория сверхпроводников 1-го рода была создана в основном работами Дж. Бардина, Л. Купера и Дж. Шриффера, она применима к большинству чистых металлов, ее основы были изложены выше. Теория сверхпроводников 2-го рода была разработана советскими физиками А.А. Абрикосовым и Л. П. Горьковым в 1957–1959 гг.

К сверхпроводникам 2-го рода относится большинство сплавов, а также многие чистые металлы с примесями. В этих материалах возникающие во внешнем магнитном поле сверхпроводящие токи текут не только по поверхности, но и в толще проводника. Было установлено, что в сверхпроводнике 2-го рода существуют микроскопические цилиндрические области с протекающими в них вихревыми электрическими токами. В цилиндрических областях к. п. отсутствуют, следовательно, там отсутствует и сверхпроводимость. За пределами этих областей вещество обладает сверхпроводимостью.

Итак, хотя через сверхпроводник 2-го рода магнитное поле и проникает, он все же сохраняет сверхпроводящие свойства благодаря наличию у него сверхпроводящих промежутков. С ростом магнитного поля число цилиндрических областей увеличивается, сверхпроводящие промежутки между ними уменьшаются, сверхпроводящий электрический ток также уменьшается. В конечном итоге в больших магнитных полях сверхпроводимость исчезает.

В настоящее время получены сверхпроводники 2-го рода с критическим магнитным полем более 20 Тл, в то время как у сверхпроводников 1-го рода оно не превышает 0,1 Тл. Сверхпроводниковые сплавы благодаря высокому критическому значению индукции магнитного поля  $B_k$  нашли широкое применение при изготовлении обмоток соле-

ноидов, предназначенных для получения сверхсильных магнитных полей.

После того как ученые установили физическую причину сверхпроводимости, во многих странах мира начались интенсивные исследования с целью создания высокотемпературных сверхпроводников. К настоящему времени работы ведутся в основном со сверхпроводниками 2-го рода. Так, в 1999 г. в литературе появилась публикация о синтезе под высоким давлением сверхпроводника Ва-Са-Сu-О с критической температурой 126 К. Как оказалось, если этот сверхпроводник поместить на воздух при атмосферном давлении, то переход в сверхпроводящую фазу происходит при  $T_k = 90$  К. Результаты этой и других работ, в которых критическая температура оказалась равной 70 К, показывают, что сверхпроводимость может быть достигнута уже при температуре жидкого азота, что делает практическое использование сверхпроводников более простым и дешевым.

В табл. 3.1 и 3.2 приводятся некоторые характеристики чистых металлов и соединений в сверхпроводящем состоянии.

Элемент	$T_k$ , К	$B_k$ , Тл	$\xi_0$ , нм	$\lambda$ , нм
<i>Al</i>	1,18	0,01	1500	35
<i>Nb</i>	9,3	0,20	38	39
<i>Pb</i>	7,2	0,08	70	50

Таблица 3.1. Характеристики чистых металлов в сверхпроводящем состоянии:  $\xi_0$  – размер к. п.;  $\lambda$  – глубина проникновения внешнего магнитного поля в образец

Соединение	$T_k$ , К
<i>Nb<sub>3</sub>Ge</i>	6,9 (в плёнке 23,2)
<i>V<sub>3</sub>Ga</i>	14,6–16,8
<i>V<sub>3</sub>Si</i>	17,1
<i>Ta<sub>3</sub>Vp</i>	17,0

Таблица 3.2. Характеристики соединений в сверхпроводящем состоянии